



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II  
FACOLTÁ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA  
PRODUZIONE

DOTTORATO DI RICERCA IN  
INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE  
XXI CICLO

**PRODUZIONE DI CERAMICI AVANZATI CON TECNOLOGIE  
NON CONVENZIONALI**

RELATORI  
PROF. CARMINE COLELLA  
ING. BARBARA LIGUORI

CANDIDATO  
ING. SANDRO ANACLERIO

COORDINATORE  
PROF. DOMENICO ACIERNO

# INDICE

<b>CAPITOLO 1 – I MATERIALI CERAMICI</b>	<b>1</b>
1.1 I materiali ceramici tradizionali	1
1.2 Materiali ceramici avanzati	2
1.3 Le proprietà dei materiali ceramici	4
1.4 L'impiego dei materiali ceramici avanzati	5
1.5 Le materie prime: i silicati	8
1.5.1 I fillosilicati e i tectosilicati	10
1.5.2 Le zeoliti	12
1.5.3 Proprietà ed applicazioni delle zeoliti	15
Riferimenti bibliografici	22
<b>CAPITOLO 2 – LE ZEOLITI COME SCAMBIATORI CATIONICI</b>	<b>24</b>
2.1 Introduzione	24
2.2 Le zeoliti e la detergenza	24
2.3 Le zeoliti in agronomia, orticoltura ed acquacoltura	26
2.4 Le zeoliti come supplemento nella dieta animale	27
2.5 Le zeoliti nella rimozione di inquinanti da acque di scarico	28
2.5.1 Le tecniche di scambio ionico	29
2.5.2 La rimozione di $\text{NH}_4^+$	31
2.5.3 La rimozione di metalli pesanti	33
2.5.4 La rimozione di radionuclidi	36
Riferimenti bibliografici	39

<b>CAPITOLO 3 – LA CELSIANA MONOCLINA</b>	<b>43</b>
3.1 La celsiana	43
3.1.1 I sistemi $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BAS) e $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (SAS)	43
3.2 I minerali riferibili alla celsiana	45
3.2.1 La celsiana naturale	46
3.2.2 Le proprietà della celsiana minerale	46
3.2.3 La slawsonite	48
3.2.4 Le proprietà del minerale slawsonite	48
3.3 Il polimorfismo e le principali proprietà dei sistemi BAS e SAS	50
3.4 Proprietà tecnologiche ed applicazioni della celsiana BAS-SAS	53
Riferimenti bibliografici	58
<b>CAPITOLO 4 – SINTESI DELLA CELSIANA</b>	<b>59</b>
4.1 Tecniche tradizionali di sintesi	
4.1.1 Sintesi per riscaldamento o fusione di ossidi	59
4.1.2 Sintesi con metodi idrotermali	61
4.2 Problemi riscontrati nella sintesi e nuove tecniche	61
4.3 Sintesi da precursori zeolitici	66
4.3.1 La celsiana da un precursore zeolitico di tipo A	70
4.3.2 I vantaggi della zeolite A	72
4.4 La celsiana di stronzio	74
4.5 Scopo della tesi	75
Riferimenti bibliografici	77
<b>CAPITOLO 5 – LA SINTERIZZAZIONE</b>	<b>81</b>
5.1 La preparazione delle polveri ceramiche	81
5.1.1 Produzione per reazione allo stato solido	81

5.1.2	Produzione tramite decomposizione termica	82
5.1.3	Produzione di polveri in fase vapore	82
5.1.4	Metodi in soluzione	83
5.2	La formatura	85
5.2.1	Formatura tramite pressatura di polveri	85
5.2.2	Formatura del materiale plastico	87
5.2.3	Formatura per colaggio e deposizione	89
5.3	La sinterizzazione	90
5.3.1	La sinterizzazione viscosa	91
5.3.2	La sinterizzazione con fase liquida	92
5.3.3	Sinterizzazione allo stato solido	99
5.3.4	Il caso particolare dei ceramici	107
	Riferimenti bibliografici	113
	<b>CAPITOLO 6 – MATERIALI E METODI</b>	<b>116</b>
6.1	Materiali utilizzati	116
6.2	Preparazione dei campioni	118
6.2.1	Preparazione del campione Sr-A	119
6.2.2	Preparazione dei campioni (Ba, Sr)-A	120
6.3	Trattamenti termici dei campioni pre-scambiati	125
6.4	Caratterizzazione dei precursori zeolitici	125
6.5	Preparazione dei manufatti ceramici	126
6.6	Caratterizzazione fisico-meccanica dei compatti	131
	Riferimenti bibliografici	133
	<b>CAPITOLO 7 – RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>134</b>
7.1	Caratterizzazione del campione Sr-A	134
7.2	Miscela solide $BaAl_2Si_2O_8$ - $SrAl_2Si_2O_8$	145
7.3	Densità e porosità dei manufatti ceramici	154

7.4 Discussione dei risultati	163
7.4.1 I precursori	163
7.4.2 Sinterizzazione dei manufatti ceramici	166
Riferimenti bibliografici	168
CONCLUSIONI	171

# CAPITOLO I

## *I materiali ceramici*

### *1.1 I materiali ceramici tradizionali*

I ceramici sono fra i materiali più antichi utilizzati dall'uomo in virtù del fatto che le materie prime necessarie alla loro produzione sono di semplice reperibilità (argilla e acqua), la formatura non richiede particolari tecnologie (si possono perfino usare le mani) ed il consolidamento per cottura non necessita di forni particolarmente elaborati (possono bastare anche temperature di 400-500 °C).

Il probabile avvio dell'utilizzo d'argilla lavorata e indurita tramite processi termici (il termine **ceramica** deriva dal greco “**keramos**”, terra bruciata) può essere ricondotto al 10.000 a.C. (i manufatti ritrovati e datati precedentemente a tale periodo avevano quasi certamente un carattere puramente ornamentale e non ancora funzionale). Attualmente, con la denominazione generale di materiali ceramici si indica una moltitudine di prodotti, anche molto distanti dalla accezione originale del termine, ottenuti per cottura (sinterizzazione) di composti inorganici e prevalentemente non metallici. Possono presentare tutti i tipi di legami, da quello ionico puro fino al legame interamente covalente, in dipendenza della differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti. In certi casi, è possibile ritrovare anche legami metallici o di Van der Waals.

Le composizioni chimiche dei materiali ceramici variano notevolmente: si passa da composti semplici a miscele costituite da molte fasi complesse legate tra di loro. Come per la maggior parte dei materiali di utilizzo industriale, la microstruttura finale e quindi le caratteristiche strutturali e funzionali che ne derivano possono essere fortemente influenzate dal particolare processo tecnologico adottato.

I materiali ceramici sono usualmente divisi in due gruppi: materiali tradizionali e materiali ceramici avanzati.

Il manuale AIMAT (*Manuale A.I.M.A.T, 1996*) definisce i ceramici tradizionali come “prodotti ottenuti da materie prime inorganiche non metalliche, formati generalmente a freddo e consolidati mediante cottura”. Tipicamente, sono costituiti da tre componenti: argilla, quarzo e feldspato

I settori dell’industria ceramica tradizionale sono diretti alla fabbricazione di:

- prodotti strutturali da argilla (mattoni, grondaie, condotti per fognature, tegole, piastrelle);
- porcellane (stoviglie, piastrelle, sanitari, porcellana elettrica, protesi dentarie);
- refrattari (mattoni, prodotti monolitici e prodotti colabili nell’industria dell’acciaio, dei metalli non ferrosi, del vetro, del cemento, della conversione energetica, della trasformazione del petrolio);
- vetri (vetro piano, contenitori, bottiglie, vetro soffiato e stampato, fibre di vetro, fibre ottiche);
- abrasivi (naturali–granati, diamanti... e sintetici–allumina, carburo di silicio);
- cementi (costruzione di edifici, strade, ponti, dighe...).

## *1.2 Materiali ceramici avanzati*

I ceramici avanzati sono definiti, sempre dal manuale AIMAT (*Manuale A.I.M.A.T, 1996*), come “prodotti inorganici non metallici, policristallini, provvisti di rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali”. Per prestazioni “strutturali” s’intende la capacità di questi materiali di resistere alle sollecitazioni meccaniche e all’usura in condizioni di temperatura e pressione molto elevate; vengono invece considerate “funzionali” le eventuali proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche, che si possono presentare in particolari condizioni di temperatura, pressione e composizione dell’ambiente circostante.

Per i materiali ceramici esiste una stretta relazione tra processo e proprietà finali. In altre parole il processo determina la microstruttura, le cui caratteristiche determinano le proprietà finali del materiale. La microstruttura di un prodotto è

quindi funzione del tipo di impiego proposto. Le principali classi dei ceramici avanzati sono:

- Ossidi monocomponente
  - Allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
  - Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ )
  - Titania ( $\text{TiO}_2$ )
  - Ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ )
- Ossidi misti
  - Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
  - Spinello ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Carburi
  - Carburo di silicio ( $\text{SiC}$ )
  - Carburo di boro ( $\text{B}_4\text{C}$ )
  - Carburo di titanio ( $\text{TiC}$ )
- Nitruri
  - Nitruro di boro ( $\text{BN}$ )
  - Nitruro di alluminio ( $\text{AlN}$ )
- Elementi
  - Carbonio ( $\text{C}$ )
  - Boro ( $\text{B}$ )

La tecnologia dei ceramici avanzati è riconosciuta come “*enabling technology*” e tende alla definizione di materiali altamente ingegnerizzati destinati a sostituire i materiali tradizionali (specialmente i metalli) in quelle applicazioni in cui il componente è soggetto ad elevate temperature, ad elevata usura, ad elevati fenomeni di corrosione, etc.

I requisiti microstrutturali più importanti sono:

- tipo, quantità, distribuzione delle fasi cristalline o vetrose;
- caratteristiche delle fasi a bordo grano;
- distribuzione, dimensione, stechiometria dei grani;
- quantità, distribuzione, dimensioni di porosità e difetti.

Le prestazioni dei materiali in specifiche applicazioni dipendono:

- da fattori intrinseci come composizione chimica, caratteristiche microstrutturali, densità, stato difettivo;
- dalle interazioni che intervengono ad alta temperatura tra l'ambiente e il materiale (ossidazione, corrosione, usura);
- dalle caratteristiche superficiali, che sono legate al processo di produzione e alle lavorazioni (meccaniche, ultrasoniche, laser, etc.) necessarie a garantire finiture e tolleranze richieste dalle applicazioni in componenti complessi.

### *1.3 Le proprietà dei materiali ceramici*

Le caratteristiche principali dei materiali ceramici possono essere così riassunte:

- carattere refrattario (temperature di fusione molto alte);
- elevata durezza;
- alta resistività elettrica;
- bassissima conducibilità termica;
- buona resistenza chimica e all'usura;
- buona resistenza meccanica;
- bassi costi delle materie prime e di fabbricazione (soltanto per alcuni ceramici).

A queste caratteristiche molti ceramici strutturali uniscono anche un peso specifico ridotto (generalmente compreso tra 2,5 e 3,5 g/cm<sup>3</sup>). Si possono inoltre conferire loro proprietà specifiche come il ferromagnetismo e la semiconduttività. Queste proprietà ne hanno determinato, nei secoli, un vastissimo campo d'impiego, limitato, però, dalla eccessiva fragilità e dalla bassissima resistenza a trazione. L'esigenza di superare tali limiti "storici", unita ad esigenze sempre più specifiche in campo tecnologico, hanno da tempo orientato la ricerca verso processi in grado di conferire ai materiali ceramici combinazioni particolari di proprietà chimiche, fisiche e termomeccaniche, proprietà che spesso appaiono in antitesi fra loro se considerate in un unico materiale.

In tal senso le soluzioni che oggi sembrano più promettenti sono:

- compositi a matrice ceramica (CMC), in cui le seconde fasi sono ceramiche o metalliche;
- ceramici multistrato e a gradiente funzionale (FGM), ossia aventi proprietà variabili attraverso lo spessore del materiale;
- nanoceramici, sia monofasici che compositi, a struttura nanometrica, in cui la seconda fase è dispersa sotto forma di particelle.

#### *1.4 L'impiego dei materiali ceramici avanzati*

Attualmente i materiali ceramici strutturali trovano applicazione, oltre che in elettronica, telecomunicazioni ed ottica, in vari campi della progettazione meccanica quali:

1. scambiatori di calore;
2. motori termici volumetrici;
3. turbine a gas;
4. cuscinetti a rotolamento;
5. formatura dei metalli;
6. rivestimenti;
7. biomeccanica;
8. applicazioni militari.

Nel campo degli scambiatori di calore, mancando organi in movimento, viene sfruttata essenzialmente la capacità di tali materiali di resistere alle elevate temperature e le capacità di isolamento termico (bassa conducibilità termica). Nei motori termici volumetrici e nelle turbine a gas, invece, oltre alle menzionate peculiarità, che permettono l'innalzamento delle temperature di esercizio e/o la riduzione o l'eliminazione dei sistemi di raffreddamento, assumono un ruolo centrale le caratteristiche di buona stabilità dimensionale per l'adozione di tolleranze costruttive più spinte, e il basso valore del peso specifico che si traduce nella riduzione dei momenti di inerzia e quindi delle sollecitazioni meccaniche, nonché dei tempi di risposta degli organi in movimento (rotore nelle turbine a gas e nei turbocompressori per l'autotrazione). Nel campo dei cuscinetti a rotolamento, i ceramici strutturali sono essenziali per l'elevata resistenza all'usura

e alla fatica, con possibilità di incrementare le velocità raggiungibili, la resistenza alla corrosione e di ridurre il calore sviluppato. Con i ceramici si costruiscono cuscinetti capaci di lavorare in assenza di lubrificazione per periodi limitati, ma sufficienti ad assicurare assenza di fermata della macchina in presenza di avarie nel sistema di lubrificazione etc. Tale requisito è particolarmente apprezzato nel campo navale e ancora di più in quello aeronautico e militare. Nella formatura dei metalli, i ceramici sono apprezzati per l'elevata durezza, per la stabilità chimica e l'elevata resistenza all'usura, proprietà che ne fanno degli ottimi strumenti in molti processi di interesse tecnologico (utensili da tornio o per trafilatura a caldo). I vantaggi risiedono nell'aumento della produttività e nella riduzione dei costi grazie alle elevate velocità di lavorazione possibili e alla maggiore durata media degli utensili. Nel campo dei rivestimenti i ceramici trovano largo impiego in tutti quei casi (sabbiatori, pompe marine, etc.), in cui la resistenza all'usura è la principale caratteristica richiesta al materiale. Si riesce così ad allungare di almeno un ordine di grandezza (da pochi mesi ad alcuni anni) la durata delle parti di interesse. Nella biomeccanica l'uso dei ceramici strutturali è legato particolarmente alla realizzazione di protesi ossee e dentarie (le ossa e i denti sono costituiti in parte da ceramici naturali), le quali richiedono al materiale adeguate caratteristiche meccaniche, assenza di tossicità e biocompatibilità. Le applicazioni militari sono innumerevoli grazie alle caratteristiche di leggerezza e resistenza, che è possibile conferire ai ceramici avanzati, particolarmente in forma composita, intervenendo sulla composizione chimica e sul processo produttivo (rivestimento esterno di missili particolarmente sollecitati dalla pioggia durante i voli ad alta velocità, scudi protettivi per elicotteri e navi, etc.).

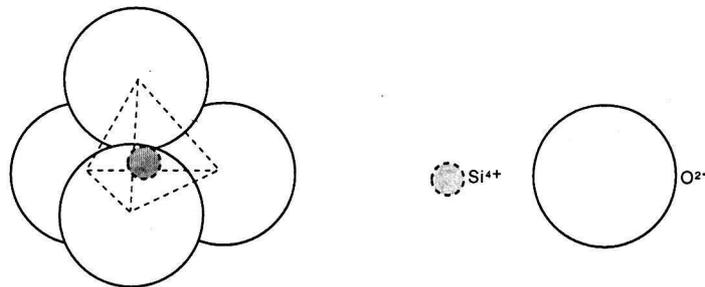
La tabella 1.1 fornisce una panoramica sull'utilizzo di alcuni ceramici avanzati, in relazione alle proprietà funzionali e strutturali espresse (*Brook, 1991*).

**Tabella 1.1** Principali ceramici avanzati e campi di applicazione

<i>Funzioni</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Applicazioni</i>	<i>Materiali</i>
<b>Meccaniche</b>	Caratteristiche di attrito Lubrificazione solida Resistenza all' abrasione Resistenza meccanica Durezza e resistenza allo scorrimento viscoso	Lubrificanti solidi Abrasivi e utensili Anelli di tenuta Parti di macchine di alta precisione e lunga durata	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C, TiC TiN, TiB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> CWC, ZrB <sub>2</sub> SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ZrO <sub>2</sub>
<b>Termiche</b>	Stabilità dimensionale Resistenza agli sbalzi termici Isolamento Conduktività Refrattarietà	Rivestimenti per forni Elettrodi per alta temperatura Barriere termiche Pozzi di calore per elettronica	SiC, TiC, TiB <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BeO, MgO, ZrO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Nucleari</b>	Resistenza alle radiazioni Refrattarietà e resistenza mecc. alle alte temperature	Combustibili nucleari Rivestimenti e materiali per schermatura	UO <sub>2</sub> , UC, US, ThS, SiC, B <sub>4</sub> C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO
<b>Ottiche</b>	Trasparenza Trasmissione Polarizzazione Trasparenza	Lenti ottiche per HT Lampade a vapore di Na, Hg Fibre ottiche, diodi Fonti per radar laser	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO SiO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdS, ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO <sub>2</sub>
<b>Elettriche, Magnetiche</b>	Isolanti e conduttori Semiconduttori Dielettrici piezoelettrici Magnet-elettrodi MHD Superconduttori	Resistenze-capacitori Sensori e trasduttori Ricevitori antenne e memorie calcolatori	Ferriti Perovskiti SnO, ZnO SiO <sub>2</sub> , BeO, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Chimiche, Biologiche</b>	Adsorbimento e catalisi Membrane e filtri Biocompatibilità Inerzia chimica	Catalizzatori filtri Endo protes, supporti Sensori per gas e termici Reattori inerti	Zeoliti, MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> , Apatite

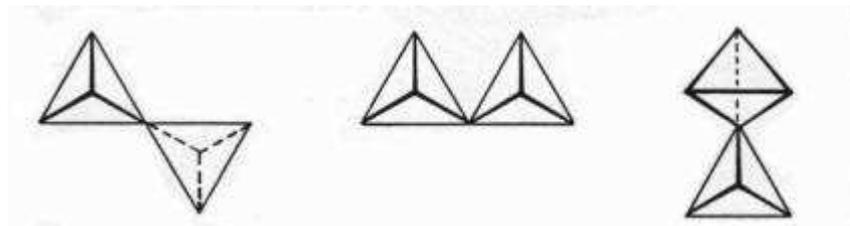
### *1.5 Le materie prime: I silicati*

I silicati costituiscono oltre il 90% della crosta terrestre e presentano genesi magmatica, metamorfica e sedimentaria. Vengono classificati in base a criteri strutturali ed in particolare sulle modalità di concatenamento dell'unità costitutiva di base, l'aggregato anionico  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , a geometria tetraedrica (Fig.1.1), con il silicio al centro di un tetraedro ai cui vertici si trovano i 4 atomi di ossigeno.



**Figura 1.1** La struttura di  $[\text{SiO}_4]^{4-}$

I tetraedri possono esistere isolati oppure legarsi mediante i vertici ad altri tetraedri in gruppi discreti o ad estensione indefinita (Fig. 1.2).



**Figura 1.2** Esempi di combinazione tra tetraedri

Nei silicati con struttura complessa vi è la possibilità di ampie sostituzioni isomorfe (ad esempio lo ione  $\text{Al}^{3+}$  può sostituire lo ione  $\text{Si}^{4+}$ ), quindi è preferibile descriverli dal punto di vista strutturale piuttosto che con composizioni chimiche che spesso non hanno riscontro reale. Dal momento che il legame Si-O è interpretabile sia come ionico con forte covalenza che come covalente con forte

ionicità, l'anione  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  può formare strutture a carattere sostanzialmente ionico, nelle quali le quattro cariche negative vengono saturate da altrettanti cationi metallici. Attraverso processi di condensazione, in cui formalmente coppie di unità tetraedriche si uniscono, mettendo a comune atomi di ossigeno, l'unità strutturale tetraedrica può però dar luogo ad altre unità strutturali, sia ossianioniche che polianioniche. Via via che cresce il numero di unità  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , coinvolte nella costituzione dell'ossianione o del polianione, cresce nella singola unità tetraedrica il numero di atomi di ossigeno che fanno ponte fra due tetraedri. Tale numero, detto *grado di interconnessione*, può assumere valori compresi tra 0 e 4.

In accordo con la classificazione *Machatschki-Bragg* i silicati vengono suddivisi nei seguenti gruppi :

*Gruppi discreti (0D)*

- Nesosilicati (in greco “silicati ad isole”): contengono tetraedri  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  isolati;
- Sorosilicati (in greco “silicati a gruppi”): contengono unità dimeriche  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  ;
- Ciclosilicati: presentano strutture ad anelli  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ .

*Gruppo con sviluppo indefinito in una dimensione (1D):*

- Inosilicati (in greco “silicati a fibre”): silicati a catene infinite  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ .

*Gruppo con sviluppo bidimensionale indefinito (2D)*

- Fillosilicati (in greco “silicati a fogli”): silicati a strati- argille e miche;

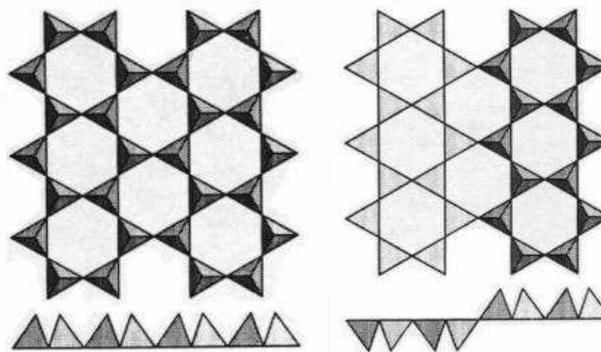
*Gruppo con sviluppo tridimensionale (3D):*

- Tectosilicati. (in greco “silicati ad impalcatura”): silicati a reticolo tridimensionali (feldspati, feldspatoidi e zeoliti).

I componenti principali dei materiali ceramici tradizionali appartengono a questa categoria, in particolare al gruppo dei fillosilicati e tectosilicati, che analizzeremo qui di seguito in dettaglio.

### 1.5.1 I fillosilicati e tectosilicati

Si definiscono *fillosilicati* quei silicati in cui i tetraedri  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  si uniscono a formare un'unità strutturale planare, costituita da maglie esagonali. Nei fillosilicati il grado di interconnessione è 3, la formula minima è  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ , rapporto  $\text{O}/\text{Si} = 2,5$ . L'unità strutturale descritta, nota come “foglietto tetraedrico”, costituisce il polianione. La saturazione delle valenze residue degli ossigeni avviene attraverso condensazione con un'unità strutturale policationica, detta “foglietto ottaedrico”, in cui sono assemblati cationi  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ , che coordinano ottaedricamente anioni  $\text{O}^{2-}$  ovvero  $\text{OH}^-$ . I due foglietti si giustappongono, l'uno sull'altro, in modo che la carica totale sia nulla. Questa unità strutturale che non dispone di ulteriori valenze viene detta “strato”. Il solido è descrivibile come un insieme di strati paralleli, tenuti insieme da legami secondari (Van der Waals). I vertici terminali dei singoli tetraedri possono essere orientati con diverse sequenze, da una parte o dall'altra dello strato. Ne derivano diverse possibilità strutturali (Fig. 1.4)



**Figura 1.3** Foglietto tetraedrico

I silicati a strati sono molto comuni in natura. I più importanti sono i minerali della famiglia delle argille (prototipo: kaolinite), il talco e le miche (prototipo: muscovite).

Si dicono *tectosilicati*\* quei silicati in cui i tetraedri  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  si uniscono per i quattro vertici, a formare strutture tridimensionali (reticoli 3D).

I tectosilicati hanno il grado di interconnessione pari a 4, il rapporto  $\text{O/Si} = 2$  e la formula minima, unica possibile, visto che non vi sono più valenze da saturare, è  $\text{SiO}_2$  (silice). Dal punto di vista strutturale la silice non corrisponde ad un unico solido, essendo questo ossido caratterizzato dal fenomeno del polimorfismo.

A pressione atmosferica si annoverano quattro diverse strutture cristalline termodinamicamente stabili il  $\beta$ -quarzo, l' $\alpha$ -quarzo, l' $\alpha$ -tridimite e l' $\alpha$ -cristobalite, stabili nei seguenti intervalli di temperatura:

---

	573°C		870°C		1470°C		1710°C
$\beta$ -Quarzo	→	$\alpha$ -Quarzo	→	$\alpha$ -Tridimite	→	$\alpha$ -Cristobalite	

---

La trasformazione  $\beta$ -quarzo →  $\alpha$ -quarzo avviene per spostamento, mentre le trasformazioni tra  $\alpha$ -quarzo,  $\alpha$ -tridimite e  $\alpha$ -cristobalite hanno carattere “ricostruttivo” e per questo prevedono un riassetto completo della struttura cristallina (la disposizione dei tetraedri è assai diversa nelle tre strutture).

Contrariamente a quanto potrebbe apparire a prima vista, la classe dei tectosilicati risulta particolarmente ricca di solidi e di strutture a causa del fenomeno della vicarianza, in particolare della sostituzione isomorfa  $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ .

Il limite massimo di sostituzione è fissato dalla regola di Loewenstein, che afferma che in un tectosilicato il rapporto  $\text{Si/Al}$  non può essere inferiore ad 1, ovvero che non è ammesso che un atomo di ossigeno funga da ponte fra 2 tetraedri centrati nell'alluminio.

La formula generale dei tectosilicati è:



dove M rappresenta uno o più metalli di valenza z. Si noti come il rapporto  $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})$  sia pari a 2 e come gli equivalenti di M siano pari alle moli di Al.

Le maniere in cui i tetraedri  $\text{TO}_4$  (dove T è un sito tetraedrico, occupato da Si o Al) si assemblano nello spazio sono molteplici e danno origine ad un gran numero

---

\* Particolare attenzione viene rivolta ai tectosilicati, in quanto la celsiana (che è oggetto di questa tesi) appartiene a questo gruppo e più esattamente al sottogruppo dei feldspati

di solidi. Dal punto di vista strutturale e funzionale i tectosilicati sono divisi in tre sottoclassi: feldspati, feldspatoidi e zeoliti:

- (a) nei feldspati i tetraedri  $[\text{TO}_4]^{4-}$  si assemblano in maniera compatta, dando luogo a solidi anidri di densità maggiore di  $2,5 \text{ g/cm}^3$ ;
- (b) nei feldspatoidi il grado di compattezza è minore, tanto che negli spazi vuoti presenti in queste strutture possono essere ospitate molecole d'acqua e/o sali;
- (c) nelle zeoliti i tetraedri  $[\text{TO}_4]^{4-}$  si assemblano in maniera molto poco compatta, così da dare origine a strutture caratterizzate dalla presenza di canali e cavità di dimensioni molecolari, in cui trovano posto molecole d'acqua e cationi debolmente legati. Il limite di densità reticolare fra feldspati e zeoliti è fissato convenzionalmente a 21 tetraedri per  $1000 \text{ \AA}^3$ .

### 1.5.2 Le zeoliti \*

La derivazione greca zeolite, “ζεῖν” (bollire) e “λίθος” (pietra), allude al comportamento di questi solidi, che, sottoposti a riscaldamento, sembrano bollire per la veloce perdita dell'acqua che contengono.

Le zeoliti sono i materiali microporosi ad impalcatura tridimensionale tetraedrica più importanti per numero di specie e per interesse tecnologico.

Dal punto di vista chimico, le zeoliti sono degli allumino-silicati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi, appartenenti alla classe dei tectosilicati la cui formula minima è del tipo:



dove *Me* rappresenta un catione metallico estraneo alla struttura ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ecc.) di valenza *z*, *n* e *q* sono numeri, generalmente non interi, variabili nell'ambito delle varie zeoliti e spesso nell'ambito del singolo termine. Il valore minimo del rapporto *n/m* è 1 ( $\text{Si/Al} \geq 1$ ), come previsto dalla regola di Loewenstein. Al contrario, non esiste limite superiore. Infatti in tali strutture, mentre non si riscontra mai che l'alluminio sia l'elemento coordinante di due tetraedri contigui (il legame Al-O-Al non può sussistere nella struttura), tale

---

\* Un maggior approfondimento è dedicato alle zeoliti, che, opportunamente pre-scambiate costituiscono i precursori per la sintesi di celsiana refrattaria, oggetto di questa tesi.

evenienza può verificarsi per il silicio senza alcuna limitazione (solo le sequenze Al-O-Si e Si-O-Si sono possibili nella struttura). Il valore di  $z$  per ogni singolo termine è funzione, oltre che della natura della zeolite, anche della temperatura e della pressione parziale del vapore d'acqua nell'ambiente.

Le strutture zeolitiche sono descrivibili come insiemi di tetraedri, che costituiscono le unità primarie, al cui centro sono presenti gli atomi di silicio o di alluminio e ai cui vertici sono situati atomi di ossigeno che fanno da ponte tra le diverse unità. La presenza nelle zeoliti dell'alluminio è, come già detto, dovuta alla proprietà delle strutture dei tectosilicati di rendere possibile la sostituzione dello ione coordinante il tetraedro, senza che si alterino le caratteristiche di omogeneità del reticolo cristallino. Introducendo uno ione di valenza minore del silicio (es.  $Al^{3+}$ ), si vengono a determinare cariche negative reticolari, saturate attraverso l'introduzione di cationi metallici in posizioni strutturali non appartenenti all'impalcatura tetraedrica. Tali cationi "extra-reticolari" possono essere allontanati e scambiati con altri in maniera reversibile, senza alterare la stabilità della struttura.

Le specie ioniche capaci di sostituirsi vicendevolmente in una struttura sono dette vicarianti ed il fenomeno prende il nome di "vicarianza" o "sostituzione isomorfa". Il fenomeno della vicarianza è fondamentale e, nel caso delle zeoliti, riguarda la sostituzione silicio-alluminio. L'eccesso di carica negativa viene bilanciata dall'introduzione di cationi metallici in posizione interstiziale, allo scopo di garantire l'elettroneutralità.

La sostituzione isomorfa  $Si \rightarrow Al$  può essere più o meno ampia e determina una differenziazione tra i vari possibili tipi di zeoliti e quindi tra le loro applicazioni. Ma è essa stessa anche un fattore discriminante nell'ambito di uno stesso tipo: infatti la maggior parte delle zeoliti può presentare rapporti Si/Al variabili entro estesi intervalli. In base a tale parametro, le zeoliti vengono di solito distinte in due classi :

1. zeoliti con basso o medio rapporto Si/Al ( $Si/Al \leq 5$ , naturali e sintetiche)
2. zeoliti con alto rapporto Si/Al ( $Si/Al > 5$ , tranne rare eccezioni, solo sintetiche).

La disposizione spaziale dei tetraedri genera una rete di cavità e di canali interconnessi, normalmente occupati da molecole d'acqua e dai cationi extraretecolari.

A parte la sostituzione  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ , esistono o sono possibili altre sostituzioni isomorfe nei tectosilicati (Barrer, 1982). Alcune, specialmente in natura, hanno rilevanza molto scarsa, che non va oltre il puro interesse scientifico, altre possono essere invece indotte tramite sintesi per particolari interessi applicativi. Un'analisi dettagliata delle strutture note ha permesso di evidenziare che le impalcature zeolitiche possono essere descritte a partire da unità strutturali più complesse, (Baerlocher et al, 2001), dette secondarie e definite S.B.U. (Secondary Building Units).

In natura sono state identificate circa 60 specie di minerali zeolitici, con rapporto  $\text{Si}/\text{Al}$  compreso, a parte rare eccezioni, tra 1 e 5, mentre le specie sintetiche risultano essere più di 200, con contenuto di Si molto variabile fino a termini completamente silicici ( $\text{Si}/\text{Al} \rightarrow \infty$ ).

Il silicio può essere sostituito completamente da alluminio e fosforo nel rapporto 1:1, dando origine ad una serie di composti di formula  $\text{AlPO}_4$ , che sono ancora considerate zeoliti, pur non contenendo affatto silicio. Infatti l'*International Mineralogical Association* (IMA) ha di recente dato una definizione più ampia del termine "zeolite", includendo anche composti in cui Al e/o Si possono essere assenti:

“Un minerale zeolitico è una sostanza cristallina la cui struttura è caratterizzata da un'impalcatura di tetraedri interconnessi, costituiti da quattro atomi di ossigeno che circondano un catione. L'impalcatura comprende cavità e canali, usualmente occupati da molecole d'acqua e da cationi extraretecolari, che sono normalmente scambiabili. I canali sono sufficientemente larghi da consentire il passaggio di specie ospiti. Nelle fasi idrate la disidratazione si registra a temperature di solito inferiori a 400 °C ed è in larga parte reversibile. Il reticolo può essere interrotto da gruppi (OH, F) che occupano apici dei tetraedri non condivisi con tetraedri adiacenti”.

Nelle zeoliti siliciche, aumentando il rapporto  $\text{Si}/\text{Al}$  fino alla completa assenza di alluminio nell'impalcatura reticolare, si ha una progressiva riduzione della carica del reticolo con conseguente drastica riduzione della capacità della zeolite di

ospitare cationi extrareticolari. La capacità di scambio cationico viene così progressivamente annullata.

### *1.5.3 Proprietà ed applicazioni delle zeoliti*

La disposizione spaziale dei tetraedri genera una rete di cavità e di canali uniformi, intercomunicanti e di dimensioni comprese tra 3 e 10 Å. Questo determina nelle zeoliti estese superfici specifiche ed ampi volumi interni. Quest'ultimi sono occupati in condizioni normali dall'acqua o, previa rimozione di questa per trattamento termico, da molecole, specialmente polari, di diametro critico non maggiore delle finestre di accesso.

Da tali caratteristiche si possono desumere alcune proprietà delle zeoliti, da cui discendono molte interessanti applicazioni.

#### Adsorbimento e setacciamento molecolare

Le zeoliti possono essere utilizzate come adsorbenti nei processi di separazione di miscele gassose e liquide sulla base del diametro critico dei costituenti. Si può procedere, ad esempio, alla separazione degli idrocarburi saturi lineari da quelli a catena ramificata o, data la spiccata selettività verso le molecole polari, è possibile separare gli idrocarburi saturi da quelli insaturi, meno polari. Un altro utilizzo delle zeoliti come adsorbenti è quello che prevede il loro uso nelle intercapedini dei vetri-camera delle finestre per evitare la formazione dell'acqua di condensa fra le due lastre di vetro.

#### Catalizzatori

Le estese superfici interne e la presenza su di esse di siti attivi determinano condizioni ideali per un utilizzo di questi composti come catalizzatori (Dyer, 1988). Infatti, è possibile la formazione di centri attivi, attraverso la sostituzione dei cationi dell'impalcatura con ioni  $H^+$ , che catalizzano reazioni tipo cracking, polimerizzazione e isomerizzazione. I materiali zeolitici vengono anche utilizzati come supporto di catalizzatori metallici nelle reazioni di ossidazione, idrogenazione e alchilazione. Il metallo può essere sia presente nel reticolo, quale sostituto dell'alluminio, sfruttandone l'attitudine alla vicarianza, o può essere introdotto nei canali della struttura attraverso scambio cationico. Un'altra

caratteristica di tutti i catalizzatori zeolitici è la "*shape selectivity*" (selettività di forma), cioè la capacità di selezionare i prodotti di reazione in base alla loro forma ed ingombro. In tal modo, le molecole che hanno dimensioni paragonabili alle dimensioni dei canali di accesso delle zeoliti possono entrare ed uscire, mentre quelle di dimensioni maggiori sono sfavorite e quindi non si formano.

### Scambio ionico

La prima classificazione nota sulle proprietà delle zeoliti riguardava proprio la loro capacità di scambio dei cationi ospiti dell'impalcatura anionica. Una volta poste a contatto con soluzioni elettrolitiche esse sono infatti in grado di scambiare, in maniera più o meno completa, gli ioni del proprio reticolo con quelli presenti nella fase acquosa. Tale proprietà è determinata dal fatto che i cationi, presenti nei canali e nelle cavità per bilanciare la carica negativa del reticolo derivante dalla presenza di alluminio in coordinazione tetraedrica, sono legati piuttosto debolmente all'impalcatura anionica della zeolite. I legami ionici esistenti fra quest'ultima ed i cationi risultano, infatti, fortemente indeboliti dall'azione dielettrica esercitata dalle molecole fortemente polari dell'acqua, e ciò rende possibile la sostituzione di tali cationi con altri presenti nella soluzione.

Se si considera una soluzione contenente il catione  $A^{z_A+}$ , ed una zeolite, nelle cui cavità è ospitato il catione  $B^{z_B+}$ , la reazione di scambio cationico può essere così schematizzata:



dove il catione A viene detto "catione entrante", mentre il catione B viene detto "catione uscente".

Il numero di milliequivalenti di cationi che possono essere scambiati per grammo di materiale zeolitico si definisce "*capacità di scambio cationico delle zeoliti*" (acronimo inglese: CEC). Tale grandezza è funzione del rapporto Si/Al, risultando massima quando tale rapporto assume valore unitario.

Una reazione di scambio ionico, come quella di cui sopra, è una reazione di equilibrio dei cationi A e B tra due fasi (soluzione acquosa e zeolite), equilibrio che dipende dalla temperatura e dalla concentrazione totale dei cationi in soluzione e nella zeolite stessa.

Riportando su un diagramma, a temperatura e concentrazione totale costante, le concentrazioni di equilibrio di uno dei due cationi, ad esempio A, per entrambe le fasi, si otterrà un diagramma che prende il nome di *isoterma di scambio ionico* relativa alla zeolite in esame. Tale curva offre un'immediata valutazione della selettività della zeolite per una catione o per l'altro.

Generalmente le concentrazioni dei cationi A e B all'equilibrio nelle due fasi vengono espresse come frazioni equivalenti così definite:

$$E_{A(s)} = \frac{z_A m_A}{z_A m_A + z_B m_B} \quad (1.2)$$

$$E_{B(s)} = \frac{z_B m_B}{z_A m_A + z_B m_B} \quad (1.3)$$

$$E_{A(z)} = \frac{\text{equivalenti del catione A nella zeolite}}{\text{equivalenti dei due cationi nella zeolite}} \quad (1.4)$$

$$E_{B(z)} = \frac{\text{equivalenti del catione B nella zeolite}}{\text{equivalenti dei due cationi nella zeolite}} \quad (1.5)$$

dove  $m_A$  e  $m_B$  sono le molalità di equilibrio in soluzione dei cationi A e B, rispettivamente. Inoltre valgono le seguenti relazioni:

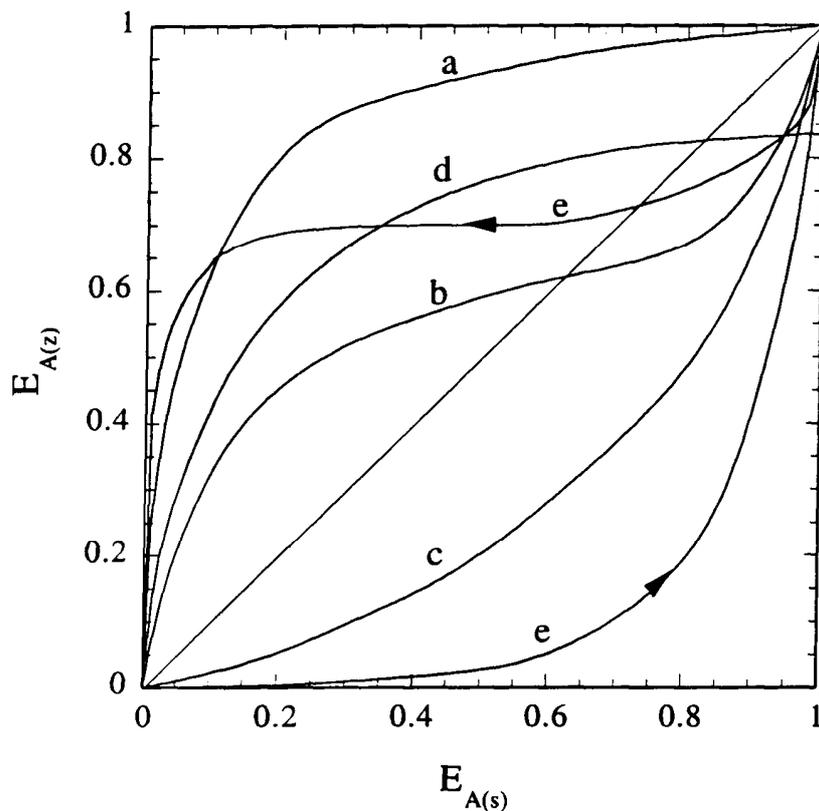
$$E_{A(s)} + E_{B(s)} = 1 \quad (1.6)$$

$$E_{A(z)} + E_{B(z)} = 1 \quad (1.7)$$

In figura 1.4 vengono riportati alcuni esempi di isoterme di scambio ionico.

Nel caso (a) il catione A presenta una concentrazione di equilibrio in fase zeolitica sempre maggiore di quella in soluzione (curva al di sopra della diagonale), cioè la zeolite preferisce il catione A rispetto a B: in tal caso si parla di selettività della zeolite per la specie A. L'isoterma (b) presenta un'inversione di selettività, cioè la zeolite risulta selettiva per quel catione, ma i suoi siti cationici presentano

differente affinità per questo. Invece nel caso (c) la zeolite non risulta essere selettiva per il catione B (curva al di sotto della diagonale). Nel caso (d) lo scambio non va a completamento sebbene il catione entrante sia inizialmente preferito e quindi non tutta la capacità di scambio viene utilizzata. Infine la curva (e) riproduce il caso in cui sopraggiungono fenomeni di isteresi dovuti alla formazione di due fasi zeolitiche che recano concentrazioni diverse di A e B. Infine la curva di tipo (a) potrebbe anche indicare che nella zeolite è presente un sito cationico di un sol tipo, ma tale casistica è assai rara ed è evidenziata da una completa assenza di inflessioni nella curva, cioè la stessa può essere approssimata ad una iperbole. La presenza di inflessioni nella isoterma indica invece che nella zeolite sono presenti diversi tipi di siti cationici.



**Figura 1.4** Esempi di isoterme di scambio (da Breck, 1974)

In precedenza è stato utilizzato il termine *selettività* per indicare la preferenza della zeolite per un catione rispetto ad un altro. Essa è chiaramente collegata con l'equilibrio della reazione (1.1) e può essere quantitativamente espressa con un fattore di separazione  $\alpha_B^A$  :

$$\alpha_B^A = \frac{E_{A(z)} E_{B(s)}}{E_{B(z)} E_{A(s)}} \quad (1.8)$$

Nel caso di  $\alpha_B^A > 1$  la zeolite è selettiva per A, con  $\alpha_B^A < 1$  è selettiva per B, mentre nel caso di  $\alpha_B^A = 1$  non ha alcuna preferenza particolare.

La selettività di una zeolite per uno ione rispetto ad un altro dipende da:

- dimensioni e carica degli ioni (densità di carica degli ioni);
- concentrazione totale e concentrazioni relative degli ioni in soluzione;
- caratteristiche strutturali della zeolite (tipo e densità di carica dell'impalcatura);
- energia di interazione ione-zeolite;
- energia di interazione ione-soluzione (energia di idratazione).

La densità di carica dell'impalcatura, detta *densità di carica reticolare*, indicata generalmente con  $\delta$ , dipende dal grado di sostituzione del Si con l'Al e quindi dal rapporto Si/Al che in una zeolite può assumere valori molto diversi.

La selettività può variare anche nell'ambito di un singolo termine zeolitico, come, ad esempio, succede nel caso di heulandite e clinoptilolite, che, pur avendo nomi distinti, si riferiscono allo stesso tipo strutturale, ma con rapporti Si/Al abbastanza diversi (Colella, 1996).

Essa viene, infatti, definita come (O'Connor e Townsend, 1985):

$$\delta = \frac{N_{Al} e^-}{V_{u.c.}} \quad (1.9)$$

dove  $N_{Al}$  rappresenta il numero di tetraedri centrati sull'alluminio nella cella elementare,  $e^-$  è la carica dell'elettrone ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Coulomb),  $V_{u.c.}$  è il volume

della cella elementare.

La densità di carica  $\delta$  può essere considerata come una misura della forza del campo anionico prodotto dalle cariche negative della struttura reticolare. Un campo anionico debole, determinato da strutture con alti rapporti Si/Al, è caratterizzato da una bassa densità di carica reticolare. Viceversa, un campo anionico forte, determinato da strutture con bassi rapporti Si/Al, è caratterizzato da un'alta densità di carica reticolare.

Eisenman nel 1962 formulò una teoria sulla selettività degli scambiatori cationici inorganici, successivamente ripresa da Sherry (1969) ed adattata al caso delle zeoliti. In essa vengono prese in considerazione le interazioni dei vari ioni con la soluzione e con la zeolite. Per una reazione di scambio uni-univalente



la variazione di energia libera  $\Delta G^\circ$  può considerarsi composta da due termini:

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_z^A - \Delta G_z^B) - (\Delta G_s^A - \Delta G_s^B) \quad (1.11)$$

Il primo termine al secondo membro in tale espressione rappresenta la differenza tra l'energia libera dei cationi  $A^+$  e  $B^+$  nella zeolite, mentre il secondo rappresenta la differenza tra l'energia libera di idratazione di  $A^+$  e  $B^+$  in soluzione.

Nel caso in cui la zeolite esibisce un campo anionico forte, il primo termine risulta preponderante e sono preferiti i cationi con raggio ionico minore. Viceversa, se il campo anionico risulta debole sarà il secondo termine a predominare e quindi la zeolite sarà selettiva per i cationi con raggio ionico maggiore, debolmente idratati. In tabella 1.2 viene riportata una schematizzazione della teoria di Eisenman-Sherry. Lo studio della selettività di più coppie cationiche, in relazione a ciascun termine zeolitico, consente di determinare le *sequenze di selettività* (Sherman, 1978), che riportano i cationi presi in esame in ordine di crescente affinità per la zeolite considerata. Tali sequenze risultano molto utili nel predire il comportamento di una zeolite in applicazioni pratiche.

Le zeoliti, in quanto scambiatori cationici, presentano rispetto alle tradizionali resine organiche vantaggi e svantaggi. Tra i primi possiamo includere l'esistenza di possibili e favorevoli sequenze di selettività, che consentono la rimozione di particolari cationi (Colella e Pansini, 1988; Pansini e Colella, 1989; Pansini e Colella, 1991; Colella et al., 1994), la maggior stabilità termica ed il costo più basso, specialmente se si prendono in considerazione termini presenti abbondantemente in natura. Gli svantaggi risiedono, invece, nella minore capacità di scambio cationico e nella ridotta cinetica di scambio.

**Tabella 1.2** Schematizzazione della teoria di Eisenman-Sherry

<b>Zeoliti con alto rapporto Si/Al</b>	<b>Zeoliti con basso rapporto Si/Al</b>
Campo anionico debole Bassa densità di carica	Campo anionico forte Alta densità di carica
<b>Reazioni di scambio uni-univalente</b>	
In una serie omologa (metalli alcalini) sono preferiti quelli con bassa densità di carica (Cs più del Li) in quanto, in tal caso l'interazione catione-soluzione prevale su quella catione-reticolo.	In una serie omologa (metalli alcalini) sono preferiti quelli con alta densità di carica (Li più del Cs) in quanto, in tal caso l'interazione catione-reticolo prevale su quella catione-soluzione.
<b>Reazioni di scambio di-divalente</b>	
Per i cationi bivalenti (metalli alcalino-terrosi) le zeoliti si comportano tutte allo stesso modo cioè come scambiatori aventi campo anionico debole, per cui viene sempre preferito il catione con la più bassa densità di carica	
<b>Reazioni di scambio uni-divalente</b>	
Vengono preferiti i cationi monovalente	Vengono preferiti i cationi divalenti

Alle zeoliti utilizzate come scambiatori cationici è dedicato il prossimo capitolo.

## Riferimenti bibliografici

A.I.M.A.T. (1996), Manuale dei materiali per l'ingegneria – McGraw-Hill;

Baerlocher, C., Meier W., Olson D. (2001), Atlas of Zeolite Framework Types, *Elsevier Amsterdam 2001*;

Barrer, H. M. (1982), *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London;

Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York;

Brook R.J. (ed.), *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1991;

Colella, C., Pansini, M. (1988) Lead Removal from Wastewater Using Chabazite Tuff. In W. H. Flank & T. E. Whyte Eds., *Perspectives in Molecular Sieve Science*, ACS Symp. Series 368, Washington, 1988, p. 500;

Colella, C. (1996) Ion exchange equilibria in zeolite minerals: *Mineral. Deposita* **31**, p. 554;

Dyer, A. (1988), An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, *J. Wiley & Sons, Chichester 1988, pp. 149*;

Eisenman, G. (1962) Cation selective glass electrodes and their mode of operation: *Biophys. J.* **2**, p. 259;

O'Connor, J.F. e Townsend, R.P. (1985) Exchange of lead (II) ions in synthetic faujasite zeolites: the effect of framework change: *Zeolites* **5**, p. 158;

Pansini, M., Colella, C. (1989) Progetto di Colonna di Scambio Ionico per l'Abbattimento di Ammonio da Reflui dell'Industria Conciaria. In *"Nuove Frontiere per le Tecnologie Chimiche e la Tutela dell'Ambiente"*, ERVET, Bologna, 1989, p. 219;

Pansini, M., Colella, C. (1991) Optimization of the process of Cr<sup>3+</sup> removal from wastewaters by direct addition of natural zeolites. *Atti I Convegno Nazionale di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti*. Ed. C. Colella, L'Aquila 1991, p.131;

Pansini, M., Colella, C. ed altri (1994) Use of Lead-exchanged Zeolite Tuff Wastes as Pozzolanic Material: *Materials Engineering*, 1994, 5, p. 289;

Sherman, J.D. (1978) Ion exchange separations with molecular sieve zeolite: *AIChE Symposium Series 74* (179), 98-116;

Sherry, H.S. (1969) The ion-exchange properties of zeolites. In *Ion Exchange*, J.A. Marinsky (ed.), Marcel Dekker, N.Y., Vol. 2, p. 89.

## CAPITOLO II

### *Le zeoliti come scambiatori cationici*

#### *2.1 Introduzione*

Il lavoro di ricerca svolto durante il corso di dottorato si basa, come detto, sull'utilizzo delle zeoliti come precursori per la produzione di materiali ceramici avanzati, sfruttando la proprietà dello scambio ionico, illustrata in maniera approfondita nel precedente capitolo.

Per tale motivo, di seguito verranno illustrati gli impieghi delle zeoliti come scambiatori cationici, le quali, come vedremo, trovano molto spazio in campo ambientale, dal trattamento delle acque reflue di origine industriale e municipale, all'agricoltura, la zootecnia ecc. Ciò in virtù dell'elevata selettività nei confronti dei cationi inquinanti più comuni e dell'elevata cinetica di rimozione, che consente di ridurre i tempi di trattamento e, conseguentemente, i costi, anche in virtù della facile reperibilità delle zeoliti stesse.

I settori in cui questi materiali sono principalmente utilizzati come scambiatori sono riportati in tabella 2.1: essi verranno trattati nel corso del capitolo.

#### *2.2 Le zeoliti e la detergenza*

Le zeoliti hanno, da circa vent'anni, sostituito, nella composizione dei detersivi i polifosfati (essenzialmente il tripolifosfato di sodio) ritenuti responsabili di un elevato degrado ambientale, ed in particolare del fenomeno che va sotto il nome di *eutrofizzazione*. Tale fenomeno produce una crescita abnorme di alghe in ambienti lacustri e marini, che provocano una riduzione del ricambio di ossigeno nell'acqua e la conseguente morte della fauna marina.

**Tabella 2.1** Applicazioni delle zeoliti come scambiatori cationici

<b>Settore</b>	<b>Processo</b>	<b>Vantaggi</b>
Detergenza	Rimozione della durezza	Selettività, Innocui per ambiente
Acque di scarico municipali e industriali, Acquacoltura	Rimozione ammonio	Selettività anche in presenza di elevate quantità di interferenti
Agricoltura	Correzione e fertilizzazione	Lento rilascio nel terreno di nutrienti
Zootecnia	Integrazione dieta animale	Controllo del tasso di ammonio
Acque di scarico di centrali nucleari	Rimozione di radionuclidi e stoccaggio (cesio e stronzio)	Selettività e stabilità nei confronti di radiazioni
Acque di scarico Industriali	Rimozione, recupero e stoccaggio di metalli tossici	Elevata selettività anche con interferenti

La funzione dei polifosfati era quella di migliorare l'efficacia del detersivo rimuovendo i cationi  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  dall'acqua di lavaggio, per prevenirne la precipitazione ad opera dei tensioattivi, e quindi l'usura delle parti meccaniche delle lavatrici.

L'uso delle zeoliti fu suggerito negli anni '70, dopo che numerosi studi ne avevano dimostrato sia la validità nel raddolcire l'acqua in fase di lavaggio, sia la non tossicità per la salute dell'uomo e per l'ambiente in generale.

Inizialmente furono sperimentate gran parte delle zeoliti disponibili, naturali e sintetiche, ma tra tutte, la zeolite sintetica *Linde A* si dimostrò la migliore, coniugando efficacia ed economicità (Dyer, 1988).

La zeolite A, sintetizzata in forma sodica ed immessa nella formulazione dei detersivi in concentrazioni del 25-30%, rivela un'elevata selettività nella rimozione del  $\text{Ca}^{2+}$ , accoppiata ad una notevole cinetica di scambio, cedendo all'acqua gli ioni  $\text{Na}^+$  presenti nella sua struttura. Prestazioni peggiori si riscontrano, invece, nella rimozione del catione  $\text{Mg}^{2+}$ , per il quale mostra una

bassa selettività ed una cinetica poco favorevole. Efficace per il magnesio risulta, invece, la zeolite *Linde X* in forma sodica, e per questo la composizione di molti detersivi prevede una miscela di Na-A ed Na-X. Alla fine del ciclo di lavaggio la *Linde A* viene scaricata nell'ambiente circostante verso il quale è completamente inerte, a differenza dei polifosfati.

### 2.3 *Le zeoliti in agronomia, orticoltura ed acquacoltura*

Le particolari proprietà chimico-fisiche delle zeoliti, sono alla base delle applicazioni in agronomia ed orticoltura. L'uso delle zeoliti in agricoltura non è recentissimo. In alcune aree del Giappone è tradizione secolare utilizzare zeoliti naturali, quali clinoptilolite e mordenite, per il controllo del pH del suolo. Gran parte di tali applicazioni derivano dall'abilità della zeolite di fungere da *agente a lento-rilascio* nel suolo e di migliorare la ritenzione dei composti azotati e dei nutrienti in generale. Ovviamente lo scambio ionico ha un ruolo importante in questo fenomeno: l'aggiunta di zeolite al suolo si traduce in un incremento della capacità di scambio nei confronti dei nutrienti, e in definitiva un miglioramento della fertilità del terreno. Infatti le zeoliti, principalmente quelle ricche di  $K^+$ , una volta aggiunte al terreno, rilasciano il potassio lentamente e man mano che le piante lo richiedono. Si hanno in questo modo diversi vantaggi, tra i quali la sostituzione dei fertilizzanti tradizionali, che, in alcuni casi, risultano inquinanti per le falde acquifere sotterranee, nonché sempre più costosi dei materiali zeolitici. Si evita, inoltre, proprio per effetto del lento rilascio, il raggiungimento sul suolo di livelli di concentrazione eccessiva dei fertilizzanti, che può favorire l'inquinamento delle falde sottostanti.

In molti paesi, dove ampie aree semi-desertiche sono confinanti con depositi di zeoliti naturali, si pensa di utilizzare queste ultime per ridare fertilità al terreno. E' il caso, ad esempio, dell'Argentina, in cui le estese zone aride della Patagonia, potrebbero ritornare all'agricoltura, mediante l'utilizzazione di zeoliti naturali presenti nelle regioni del Chubut, San Juan e La Rioja.

Negli ultimi anni ha destato grande interesse una particolare applicazione delle zeoliti nella preparazione di suoli artificiali per colture, denominate *zeoponiche*, termine usato per descrivere la coltivazione di piante in un suolo sintetico

composto da zeolite e vermiculite (Parham, 1984), in cui i nutrienti vengono forniti alle piante con una dieta bilanciata e senza l'uso di fertilizzanti (Allen et al., 1995).

Per ciò che concerne l'acquacoltura, le zeoliti sono state utilizzate con buoni risultati per rimuovere l'ammonio che i pesci producono con la loro attività fisiologica. Questi però non possono sopravvivere in ambienti ricchi di ammonio, e di qui la necessità di trattare queste acque in modo da ridurre la presenza del catione.

In alcuni impianti pilota, presenti negli Stati Uniti, la depurazione viene eseguita con uno scambio in colonna in modo tale che il ciclo di funzionamento del vivaio non subisca eventuali rallentamenti. La colonna, in genere di tufo clinoptilolitico, scambia i suoi cationi con lo ione ammonio, rigenerando così l'acqua senza che questa debba essere cambiata in continuazione, e quindi anche con dei vantaggi economici.

#### *2.4 Le zeoliti come supplemento nella dieta animale*

Numerosi studi condotti in vari paesi su suini, ovini e pollame, hanno dimostrato i benefici fisiologici delle zeoliti, naturali e sintetiche, sugli animali. Con l'aggiunta del 5-6 % di zeolite alla dieta viene registrato un incremento di peso ed una diminuzione dell'incidenza di malattie ed affezioni varie. In particolare è stato mostrato che: la clinoptilolite riduce la tossicità dell'ammonio nei suini, ovini e topi; protegge gli ovini dalla tossicità dell'urea; riduce l'accumulo di Pb nei suini; protegge gli ovini dalla deficienza di Fe indotta dal Cd. La mordenite, invece, si è dimostrata capace di ridurre l'accumulo di Cs radioattivo nei ruminanti (Pond, 1993).

Gli effetti fisiologici delle zeoliti naturali sono in relazione con la loro alta capacità di scambio e l'elevata selettività mostrata per le specie quali  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  ed altri cationi che possono essere accumulati nei tessuti animali (Pond, 1993). L'unica zeolite sintetica studiata è stata la Na-A, i cui effetti sembrano derivare dalla sua instabilità ai valori di pH nel condotto intestinale e dal conseguente rilascio di Al che interviene in modo attivo nel processo digestivo (Pond, 1993).

## 2.5 Le zeoliti nella rimozione di inquinanti da acque di scarico

Negli ultimi decenni, col crescere della coscienza ecologica e con l'inasprimento dei limiti di legge, per quanto attiene le concentrazioni degli inquinanti nelle acque di scarico, molte delle tecniche di depurazione convenzionali sono risultate non più adatte. Da qui la necessità di studiare e mettere a punto processi specifici più efficaci.

Tra questi nuovi processi, lo scambio cationico con zeoliti per l'abbattimento di cationi inquinanti presenti nelle acque ha assunto negli ultimi anni un ruolo di rilievo (*Pansini, 1996*).

I primi tentativi di depurazione di acque con materiali zeolitici risalgono al secolo scorso (*Breck, 1974*), ma solo negli anni '50 sono iniziati gli studi sulle proprietà di scambio cationico delle zeoliti (*Colella, 1996*) che hanno poi condotto ad alcune applicazioni pratiche di tali minerali nel campo della tutela ambientale.

A differenza delle resine organiche, che hanno una struttura parzialmente amorfa, le zeoliti presentano una struttura cristallina ben definita con un reticolo anionico che genera particolari campi elettrici. Diversi sono i cationi che possono interagire con la struttura anionica, e questo spiega perché le zeoliti dimostrano differenti affinità per essi. Da ciò derivano le sequenze di selettività, di cui si è già parlato nei capitoli precedenti, caratteristica comune delle zeoliti ma non delle resine organiche. In alcuni casi, inoltre, la rimozione di cationi inquinanti da reflui con materiali zeolitici può essere più efficace in presenza di cationi interferenti.

Le attuali o potenziali applicazioni delle zeoliti come scambiatori cationici nel campo della depurazione delle acque riguardano essenzialmente:

- rimozione di  $\text{NH}_4^+$  da acque di scarico urbane ed industriali;
- rimozione di metalli pesanti da acque di scarico industriali;
- rimozione di radionuclidi da acque di scarico di centrali nucleari.

In questo capitolo, dopo una presentazione delle diverse tecniche di scambio cationico adottate a livello industriale, verranno illustrate brevemente alcune delle principali applicazioni di zeoliti nei suddetti settori.

### 2.5.1. Le tecniche di scambio cationico

I processi di scambio cationico sono generalmente condotti in condizioni dinamiche e prevedono due diverse soluzioni impiantistiche:

- eluizione di un letto di materiale zeolitico in colonna;
- aggiunta diretta di materiale zeolitico in reattori batch.

*Scambio cationico in colonna* – Lo scambio cationico in colonna prevede l'eluizione di letti fissi di materiale zeolitico granulare con acqua contenente i cationi da rimuovere. La dimensione dei grani e la densità d'impacchettamento devono assumere valori tali da far funzionare l'impianto correttamente.

Valori bassi della dimensione dei grani, così come una elevata densità d'impacchettamento producono un eccessivo aumento delle perdite di carico in colonna. Viceversa, grani di dimensioni elevate e basse densità d'impacchettamento producono formazione di vie preferenziali per il liquido che attraversa il letto, con il risultato di un'utilizzazione parziale di quest'ultimo. Tale fenomeno nella terminologia anglosassone viene definito *channelling*.

I dati ottenuti dall'eluizione di una colonna di materiale zeolitico vengono poi riportati sulle cosiddette curve di *breakthrough* (o di *sfondamento*) in cui si riporta la concentrazione del catione inquinante in funzione del volume di reflu eluito.

L'area delimitata dai due assi, il valore della concentrazione iniziale e la curva di sfondamento rappresentano la quantità totale di catione accumulata nello scambiatore. Una volta che il letto si è esaurito, deve essere rigenerato mediante eluizione con soluzioni concentrate di sodio (0,5 - 1 M), in quanto la forma sodica delle zeoliti appare la più conveniente per le operazioni di scambio cationico.

La concentrazione elevata della soluzione è necessaria per invertire l'equilibrio della reazione di scambio e per mantenere basso il volume di rigenerante. Si possono così ricavare delle curve di rigenerazione che riportano la concentrazione del catione eluito in funzione del volume di rigenerante. Da queste curve si risale poi alla quantità di catione rimosso dal letto zeolitico, che è pari all'area sottesa dalla curva stessa. Una rigenerazione completa del letto è però praticamente impossibile e la sua ottimizzazione è proprio uno dei problemi connessi con il progetto di un impianto di scambio ionico in colonna.

In genere, un impianto di scambio ionico industriale prevede più colonne in parallelo nelle quali si alternano ciclicamente fasi di funzionamento e fasi di rigenerazione.

Le operazioni di scambio cationico in colonna possono essere analizzate con il metodo proposto da Michaels (1952). Tale metodo presuppone che, a regime, la lunghezza del letto sia divisa in tre zone così definite:

- **EBZ** (*Equilibrium Bed Zone*), in cui i grani di tufo zeolitico esauriti sono in equilibrio con la soluzione influente;
- **MTZ** (*Mass Transfer Zone*), ovvero la porzione di letto di riempimento zeolitico nella quale avviene la reazione di scambio;
- **UBZ** (*Unused Bed Zone*), che è la porzione di letto in cui i grani di tufo non hanno ancora cominciato a scambiare.

La conoscenza della lunghezza della **MTZ**, inoltre, è fondamentale nel giudicare la selettività, in condizioni dinamiche, della zeolite impiegata in colonna nei confronti del catione inquinante: quanto più il suo valore è limitato, infatti, tanto più la selettività aumenta, in quanto con una piccola porzione del riempimento zeolitico si riesce a portare la concentrazione del catione che si vuole rimuovere dal valore della concentrazione iniziale a valori praticamente nulli.

*Scambio cationico con aggiunta diretta* – Un'alternativa all'uso di colonne di scambio ionico può essere quello dell'aggiunta diretta all'acqua di scarico di materiale zeolitico in polvere. Tale materiale viene miscelato in reattori *batch*, sotto continua agitazione, in quantità tali e per un tempo sufficiente da permettere che la reazione di scambio porti la concentrazione dell'inquinante al di sotto dei limiti previsti dalla legge.

In uno stadio successivo si opera una sedimentazione ed una separazione del solido dall'acqua depurata. Lo smaltimento di tale materiale zeolitico contenente l'inquinante può essere condotto in due modi: solidificazione in matrice cementizia o vetroceramizzazione. Il primo metodo sfrutta l'*attività pozzolanica*, che rappresenta la capacità, di cui i materiali zeolitici sono dotati, di fissare la calce rilasciata durante l'idratazione del cemento *Portland*, (Sersale e Frigione, 1983; Sersale e Frigione, 1985).

I materiali tossici, dopo separazione dall'acqua mediante filtrazione, vengono miscelati con clinker di *Portland* ordinario. A questo punto si possono seguire due strade per lo smaltimento:

- Smaltimento in discarica, seguendo un protocollo rigoroso (Stegemann e Coté, 1992) che raccomanda la preparazione di una pasta cementizia con un rapporto acqua/cemento pari a 0,5, la quale, dopo 28 giorni, sviluppi una resistenza a compressione maggiore di 0,44 MPa. La stessa pasta cementizia, sottoposta ad un *test di rilascio*, detto *leaching test* (US Environmental Protection Agency, 1986), non deve rilasciare l'inquinante in concentrazione superiore al limite di legge previsto per esso.
- Possibile riutilizzo della miscela di clinker di *Portland* e di materiale zeolitico contenente l'inquinante come cemento di miscela. In questo caso, provini di pasta cementizia, preparata con un rapporto acqua/cemento pari a 0,5 e cemento/sabbia di 0,33, devono sviluppare dopo 28 giorni resistenze a compressione paragonabili con i cementi di miscela commerciali. Analogamente a quanto sopra per le concentrazioni limite nel rilascio di inquinanti.

La vetroceramizzazione, invece, consiste nel trattare termicamente i fanghi zeolitici ottenuti a valle dei processi di scambio, in modo da ottenere fasi non zeolitiche, amorfe o cristalline, che siano in grado di inglobare il catione inquinante al fine di impedirne il rilascio nell'ambiente. Inoltre, come nel caso della solidificazione in matrice cementizia, una volta trattati i fanghi di risulta è possibile riutilizzarli come precursori per la produzione di manufatti ceramici, in modo da valorizzare il rifiuto e dare un forte contributo allo sviluppo sostenibile (Bosch, P. et al., 2004; Liguori, B. et al., 2006).

#### 2.5.2. La rimozione di $NH_4^+$

La presenza di ammonio in acque reflue è dovuta essenzialmente alla decomposizione di sostanze organiche, imputabile all'attività metabolica di microrganismi presenti, oppure direttamente all'uso di ammoniaca e/o sali di ammoniacali durante cicli di lavorazione industriali.

I principali problemi ambientali associati con le varie forme di azoto presenti nelle acque di scarico sono i seguenti:

- L'ammoniaca esercita una spiccata azione tossica sui micro e macrorganismi acquatici, danneggiando il patrimonio ittico;
- I composti azotati provocano un'abnorme crescita di alghe in acque relativamente stagnanti, determinando il grave fenomeno dell'eutrofizzazione;
- L'ammoniaca e l'azoto organico negli effluenti determinano una richiesta di ossigeno disciolto nelle acque;
- Quantità di ammoniaca superiori a 20 ppm possono causare sull'uomo lesioni più o meno gravi delle mucose orali, faringee, esofagee e gastriche, dato il forte potere necrotizzante dell'azoto ammoniacale sui tessuti.

I metodi chimico-fisici per la rimozione di ammonio da acque di scarico includono (*Cassel et al.*, 1972):

- strippaggio con aria;
- clorazione al break-point;
- nitrificazione-denitrificazione biologica;
- scambio ionico selettivo.

Il limite tecnico dell'operazione di strippaggio è costituito dalle alte temperature necessarie per favorire la rimozione, per cui in climi freddi o durante la stagione invernale il rendimento diminuisce sensibilmente (*Cassel et al.*, 1972).

Ciò è dovuto alla volatilità dell'ammoniaca, che è stabile a pH alcalini, e decresce rapidamente con il ridursi della temperatura, con il risultato di una notevole riduzione dell'efficienza del processo. Inoltre tale operazione è inapplicabile a costi ragionevoli, nel caso di basse concentrazioni dell'inquinante. Lo strippaggio infatti è proponibile solo per concentrazioni di ammonio dell'ordine delle migliaia di ppm.

La clorazione al breakpoint produce l'ossidazione dell'ammonio ad azoto molecolare, ma anche una serie di reazioni parallele indesiderate, i cui prodotti presentano un elevato impatto ambientale (*Cassel et al.*, 1972).

La nitrificazione-denitrificazione biologica presenta rigidi vincoli di temperatura, pH e concentrazione di O<sub>2</sub> disciolto, con conseguente difficile conduzione ed elevati costi di impianto.

Lo scambio ionico selettivo appare la procedura più efficiente e vantaggiosa per la rimozione di ammonio da acque di scarico, una volta individuato un adatto

scambiatore. L'uso delle convenzionali resine scambiatrici di ioni non ha dato risultati soddisfacenti per la loro scarsa affinità verso lo ione ammonio e per le difficoltà connesse con la rigenerazione. Sulla base dei risultati di studi condotti sia in laboratorio che su impianti pilota (*Mercer et al., 1970*) è stato proposto l'uso di clinoptilolite, una zeolite naturale largamente diffusa, le cui forme calcica e sodica presentano una elevata selettività per l'ammonio (*Breck, 1974; Colella, 1996*).

Oltre alla clinoptilolite, altre zeoliti naturali quali phillipsite, cabasite, mordenite ed erionite sono state proposte nella rimozione di ammonio (*Klieve e Semmens 1980; Amicarelli et al., 1988; Ciambelli et al., 1985a; Ciambelli et al., 1985b; Colella et al., 1983, 1984*). Comparando i risultati in batch ed in colonna si evince che la phillipsite mostra la più elevata selettività e capacità di scambio per l'ammonio. Di contro però la phillipsite si è dimostrata la più fragile, quindi poco pratica per un uso in colonna dove viene comunque sottoposta a certe pressioni. Del resto la phillipsite è anche meno diffusa della clinoptilolite nei vari paesi industrializzati, ad eccezione dell'Italia dove i termini phillipsitici sono di gran lunga superiori. Tutto questo ha fatto sì che la clinoptilolite fosse la zeolite più utilizzata per tali processi.

### 2.5.3 La rimozione di metalli pesanti

I metalli pesanti rilasciati nelle acque di scarico rappresentano un serio problema ambientale per le seguenti ragioni (*Patterson, 1975*):

- I loro ben noti effetti tossici su animali e piante, nonché sull'uomo mediante il ciclo della catena alimentare;
- Il loro largo uso in molti processi di produzione industriale, la cui varietà è responsabile della vasta gamma di concentrazioni alle quali i metalli pesanti sono presenti nelle acque di scarico.

La rimozione dei metalli pesanti dall'acqua è usualmente condotta mediante precipitazione come idrossidi, aggiungendo al refluo calce o soda (*Patterson, 1975*).

Tale processo comporta però una serie di problemi quali:

- il mancato raggiungimento, in alcuni casi, della concentrazione limite del metallo pesante consentita dalla legge;

- lunghi tempi di sedimentazione o filtrazione delle particelle talvolta gelatinose di idrossido;
- difficoltà di smaltimento del fango;
- aumento dell'alcalinità del refluo depurato.

Di conseguenza negli ultimi anni si è cercato di sviluppare processi alternativi alla precipitazione. Tra questi, i più avanzati sono quelli basati sullo scambio ionico, sull'evaporazione e sull'uso di membrane.

I vantaggi dello scambio ionico rispetto alle procedure basate sulla precipitazione possono essere così riassunti:

- non presenta i problemi su riportati nel caso di utilizzo di idrossidi;
- permette il recupero della specie rimossa;
- La reazione di scambio è stechiometrica, e presenta quindi enormi vantaggi quando la concentrazione di metalli pesanti non è costante nel tempo.

Mentre per la rimozione di ammonio molti sono gli impianti su grande scala che utilizzano zeoliti come scambiatori cationici, per la rimozione di metalli pesanti si è ancora in una fase di sperimentazione. Infatti la letteratura scientifica riporta una notevole quantità di dati riguardati isoterme di scambio e relativi dati termodinamici (cfr. riferimenti in: *Pansini, 1996*), ma molto poco per quanto concerne la rimozione di metalli pesanti da acque di scarico reali o almeno soluzioni modello simulanti acque reali, mediante impianti basati sull'uso di zeoliti come scambiatori cationici. La maggiore difficoltà nell'uso delle zeoliti in questo specifico settore è connessa con la complessità dei reflui da trattare, che spesso contengono una serie di cationi per i quali le zeoliti non esibiscono una selettività confrontabile. Esempi di liquidi difficilmente trattabili sono reflui acidi di miniera ed effluenti di *elettrolitico*. Le prospettive di applicazione sono forse ristrette ai reflui, contenenti alcuni cationi pericolosi, per i quali le zeoliti mostrano una buona selettività.

Gli studi su letti fissi che sono stati eseguiti fino ad ora riguardano essenzialmente piombo, cadmio e cromo, utilizzando per la rimozione phillipsite e cabasite.

*La rimozione di piombo* – Per ciò che concerne la rimozione del piombo da reflui industriali, risultati interessanti sono stati ottenuti con uno scambio in colonna usando sia phillipsite che cabasite. Le curve di sfondamento, ottenute eluendo un

letto fisso zeolitico con una soluzione contenente piombo, con o senza interferenti, hanno mostrato come la phillipsite, nella sua forma sodica, abbia una buona affinità per il catione e come l'efficienza dello scambio sia notevole anche in presenza di grosse quantità di interferenti. Per la cabasite, invece, l'efficienza va riducendosi all'aumentare della concentrazione di interferenti (Colella e Pansini, 1988, 1989, 1990; Pansini et al., 1996).

I maggiori studi in Italia sulla rimozione del piombo sono stati eseguiti utilizzando il tufo giallo napoletano, lo stesso utilizzato nell'edilizia come blocchi da costruzione. Infatti questo risulta essere ricco sia di termini phillipsitici che cabasitici e può essere utilizzato talquale, cioè senza trattamento di arricchimento nel termine zeolitico, con una notevole riduzione dei costi. Ancora poco è stato, invece, fatto con la clinoptilolite, ed i risultati fino ad ora ottenuti riguardano soltanto reflui contenenti il solo catione piombo e non interferenti.

Infine sono stati eseguiti studi anche con il meccanismo delle aggiunte a perdere di tufo sia contenente phillipsite e cabasite, sia clinoptilolite e mordenite, ma mentre le prime due hanno dato risultati soddisfacenti, per ciò che riguarda i test di rilascio dei cationi inquinanti, le ultime hanno dato risultati discreti ma non confrontabili con quelli di phillipsite e cabasite.

*La rimozione di cromo e cadmio* – Anche nel caso del cromo sono state studiate essenzialmente phillipsite, cabasite, mordenite, clinoptilolite e ferrierite, ma tutte queste zeoliti hanno dato come risultato un processo di scambio non reversibile (Pansini et al., 1991; Loizidou et al., 1992). Questo significa che in tutti i casi esaminati solo una minima parte del cromo scambiato è stato restituito dalla zeolite in fase di controsambio.

Non è dunque pensabile utilizzare, per l'abbattimento del cromo, uno scambio in colonna, che prevede la rigenerazione del letto esaurito e quindi la restituzione da parte della zeolite del cromo, ma solo un processo di *aggiunte a perdere*, in cui la zeolite esaurita viene poi inglobata in matrice cementizia e non rigenerata. In questo caso, infatti, i risultati ottenuti si sono dimostrati soddisfacenti, sia per l'entità del rilascio del catione dai provini, che per le buone resistenze a compressione mostrate dai campioni stessi.

Per la rimozione del cadmio invece sono state utilizzate entrambe le strade dello scambio in colonna e delle aggiunte. Nel primo caso i risultati ottenuti hanno

messo in evidenza come la riduzione dell'efficienza dello scambio della cabasite, utilizzata per queste prove sperimentali, risulta accettabile solo per reflui non eccessivamente sodici, cioè con concentrazioni di sodio quale interferente non troppo elevate (Colella et al; 1996). Inoltre per la rigenerazione della colonna il volume di soluzione rigenerante non può scendere al di sotto di 20 *bed volumes*, mentre per il piombo il valore poteva essere anche molto più piccolo.

Nel caso della rimozione in condizioni statiche, l'abbattimento del cadmio da reflui industriali è ostacolato dai limiti di legge molto bassi, circa 0,02 mg/lit, il cui raggiungimento, con aggiunta diretta di zeolite nel refluo, provoca la produzione di grosse quantità di fanghi difficili poi da smaltire (Albino et al., 1995; Semmens e Marti, 1988; Misaelides et al., 1993; Misaelides et al., 1994).

Sono stati eseguite investigazioni anche su altri cationi di metalli pesanti con diversi tipi di zeoliti (Semmens e Marti, 1988; Misaelides et al., 1993; Misaelides et al., 1994, Carland e Aplan, 1988; Loukatos et al., 1993; Colella, 1995), ma sono tutte prove ancora alle fasi iniziali di studio o che comunque non hanno trovato poi dei buoni riscontri in applicazioni sia di laboratorio che di impianto pilota.

#### 2.5.4 La rimozione di radionuclidi

Le acque di scarico delle centrali nucleari hanno composizione diversa a seconda del tipo di reattore e del materiale fissile impiegato, ma, sia che esse siano residuo diretto della fissione di tale materiale, sia che ne costituiscano le acque di lavaggio, in ogni caso contengono un certo numero di radionuclidi quali prodotti di fissione del materiale nucleare (Sittig, 1973).

I principali radioisotopi contenuti, sotto forma di cationi, nelle acque di rifiuto radioattive sono:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , ed altri in minore quantità (Bianucci e Ribaldone Bianucci, 1977).

I primi due sono in genere presenti in quantità maggiore, come verificato a seguito dell'incidente occorso alla centrale nucleare di Chernobyl (Chelishchev, 1995), e presentano tempi di dimezzamento dell'ordine dei 30 anni.

Il trattamento degli effluenti radioattivi è basato sul principio del contenimento dei radionuclidi in fasi meno disperse delle soluzioni originarie, con successivo smaltimento in discariche speciali, che garantiscano un'assoluta impermeabilità e

che quindi ostacolano la dispersione nell'ambiente.

Frequentemente, per garantire una migliore inertizzazione del radionuclide, si adottano delle procedure di solidificazione in strutture cementizie, dalle quali l'inquinante non abbia più la possibilità di uscire (*Bianucci e Ribaldone Bianucci, 1977*).

Le zeoliti costituiscono un ottimo mezzo per rimuovere i radionuclidi dalla fase liquida attraverso scambio ionico. Le ragioni che consigliano di scegliere le zeoliti naturali rispetto ad altri scambiatori inorganici e organici discendono dai notevoli vantaggi che esse posseggono (*Pansini, 1996*):

- l'alta selettività mostrata da alcune zeoliti nei confronti di alcuni contaminanti quali, ad esempio, il cesio, anche se presenti in forma di tracce;
- buona resistenza alle radiazioni ed al calore, che impedisce la fuoriuscita del contaminante;
- compatibilità con l'inertizzazione in matrice cementizia e vetrificazione/vetroceramizzazione;
- recupero del radionuclide che può essere usato come risorsa di calore e radiazione;
- elevata diffusione e basso costo.

Molti sono stati i processi sviluppati per la rimozione di radionuclidi da acque di scarico di centrali nucleari mediante utilizzo di zeoliti come scambiatori cationici (*Pansini, 1996*). Quello messo a punto nell'ambito dell'*Hanford Atomic Energy Project* è basato sull'uso di letti di cabasite per rimuovere  $\text{Cs}^+$ , in concentrazione dell'ordine di  $10^{-4}$  M, da un'acqua di scarico contenente  $\text{Na}^+$  4,5 M in modo da evitare, dopo la solidificazione del refluo, l'eccessiva generazione di calore dovuta alla fissione del cesio 137. La rigenerazione è ottenuta attraverso una soluzione concentrata di solfato di ammonio. L'ammonio viene distillato dal rigenerante esaurito e successivamente riutilizzato, mentre il cesio viene recuperato a fine processo come sale nitrato.

Altro modello è l'impianto utilizzato all'*Idaho National Engineering Lab*, il quale ha previsto colonne di scambio in parallelo contenente clinoptilolite per la rimozione di contaminanti radioattivi in basse concentrazioni. Quando il nuclide radioattivo passa attraverso il cilindro finale, quello superiore esausto viene

sostituito, fissato e seppellito come rifiuto solido.

Determinante è stato l'uso di zeoliti in casi di incidenti accorsi a centrali nucleari per ridurre l'impatto ambientale. Dopo l'incidente di *Three Mile Island* (Siemens et al., 1982) fu usato un letto di zeolite contenente una miscela di cabasite e zeolite sintetica A (con rapporto variabile tra 1 e 2) per rimuovere Cs e Sr da acque altamente radioattive. Infatti la cabasite è selettiva per il Cs, mentre la zeolite A mostra elevata affinità per lo Sr.

Per la decontaminazione che ha seguito l'incidente di Chernobyl (Chelishchev, 1995) furono utilizzate circa 500.000 tonnellate di clinoptilolite proveniente da Ucraina, Georgia e Russia per scopi vari: decontaminazione di acque radioattive e di latte; riduzione di radioattività nei suoli e nelle piante, nella dieta degli animali a rischio con effetto sulla riduzione dei radionuclidi nella carne e nel latte; uso come medicamento per la rimozione di radionuclidi dal corpo umano.

I buoni risultati ottenuti finora hanno promosso ulteriori ricerche nel campo della depurazione di acque inquinate da radionuclidi. Copiosi risultano i lavori nella letteratura scientifica che privilegiano tale argomento (cfr. riferimenti in: Pansini, 1996).

Interessanti risultati, riguardanti l'uso di clinoptilolite, mordenite, cabasite, erionite, ferrierite, zeolite A, sono stati ottenuti nel trattamento di acque di processo dell'Oak Ridge National Laboratory (Tennessee). In particolare la cabasite è risultata essere molto efficace nel rimuovere Cs e Sr in concentrazioni dell'ordine dei ppb da acque contenenti anche sali non radioattivi in concentrazione di circa  $10^{-3}$  M (Robinson et al., 1995).

Mimura et al., Dyer et al. (cfr. riferimenti in: Pansini, 1996) hanno intensamente studiato sia i casi di rimozione di Cs e Sr che quelli degli isotopi radioattivi di Am, Hf, Nb, Th, Y e Zr.

## Riferimenti bibliografici

Allen, E.R. e Ming, D.W. (1995) Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture: *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*, D.W. Ming e F.A. Mumpton (eds.), International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York 14420, p. 477;

Amicarelli, V., Baldassarre, G., Boghetic, G., Liberti, L., Limoni, N., (1988) Use of Italian zeolites for deammoniation of municipal wastewater. In: *Proc. 2nd Int. Conf. on Environmental Protection*, 2.A, p. 75;

Bianucci G. e Ribaldone Bianucci E. (1977) - *Il trattamento delle acque residue industriali e agricole*, Hoepli, Milano, p. 381;

Bosch, P.; Caputo, D.; Liguori, B.; Colella, C. (2004) Safe trapping of Cs in heat-treated zeolite matrices, *Journal of Nuclear Materials*, 324 (2-3), p. 183;

Breck, D. W. (1974) *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York;

Cassel, A.F., Pressley, T.A., Schuk, W.W., Bishop, D.F. (1972) Physical-chemical nitrogen removal from municipal wastewater: *AIChE, Symp. Ser.* **68** (124), p. 56;

Chelishchev, N.F. (1995) Use of natural zeolites at Chernobyl: *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*, D.W. Ming e F.A. Mumpton (eds.), International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York 14420, p. 525;

Ciambelli, P., Corbo, Liberti, L., Lopez, A., P., Porcelli, C. (1985a) Ammonia removal from municipal water by phillipsite. In: *Zeolites: synthesis, structure, technology and application*, Hocevar, D.S., Pejovnik, S. (eds.) Elsevier, Amsterdam, p. 539;

Ciambelli, P., Corbo, P., Porcelli, C., Rimoli, A. (1985b) Ammonia removal from wastewater by natural zeolites. I. Ammonium ion exchange properties of an Italian phillipsite tuff: *Zeolites* **5**, p. 184;

Colella, C. (1996) Ion exchange equilibria in zeolite minerals: *Mineralium Deposita* **31**, p. 554;

Colella, C., Aiello, R. (1988) Ammonia removal from tannery sewages by selective ion exchange using natural phillipsite. In: *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*, Kallò, D., Sherry, H.S. (eds.) Akademiai Kiado, Budapest, p. 491;

Colella, C., Aiello, R., Nastro, A. (1984) Evaluation of phillipsite tuff for the removal of ammonia from aquacultural wastewater. In: *Zeo-agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, Pond, W:G:, Mumpton, F.A. (eds.), Westview Press, Boulder, Colorado, p. 239;

Colella, C., Nastro, A., Aiello, R. (1983) Impiego di tuffi zeolitici per la rimozione di di ammonio da acque reflue: *Engineering Materials, Proc. of the 1st National Meeting ASMI*, p. 193;

Colella, C., Pansini, M. (1988) Lead removal from wastewaters using chabazite tuff, In *Perspectives in Molecular Sieve Science*, ACS Symp. Series **368**, W. H. Flank and T. E. Whyte, Eds., Washington 1988, p. 500;

Dyer, A. (1988) *An introduction to zeolite molecular sieves*, John Wiley & Son.

Klieve, J.R., Semmens M.J. (1980) An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal: *Water Res.* **14**, p. 161;

Liguori, B.; Cassese, A.; Colella, C. (2006) Safe immobilization of Cr(III) in heat-treated zeolite tuff compact, *Journal of Hazardous Materials*, **137** (2), p. 1206;

Mercer, B.W., Ames, L.L., Touhill, C.J., Van Slike, W.J., Dean, R.B. (1970) Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange: *J. Water Pollut. Control Fed.* **42** (2), R95;

Michaels, A.S. (1952) Simplified method of interpreting kinetics data in fixed-bed ion exchange: *Ind. Eng. Chem.* **44**, p. 1922;

Pansini, M. (1996) Natural zeolites as cation exchange for environmental protection: *Mineralium Deposita* **31**, p. 563;

Pansini, M., Colella, C. (1989), Lead pollution control by zeolite, *Materials Engineering*, **1**(2), p. 623;

Pansini, M., Colella, C. (1990), Dynamic data on lead uptake from water by chabazite, *Desalination*, **78**, p. 287;

Pansini, M., Colella, C., Caputo, D., de' Gennaro, M., Langella, A. (1996), Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from waters, *Microporous Materials*, **5**, p. 357;

Parham, W.E. (1984) Future perspective for natural zeolites in agriculture and aquaculture. In: *Zeo-agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, Pond, W.G., Mumpton, F.A. (eds.), Westview Press, Boulder, Colorado, p. 283;

Patterson, J.W. (1975) *Wastewater treatment technology*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI (USA);

Pond, W.G. (1995) Zeolites in animal nutrition and health: a review: *Natural Zeolites '93*, Ming, D.W., Mumpton, F.A., (eds.), ICNZ, Brockport, New York 14420, p. 449;

Robinson, S.M.; Kent, T.E., Arnold, W.D. (1995) Treatment of contaminated wastewater at Oak Ridge national Laboratory by zeolites and other ion exchangers: *Natural Zeolites'93*, Ming, D.W., Mumpton, F.A., (eds.), ICNZ, Brockport, New York 14420, p. 579;

Sersale, R., Frigione, G. (1983) Utilization of the quarry dust of the Neapolitan yellow tuff for the manufacture of blended cements: *Chim. Ind.*, Rome **65**, p. 479;

Sersale, R., Frigione, G. (1985) Blended cements manufactured with activated zeolitic additions: *Chim. Ind.*, Rome **67**, p. 537;

Siemens, D.H., Knowlton, D.E., Shupe, M.W. (1982) Three Mile Island zeolite vitrification demonstration program: *AIChE Symp. Ser.* **78** (213), p. 41;

Sitting M. (1973) *Pollutant Removal Handbook*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, p. 478;

Stegemann, J.A. Coté, P.L. (1992) A proposed protocol for evaluation of solidified waste. In: *Proc. Cement Industry Solution to Waste Management*, October 1992, Calgary, Piggott, R.W. (ed.) CPCA, Toronto (Canada), p. 1;

US Environmental Protection Agency (1986) Test method for evaluating solid waste, SW-846. *Office of solid waste and emergency response*, Washington DC.

## CAPITOLO III

### *La Celsiana monoclina*

#### *3.1. La celsiana*

##### *3.1.1 I sistemi $BaAl_2Si_2O_8$ (BAS) e $SrAl_2Si_2O_8$ (SAS) .*

In considerazione del largo impiego dei materiali ceramici avanzati in vari settori tecnologici, si giustifica il notevole interesse nei loro confronti da parte della comunità scientifica.

In particolare negli ultimi anni grande attenzione è stata rivolta a vetri e vetroceramici di differenti composizioni da utilizzare come matrici per compositi fibro-rinforzati per applicazioni strutturali ad alta temperatura (*Bansal N.P., 2003*).

Le massime temperature di utilizzo di questi materiali sono confrontate in tabella 3.1. Come si evince dalla tabella il materiale vetroceramico più refrattario è quello avente come fase cristallina la celsiana monoclina ( $BaAl_2Si_2O_8$ ).

**Tabella 3.1** *Matrici vetrose e vetro-ceramiche per applicazione in compositi fibrorinforzati*

Matrice	Costituenti maggioritari	Costituenti minoritari	Fase cristallina	T <sub>max</sub> (°C)
<i>Vetri</i>				
7740 Borosilicato	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	600
1723 Alluminosilicato	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO	-	700
7930 Silice	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1150
<i>Vetroceramici</i>				
LAS – I	LiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>	ZnO, ZrO <sub>2</sub> , BaO	β – Spodumene	1000
LAS – II	LiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO, ZrO <sub>2</sub> , BaO	β – Spodumene	1100
LAS – III	LiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	β – Spodumene	1200
MAS	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	BaO	Cordierite	1200
BMAS	BaO, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	-	Ba – osumilite	1250
Mullite ternaria	BaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	-	Mullite	~1500
Celsiana	BaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	-	Celsiana	~1600

Altrettanto interessanti proprietà sia termiche che elettriche mostrano i ceramici a base di alluminosilicati di stronzio ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ).

La totale vicarianza (attitudine alla sostituzione isomorfa) dello stronzio con il bario consente inoltre di ottenere prodotti di sintesi di composizione intermedia. Si parla in tal caso di sistemi BAS+SAS.

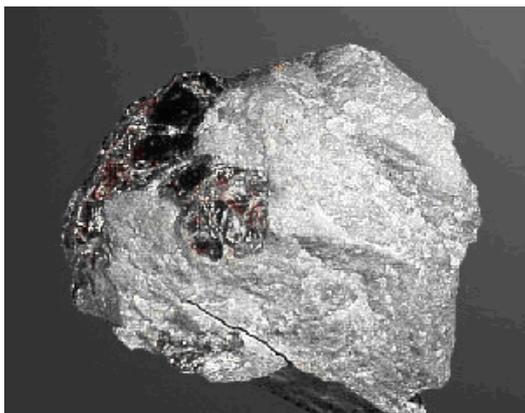
Questi sono caratterizzati dalla stessa struttura monoclina del feldspato di bario presente in natura, denominato celsiana dal suo scopritore H. Sjogren in onore dell'astronomo e naturalista svedese Anders Celsius (1701-1744). L'elevato punto di fusione, il basso coefficiente di dilatazione termica fino a circa  $1000^\circ\text{C}$ , l'assenza di transizioni di fase fino a  $1590^\circ\text{C}$ , l'elevata resistenza elettrica, la bassa costante dielettrica e la piccola perdita dielettrica fino a  $1200^\circ\text{C}$  sono premesse per l'utilizzo di tali materiali nel campo dei refrattari, dei ceramici dielettrici per alte temperature e alte frequenze, dei supporti per circuiti integrati oltre che come possibili matrici di elementi compositi per alte temperature, in campo aeronautico e aerospaziale (NASA).

### *3.2 I minerali riferibili alla celsiana*

Come accennato, i sistemi BAS, SAS e le loro soluzioni solide presentano una struttura cristallina simile a quella del feldspato di bario, la celsiana, un minerale naturale il cui primo rinvenimento risale al 1895 all'interno di una miniera di manganese nella località svedese di Jakosberg. In effetti, tale minerale, rappresenta una forma polimorfa naturale del BAS e il prodotto di sintesi ottenuto rispecchia la struttura cristallina, ma anche la composizione chimica ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) di questo minerale. Invece, il SAS (feldspato di stronzio), inteso come analogo a base di stronzio della celsiana, è noto unicamente come prodotto di sintesi, ma ha come forma polimorfa naturale un minerale detto *slawsonite* che pur presentando una struttura monoclina come la celsiana, evidenzia composizione ( $\text{Sr}_{0,87}\text{Ca}_{0,13}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), dimensioni di cella ( $a=0,888\text{\AA}$ ,  $b=9,344\text{\AA}$ ,  $c=8,326\text{\AA}$ ,  $\beta=90,33^\circ$ ) e gruppo spaziale (P21/a), che suggeriscono sia isostrutturale con la paracelsiana, l'altro polimorfo del BAS, molto raro in natura.

### 3.2.1 *La celsiana naturale*

Questo alluminosilicato (Fig. 3.1) è stato rinvenuto in molte località, tra le quali possiamo ricordare, oltre la già citata Jakobsberg (Svezia), Alberfeldy (Scozia), Valais (Svizzera), presso Big Creek (New Jersey) e Trumbull Peak (California) in U.S.A., in Galles, in Kazakistan, in Australia, in Giappone, e in Italia presso Novara, Varese e Montecatini Terme.



*Figura 3.1* Campione di celsiana naturale

### 3.2.2 *Le proprietà della celsiana minerale*

I principali picchi di diffrazione RX fatti registrare dal campione naturale prelevato presso Jakosberg sono riportati in tabella 3.2:

**Tabella 3.2** Risultato dell'analisi XRD effettuata sul campione naturale di Jakosberg

$d_{hkl}$	3,47	3,35	3,02	2,58	3,26	3,80	6,52
Intensità Rel.	100%	100%	95%	75%	60%	55%	50%

La composizione chimica, i dati dell'analisi cristallografica e le principali proprietà fisiche sono riportate, rispettivamente, nelle tabelle 3.3, 3.4 e 3.5:

**Tabella. 3.3** Composizioni chimiche a confronto tra campioni diversi di celsiana

	Campione naturale Jakosberg	Campione naturale Abeffeldy	BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (teorico)
SiO <sub>2</sub>	32,43	31,07	32,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,55	28,35	27,16
BaO	39,72	39,92	40,84
CaO	0,23	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,16	-	-
K <sub>2</sub> O	0,22	0,24	-
F	0,64	-	-
H <sub>2</sub> O	0,64	-	-
TOTALE	100,82	99,94	100,00

**Tabella 3.4** Analisi cristallografica celsiana

Sistema cristallino:	Monoclinio
Classe di simmetria:	Monoclinio prismatico (2/m)
Classif. secondo Bravais:	a basi centrate
Parametri di cella	
Gruppo spaziale:	I2/c
a:	8,62Å
b:	13,04Å
c:	14,40Å
β:	115,20°

**Tabella 3.5** Proprietà fisiche celsiana

Sfaldamento:	Perfetto su {001} Buono su {010} Scarso su {110}
Tenacità:	Fragile
Durezza (Mohs):	6 – 6,5
Densità misurata:	3,10 – 3,39 g/cm <sup>3</sup>
Densità calcolata:	3,26 g/cm <sup>3</sup>

Il campione svedese evidenziava una struttura monoclina in un habitus cristallino prismatico massivo a morfologia acculare, con le facce del prisma larghe circa 2 cm.

### 3.2.3 *La slawsonite*

La slawsonite è un minerale proveniente dalle formazioni triassiche di Martin Bridge nel Wallowa Country, Oregon (USA) ed è stato approvato dall'IMA (International Mineralogy Association) nel 1977. Deve il suo nome al mineralogista americano Chester Baker Slawson.



*Figura 3.2* Campione di slawsonite

### 3.2.4 *Le proprietà del minerale slawsonite*

A fronte di una formulazione teorica quale  $(\text{Sr,Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , il campione di Wallowa Mountains del 1977 (il primo trovato) aveva una formula effettiva  $(\text{Sr}_{0,82}\text{Ca}_{0,13}\text{Mg}_{0,02})(\text{Al}_{1,84}\text{Fe}^{3+}_{0,05})(\text{Si}_{2,06}\text{Ti}_{0,01})\text{O}_8$ . Successivi ritrovamenti in varie località giapponesi (Kochi Prefecture, Sarusaka, Rendai, Kamagi, Kochi City, Miyantani, Hidaka) hanno evidenziato campioni con composizione chimica più vicina a quella teorica. Un esempio è il campione proveniente da Rendai (Giappone) che corrisponde a  $(\text{Sr}_{0,98}\text{Ca}_{0,02})\text{Al}_{1,93}\text{Si}_{2,04}\text{O}_8$ . Nelle tabelle 3.6, 3.7 e 3.8 vengono riportati, rispettivamente, i dati diffrattometrici (RX), la composizione chimica e i dati dell'analisi cristallografica.

**Tabella 3.6** Analisi XRD su polveri di slawsonite (Sarusa, Giappone)

$d_{hkl}$	3,231	3,938	2,930	2,087	3,720	2,949	2,679
Intensità rel.	100%	80%	50%	40%	35%	35%	35%

**Tabella 3.7** Composizioni chimiche a confronto tra campioni diversi di slawsonite

	Campione dalle montagne del Wallowa, Oregon(USA)	Campione da Rendai, Giappone	Slawsonite teorica
SiO <sub>2</sub>	38,68	37,78	
TiO <sub>2</sub>	0,36		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,32	30,26	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,14		
FeO	0,02		
MgO	0,25		
CaO	0,26	0,33	
SrO	26,60	31,22	
Na <sub>2</sub> O	0,13		
K <sub>2</sub> O	0,07		
H <sub>2</sub> O	0,26		
TOTALE	99,09	99,59	

**Tabella 3.8** Analisi cristallografica della slawsonite

Sistema cristallino:	Monoclinio
Classe di simmetria:	Monoclinio prismatico (2/m)
Classif. secondo Bravais:	a basi centrate
Parametri di cella	
Gruppo spaziale:	P2 <sub>1</sub> /a
a:	8,888Å
b:	9,344Å
c:	8,326Å
β:	90,33°

Di seguito sono riportate le principali proprietà fisiche (Tab. 3.9).

**Tabella 3.9** Proprietà fisiche della slawsonite

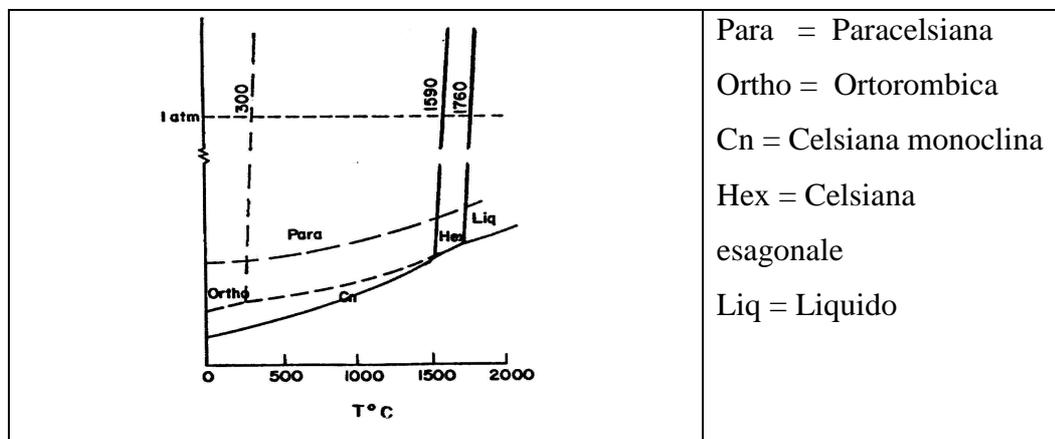
Sfaldamento:	Buono su {001} discreto su {010} non disponibile su {110}
Tenacità:	Fragile (frattura subconcoideale)
Durezza (Mohs):	5.5 – 6
Densità misurata:	3,050 g/cm <sup>3</sup>
Densità calcolata:	3,044 g/cm <sup>3</sup>

### 3.3 Il polimorfismo e le principali proprietà dei sistemi BAS e SAS

La celsiana di bario (BAS) e di stronzio (SAS) presentano il fenomeno del polimorfismo.

Trattasi di un fenomeno dello stato solido consistente nella possibilità che una determinata specie chimica esista in diverse modificazioni cristalline, caratterizzate da proprietà fisiche e chimiche distintive.

Dagli studi condotti da H.C. Lin e W.R. Foster (1968) sul polimorfismo del sistema  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  si evince che la celsiana di bario si presenta principalmente in quattro forme cristalline, ognuna delle quali risulta stabile in determinati intervalli di temperatura, come mostra il seguente diagramma:



**Figura 3.3** Diagramma di stato del sistema  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

La forma monoclina, corrispondente allo stato naturale del minerale, si mostra stabile in tutto il campo di temperatura fino a 1590°C. La forma esagonale, nota anche come esacelsiana, si forma a seguito di una trasformazione polimorfa ricostruttiva a 1590°C e rimane stabile fino alla temperatura di fusione, a 1760°C. Tale fase si presenta spesso in forma metastabile anche a temperature inferiori ai 1590°C fino a circa 300°C. La forma ortorombica si forma in condizioni di metastabilità a 300°C, a seguito di una trasformazione polimorfa di spostamento dell'esacelsiana; tale trasformazione è accompagnata da un notevole aumento di volume (5%). La paracelsiana è una rara forma metastabile presente in natura come minerale (è stata catalogata come specie "valida" nel 1905 prima della istituzione dell' IMA) .

Se si effettua un raffreddamento di un liquido di composizione simile al sistema BAS la prima forma polimorfa a solidificare è l'esacelsiana. Tale forma, stabile alle alte temperature, permane, come detto, in forma metastabile, se non si ricorre ad opportuni accorgimenti, anche al di sotto dei 1590°C, fino ai 300°C. Al di sotto di questa temperatura, infatti, subisce una trasformazione reversibile nella forma ortorombica, accompagnata da una notevole variazione di volume (~3%), pertanto l'esacelsiana non è adatta per applicazioni tecnologiche.

E' quindi evidente che l'unica forma polimorfa che presenta tutte le proprietà utili agli scopi industriali, compresa quella di stabilità dimensionale in un vasto campo di temperatura, è quella monoclina.

Per ottenere tale forma dalla forma esagonale è necessario un prolungato riscaldamento ad alte temperature (superiori a 1450°C), che peraltro si sintetizza per trattamento idrotermale a pressioni di circa 2Kbar e con l'utilizzo di additivi chimici o droganti. L'aggiunta di queste sostanze produce però effetti negativi su tutte le proprietà del ceramico ed in particolare peggiora il comportamento dielettrico e le proprietà meccaniche alle alte temperature.

Anche il sistema SAS ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) presenta varie forme polimorfe, alcune delle quali naturali, altre sintetiche. Può, infatti, cristallizzare nelle strutture di celsiana (feldspato), esacelsiana e paracelsiana, il che equivale a dire che presenta polimorfismo analogo al sistema BAS.

La prima e la terza struttura sono note unicamente come prodotti di sintesi, la seconda invece è la *slawsonite*, il minerale naturale già introdotto, analogo isostrutturale della paracelsiana.

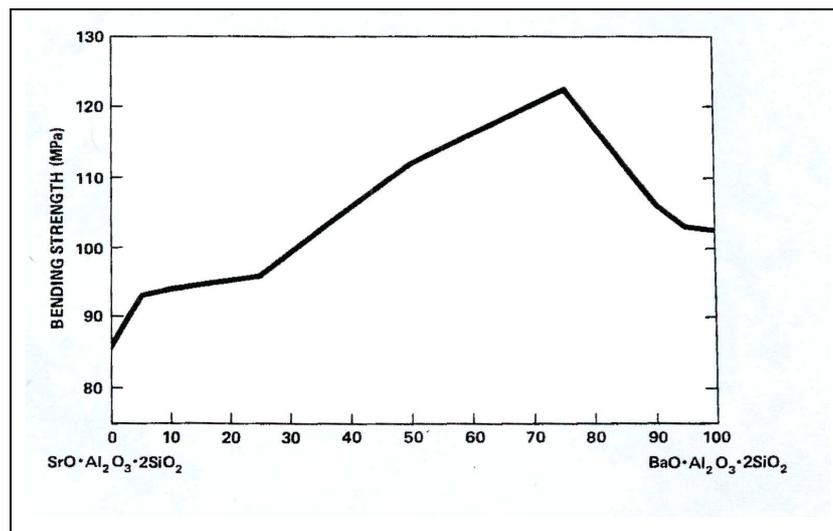
Seguendo un raffreddamento dalla fase liquida di un alluminosilicato di stronzio si osserva, anche in questo caso, che la prima forma polimorfa a cristallizzare è quella esagonale tipica dell'esacelsiana, solo che ciò avviene a temperature un po' più basse rispetto alla medesima trasformazione nel sistema BAS (il punto di fusione del SAS è 1710 °C). L'esacelsiana di stronzio, contrariamente a quella di bario, è fortemente instabile e la transizione verso la monoclina avviene senza particolari problemi.

Infatti sono sufficienti trattamenti termici a partire da circa 1200°C per conseguire la rapida e completa trasformazione della esacelsiana in celsiana monoclina (*Bansal e Drummond, 1993*).

E' proprio questa peculiarità a rendere interessanti le miscele solide BAS+SAS, in cui la presenza dopante della SAS accelera apprezzabilmente la transizione verso la forma monoclina (*Bansal e Hyatt, 1991*), favorita inoltre dal fatto che i sistemi BAS e SAS formano soluzioni solide nell'intero campo di composizione (*Talmy e Haught, 1989*). Ad oggi, nonostante il crescente interesse verso questi materiali, in letteratura non sono presenti molti studi sul sistema solido BAS+SAS.

Tali studi hanno posto l'attenzione in particolare sull'influenza della composizione e del grado di sinterizzazione del materiale sulle sue proprietà tecnologiche. Studi condotti da *Talmy et al. (1992)* hanno evidenziato che aggiunte di circa il 2% di SAS alla celsiana monoclina BAS ne rallentano la trasformazione nella fase esagonale, a 1580°C. Aggiunte dell'ordine del 5% di SAS invece ne inibiscono totalmente la trasformazione fino alla temperatura di fusione, che si abbassa solo di alcune decine di gradi. Si innalza così la temperatura di servizio del materiale di almeno un centinaio di gradi centigradi.

Si è anche evidenziato che la resistenza a flessione della miscela solida BAS+SAS presenta valori più elevati rispetto ai sistemi di partenza, per composizioni comprese tra 0 e 50% circa di SAS ed ha un picco di 125MPa in corrispondenza del 25% di SAS. (Fig 3.4). (*Talmy et al., 1992*)

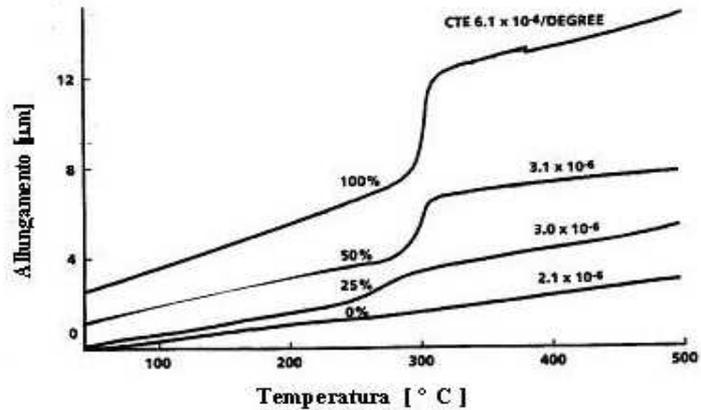


**Fig. 3.4** Andamento della resistenza a flessione al variare della percentuale di SAS nella celsiana

La variazione della costante dielettrica è praticamente inapprezzabile e ciò rende la soluzione solida BAS+SAS adattissima ad applicazioni nel campo dielettrico alle altissime temperature.

### *3.4 Proprietà tecnologiche ed applicazioni della celsiana BAS-SAS*

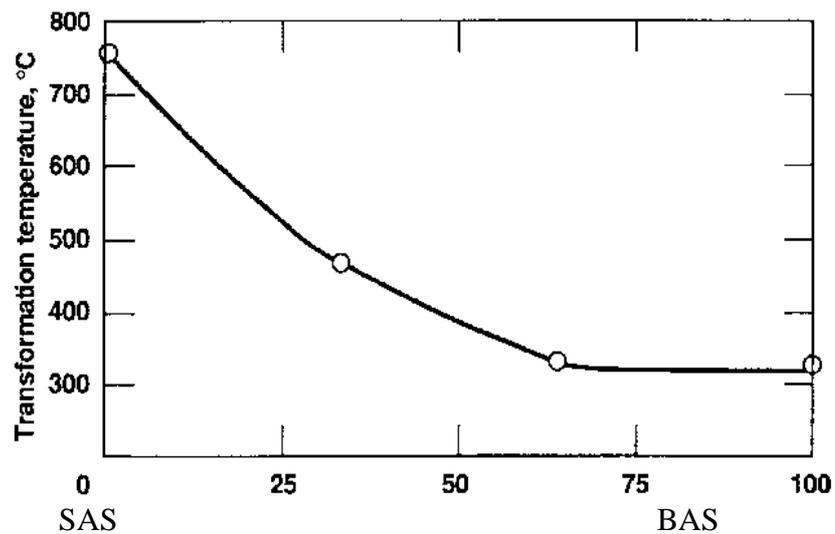
Come già accennato in precedenza la celsiana monoclina BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (BAS) è un materiale refrattario avente un altissimo punto di fusione (1760°C), oltre che un coefficiente di espansione termica variabile tra  $2,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $3,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  con andamento quasi lineare, in un intervallo di temperatura che va da 20°C a 1200°C. Tali eccellenti proprietà sono però notevolmente influenzate dalla presenza della forma esagonale della celsiana (esacelsiana), come si può facilmente notare nella fig. 3.5 dove vengono riportate curve dilatometriche di campioni di celsiana monoclina con un contenuto via via crescente di esacelsiana .



*Figura 3.5. Espansione termica di un composto ceramico a base di celsiana monoclina al variare del contenuto di esacelsiana*

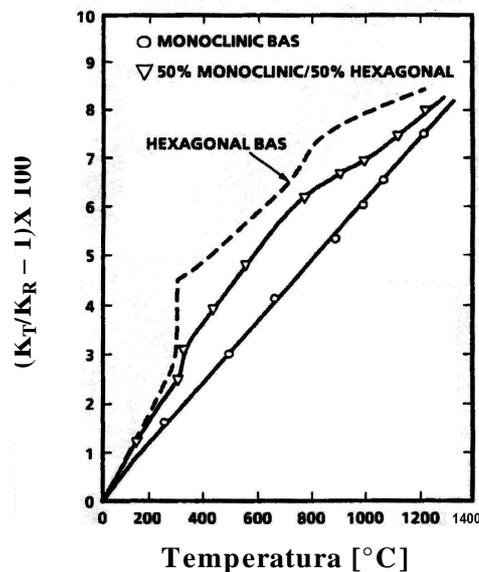
Si nota chiaramente la brusca variazione di volume attorno ai 300°C dovuta alla trasformazione della forma esagonale esacelsiana nella forma ortorombica. Tale trasformazione per l'esacelsiana di stronzio avviene invece ad una temperatura superiore ai 750°C.

Nella figura 3.6 si rileva l'andamento della temperatura della trasformazione di fase esagonale↔ortorombica per le differenti composizione intermedie nel sistema BAS+SAS :



*Fig. 3.6 Effetto della composizione sulla temperatura della trasformazione di fase ortorombica↔esagonale*

La celsiana monoclina di bario è resistente all'ossidazione, alla riduzione e all'attacco degli alcali. Mostra, inoltre, una stabilità di fase in tutto il campo di temperatura fino a 1590°C ed è chimicamente compatibile con l'allumina, la mullite ed i nitruri di silicio sia in atmosfera inerte che in presenza di nitruri, anche alle altissime temperature. Presenta, inoltre, un valore di resistenza a flessione pari a 102 MPa. La celsiana presenta bassi valori della costante dielettrica, che a temperatura ambiente è pari a 6,55 con incrementi minori del 10% per temperature fino a 1200°C. Tale parametro decresce molto lentamente con la temperatura: a 1200°C, con frequenze di 35 GHz, il coefficiente angolare della tangente è pari a 0,004.



*Fig. 3.7* Variazione della costante dielettrica  $K$  con la temperatura

La celsiana monoclina di stronzio SAS ha anch'essa un elevato grado di refrattarietà e di resistenza agli agenti ambientali aggressivi, un basso coefficiente di espansione termica che va da  $2,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  a temperatura ambiente fino a  $3,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  rilevato a 1200°C, una costante dielettrica piccola che decresce poco su un esteso campo di temperature e frequenze (la costante dielettrica a temperatura ambiente, pari a 6,16, presenta una variazione inferiore al 10% fino a 1200°C per una frequenza di 35 GHz). Fonde a 1710°C e ha una resistenza flessionale di 85 MPa, leggermente più bassa di quella della celsiana di bario.

Per le soluzioni solide BAS+SAS si hanno chiaramente proprietà intermedie, come riportato nella figura 3.3, che riporta come resistenza a flessione più elevata rilevata quella di 125 MPa, corrispondente ad una composizione del 75% di BAS e del 25% di SAS. Sempre per la medesima composizione è stata rilevata una costante dielettrica a temperatura ambiente di 6,88, anche in questo caso con una variazione inferiore al 10% fino a 1200°C per una frequenza di 35 GHz. (Talmy et al., 1992).

L'insieme delle proprietà enunciate rendono i sistemi BAS, SAS e BAS+SAS indicati per applicazione quali schermature elettromagnetiche e radomi ad elevate temperature, basamenti e componentistica per la microelettronica, condensatori ad alto voltaggio e in generale come isolanti per usi elettrici.

I ceramici a base di celsiana di bario e di stronzio suscitano interesse anche per il possibile utilizzo nella realizzazione di compositi a matrice ceramica (CMC). Si può utilizzare in compositi a fasi multiple con fibre di tipo particellare, continue o con *whiskers*. I compositi strutturali così ottenuti sono adatti ad applicazioni ad alte temperature. Una delle possibili applicazioni di questi materiali potrebbe riguardare i componenti e rivestimenti delle zone più calde dei motori a turbina: ciò permetterebbe di spingersi ben oltre le attuali temperatura di servizio. Sopportando condizioni di utilizzo più severe, i CMC permetterebbero ai motori di funzionare con aria teorica di combustione prossima alla stechiometrica, a temperature più elevate delle attuali, riducendo drasticamente la quantità di aria attualmente immessa in eccesso nella camera calda della turbina, allo scopo di raffreddarla. Si ricaverebbe così un netto miglioramento dell'efficienza della turbina con un notevole risparmio in combustibile.

Un ulteriore motivo di interesse dei materiali compositi con matrice a base di celsiana è legato alla loro densità, relativamente bassa, se confrontata con quello delle superleghe metalliche convenzionalmente in uso, con guadagni in peso dell'ordine del 65-70%. Si noti che il peso è un fattore determinante nei progetti di turbine per propulsione aerospaziale. Inoltre, dagli studi portati avanti da Zweben (1998) si è evidenziato che la capacità di resistere alle elevate temperature di un materiale, combinata con una bassa densità dello stesso, lo rendono potenzialmente adatto nell'industria aerospaziale per la maggiore resistenza al danneggiamento. Ne deriva che strutture e parti calde dei sistemi di

propulsione per il lancio, realizzate con CMC, possono essere riutilizzate successivamente.

Confrontando i CMC con le superleghe metalliche si evidenzia, oltre al minor peso, una maggiore durata complessiva del componente in condizioni di servizio più gravose, ciò che richiede anche revisioni meno frequenti. Il tutto si traduce in una notevole riduzione dei costi di esercizio.

Una delle più recenti applicazioni dei sistemi BSAS è come rivestimento protettivo multistrato (*Environmental Barrier Coatings*, EBC) per materiali ceramici a base di silicio per componenti strutturali per applicazioni ad alta temperatura (*Lee, K.N. 2000; Le, K.N. et al., 2003*). Per ottenere un rivestimento protettivo di buone prestazioni è opportuno utilizzare un materiale multistrato, che soddisfi alle diverse necessità tecnologiche (compatibilità chimica col supporto, aderenza, resistenza agli sbalzi termici, ecc.). Le ricerche più recenti si sono focalizzate su di un materiale a tre strati: il primo, capace di legarsi al silicio, che garantisca l'aderenza al supporto, il secondo, costituito da mullite o mullite + BSAS, che assicuri la compatibilità chimica e un terzo di BSAS che provveda alla stabilità al vapor d'acqua (*Lee, K.N. et al., 2005*).

## Riferimenti bibliografici

Bansal, N. P., Drummond, C. H. III (1993) *Journal American Society* 1993 76 (5) p. 1321;

Bansal, N. P., Hyatt, M. J. (1991), Crystallization and Properties of Sr–Ba Aluminosilicate Glass–Ceramic Matrices, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12 [7–8] p. 1222;

Lee, K.N., (2000), Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics, *Surface and Coatings Technology*, **133- 134**, p. 1;

Lee, K.N., Fox, D. S., Eldridge, J.I., Zhu, D., Robinson, R.C., Bansal, N.P., Miller, R.A., (2003), Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (8) p. 1299;

Lee, K.N., Eldridge, D., Robinson, R.C., (2005) Residual stress and their effect on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (12) p. 3483;

Lin, H. C., Foster, W. R. (1968) Studies in the system BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. I. The polymorphism of celsian, *The American Mineralogist*, v. 53 (1968);

Talmy, I. G., Haught, D. A. (1989) *Ceramics in the system BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>-SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> for advanced random application*, 1989;

Talmy, I. G., Haught, D. A., Wuchina, E. J. (1992) Proceedings of the 6<sup>th</sup> international SAMPE Electronic Conference, *Goldberg A.B., Harper C.A., Eds.; Society for the advancement of materials and process engineering*: Covina CA, 1992, p. 687;

Zweben, C. (1998) Advanced Composites in spacecraft and launch vehicles, *Launchspace*, jun/jul., 1998.

## CAPITOLO IV

### *Sintesi della celsiana*

#### *4.1 Tecniche tradizionali di sintesi*

##### *4.1.1 Sintesi per riscaldamento o fusione di ossidi*

Gli studi più remoti fanno riferimento a tre possibili metodologie di sintesi del feldspato di bario:

- (a) attraverso reazioni allo stato solido ad alta temperatura,
- (b) mediante fusione e successiva ricristallizzazione di miscele degli ossidi BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,
- (c) a partire da specifici precursori inorganici.

I primi esperimenti di sintesi risalgono al 1880 quando Fouquè e Michel-Levy riuscirono ad ottenere dalla fusione degli ossidi la formazione di analoghi di Bario e Stronzio della anortite Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], dell'oligoclasio (Na,Ca)[Al(Al,Si)<sub>2</sub>SiO<sub>8</sub>] e della labradorite Ca(50-70%) Na(50-30%) (Al,Si)AlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, feldspati alcalini o alcalino-terrosi nei quali formalmente il bario e lo stronzio sostituivano il sodio e il calcio. Le fasi ottenute non erano ben cristallizzate, tanto che non fu possibile caratterizzarle otticamente. Miglioramenti si ottennero successivamente quando Dittler (1911) riuscì a sintetizzare il feldspato di bario dalla fusione di ossidi, dimostrandone la sua struttura dimetrica, ovvero in sistemi nei quali si hanno due costanti parametriche uguali e la terza differente. Gingsberg (1915) ottenne un cristallo positivo monoassiale dalla fusione di un composto con analoga composizione del feldspato di bario e considerò la fase come un'analogia della nefelina (Na,K)AlSiO<sub>4</sub>.

Eskola (1922), per primo, riuscì ad ottenere il feldspato di bario utilizzando ancora gli ossidi BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> riscaldandoli a 1400°C, in presenza di un

fondente a base di  $\text{Ba}(\text{VO}_3)_2$ . Utilizzando la stessa tecnica ottenne analogamente anche il feldspato di stronzio (SAS). Sempre dal lavoro di Eskola si evince che il feldspato di bario (BAS) forma una soluzione solida con il feldspato di potassio.

Nel 1951 Yoshiki e Matsumoto si proposero di realizzare la sintesi del feldspato di bario, utilizzando l'elettrofusione di miscele di carbonato di bario  $\text{BaCO}_3$  e caolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  in percentuali tali da garantire la composizione stechiometrica della celsiana. Si produssero, in questo modo, cristalli di celsiana esagonale, di 2 cm di larghezza che si mostrarono perfetti alla prova di clivaggio.

La struttura cristallina della fase studiata da Ito (1950), consisteva di un doppio foglietto di tetraedri di silico-alluminati aventi in comune gli apici tenuti insieme dagli ioni bario con coordinazione 12.

Davis e Tuttle (1952), durante approfonditi studi sulla anortite esagonale, sintetizzarono l'esacelsiana mediante il riscaldamento degli ossidi secchi a  $1500^\circ\text{C}$  per quattro giorni. Prolungando il riscaldamento nel tempo ottennero poi la celsiana monoclina.

Successivamente Sorrel (1962) portò avanti uno studio sulla formazione dei feldspati di bario, stronzio e piombo a partire da una miscela di argille solfatiche di composizione identica a quelle dei relativi feldspati. In questo caso, partendo da miscele di argilla, contrariamente all'esperienza di Davis e Tuttle, si formò la fase esagonale in pochi minuti di permanenza a  $1400^\circ\text{C}$  e la conversione in feldspato fu immediatamente rilevabile. Si evinse pertanto da questo studio la miglior reattività delle miscele argillose rispetto agli ossidi, come prodotti iniziali per la formazione di feldspati di sintesi.

Il meccanismo e la cinetica della trasformazione della esacelsiana in celsiana monoclina non sono stati del tutto chiariti, così come il ruolo dei mineralizzanti. L'esacelsiana utilizzata per le ricerche condotte da Bahat (1970) venne sintetizzata portando a fusione, alla temperatura di  $1800^\circ\text{C}$ , una miscela di silice, allumina e carbonato di bario ( $\text{BaCO}_3$ ). Ancora, Villar ed i suoi collaboratori (1983) la sintetizzarono con un metodo che prevedeva una reazione allo stato solido di una miscela equimolare di caolinite o caolinite metallica con  $\text{BaCO}_3$ .

#### *4.1.2 Sintesi con metodi idrotermali*

Il trattamento idrotermale permette la sintesi diretta di composti anche complessi e garantisce un valido controllo dell'omogeneità e dell'uniformità delle caratteristiche morfologiche. La sintesi consiste nel sottoporre i vari reagenti in soluzione acquosa a temperature e pressioni elevate, fino a 400°C e 100 MPa. I reagenti sono costituiti da sali, ossidi, idrossidi, polveri metalliche in soluzione o sospensione. In queste particolari condizioni, la nucleazione e la crescita di una nuova fase avviene sotto forma di polveri microniche o submicroniche, tanto che spesso non è neanche necessario sottoporle a macinazione (A.I.M.A.T, 1996).

Tra i primi ad utilizzare questa tecnica per la sintesi degli alluminosilicati di bario possiamo ricordare Barrer e Marshall (1964).

Questi studiosi ottennero celsiana partendo da sospensioni acquose di gel costituiti da ossidi di bario (BaO), allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e silice SiO<sub>2</sub>, che venivano sottoposti a reazioni idrotermali a temperature elevate e per tempi lunghi. Con trattamenti al disotto dei 300°C, la produzione della celsiana monoclina era minima e mista a esacelsiana. La migliore produzione di celsiana monoclina si otteneva sottoponendo lo stesso gel di partenza a trattamenti di uno, due giorni alle temperature di 400°C - 450°C.

Colella e Aiello (1978) convertirono in celsiana esagonale una cimrite sintetica (Ba Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O). La cimrite di partenza era stata ottenuta mediante reazioni per 3 giorni sotto condizioni idrotermali di una miscela di LiOH, Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O e metacaolinite (MTK). Il LiOH aveva solo funzione mineralizzante (Colella, 1973). Il prodotto ottenuto, sottoposto a riscaldamento, dava vita alla trasformazione della cimrite in esacelsiana, legata al progressivo allontanamento dell'acqua dal reticolo. La trasformazione era praticamente completa alla temperatura di 600°C. Al raffreddamento, intorno ai 300°C, si riscontrava la trasformazione nella forma metastabile ortorombica di bassa temperatura.

#### *4.2 Problemi riscontrati nella sintesi e nuove tecniche*

In tutte le procedure di sintesi illustrate, sono presenti difficoltà, legate ai prolungati tempi di reazione, alla necessità di impiegare temperature elevate ed, in

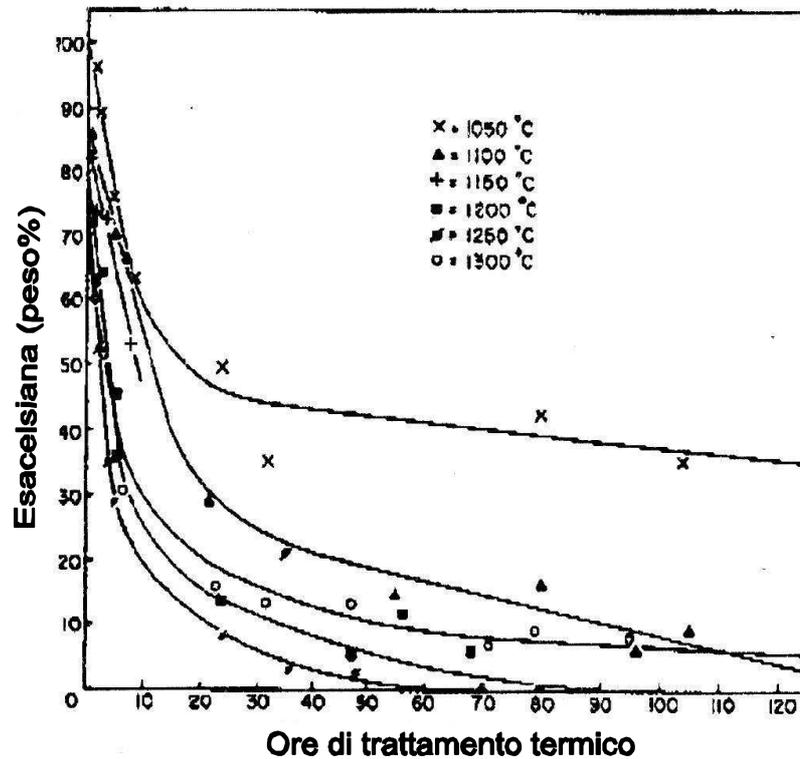
alcuni casi, agli elevati costi dei reagenti. Il prodotto sintetizzato, inoltre, spesso non è puro, con ulteriori gravosi costi legati a possibili processi di separazione.

Le difficoltà riscontrate dipendono dal fatto che, nonostante la monoclina sia la fase stabile della celsiana a basse temperature, la prima forma polimorfa a cristallizzare è sempre l'esacelsiana, ed è proprio la trasformazione polimorfa esacelsiana→celsiana monoclina che richiede ulteriori prolungati riscaldamenti a temperature elevate.

Una plausibile spiegazione di questo fenomeno è stata fornita da Bahat (1969), che suggerì che le forme metastabili, con simmetria esagonale od ortorombica, di molti feldspati alcalino-terrosi nucleano più facilmente rispetto alle forme stabili, con simmetria monoclina e triclina. Tale comportamento fu attribuito alla elevata simmetria cristallina della forma esagonale e alla sua struttura più semplice rispetto alla forma monoclina. Da ciò deriva che la nucleazione della forma esagonale richiede una più bassa energia di attivazione.

Successivi studi riguardanti le cinetiche di trasformazione dell'esacelsiana (Bahat, 1970) furono effettuati per chiarire l'effetto della granulometria e della presenza di piccole percentuali di celsiana monoclina (circa il 5% della celsiana esagonale di partenza). Risultò che solo le polveri estremamente fini mostravano un'ottima reattività. Più esattamente si dimostrò che fino a 1050°C (Fig 4.1) la percentuale di esacelsiana che si trasformava in monoclina era molto bassa anche dopo riscaldamenti prolungati, dai 1100°C fino ai 1250°C, l'evoluzione era equivalente, con il grado di trasformazione in monoclina che aumentava al crescere della temperatura di trattamento. Salendo, invece, con la temperatura fino ai 1300°C il campione presentava una quasi istantanea trasformazione di circa il 60% dell'esacelsiana in celsiana monoclina, per poi rallentare bruscamente, fino ad assumere un andamento asintotico, con un 10% di esacelsiana non trasformata anche per tempi di permanenza lunghissimi all'interno del forno.

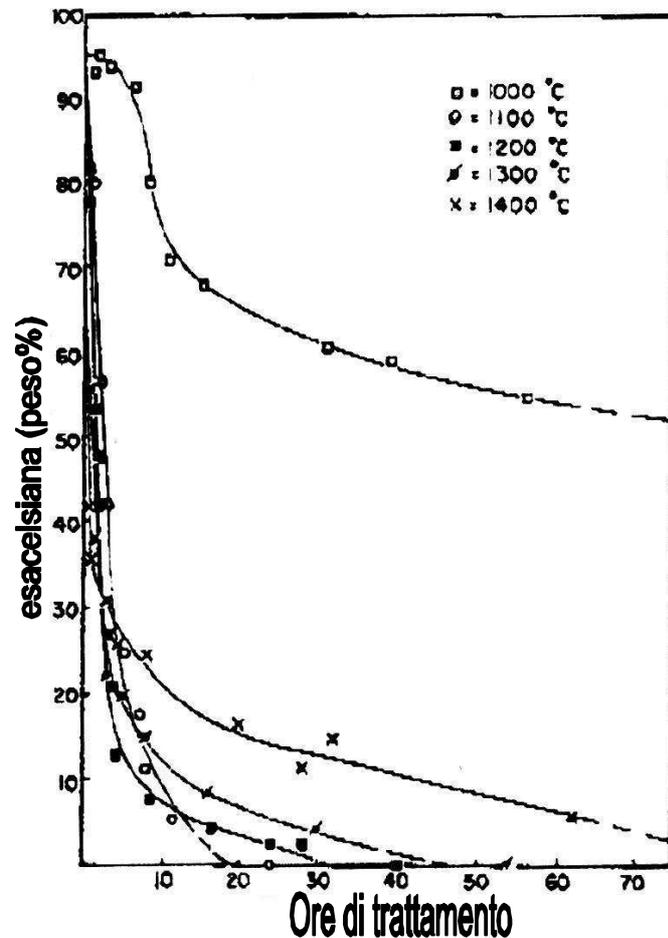
A parte il trattamento a 1050°C, tutte le altre prove mostravano una velocissima trasformazione iniziale della maggior parte dell'esacelsiana. Questa parte iniziale coinvolta nella trasformazione aumentava all'aumentare della temperatura di trattamento, seguita poi immancabilmente da un rallentamento del processo, che solo in alcuni casi si completava totalmente (Figura 4.1).



*Figura 4.1 Trasformazione di esacelsiana-celsiana partendo da polveri di esacelsiana, aventi granulometria pari a 200 mesh*

I trattamenti termici eseguiti su polveri di esacelsiana contenenti una quantità di celsiana monoclinica di circa il 5%, mostrarono un notevole miglioramento sia in termini di tempi che di temperature di trasformazione. In assoluto la trasformazione risultava più veloce e completa alla temperatura di 1100°C (Fig 4.2).

Se ne ricavò che il grado di trasformazione di fase era funzione crescente di due fattori: (a) il grado di nucleazione della nuova fase e (b) il grado di crescita cristallina dei nuclei.



*Figura 4.2 Trasformazione di fase esacelsiana-celsiana partendo da un miscela di polveri al 95% esacelsiana, 5% celsiana monoclina (granulometria 200 mesh).*

Occorre tener presente, però, che la massima velocità di nucleazione non coincide con la massima velocità di crescita cristallina: quest'ultima, infatti, dopo aver raggiunto un massimo per una determinata temperatura, tende a decrescere rapidamente, avvicinandosi alla temperatura di transizione di fase. Ne risulta che, oltre una determinata temperatura, viene a mancare la forza spingente necessaria a completare la trasformazione che era iniziata velocemente (caso dei 1300°C).

La lenta conversione dell'esacelsiana in celsiana monoclina, riscontrata anche da Sorrel (1962) e dai successivi gruppi di ricerca, suggerì che questa era analoga alle lente trasformazioni, che contraddistinguono i feldspati in genere, cioè tipica degli alluminosilicati.

Ancora, da una valutazione qualitativa dei risultati ottenuti, Bahat poté determinare che la lentezza della conversione sui campioni a grana più grossa era principalmente dovuta alla mancanza di nucleazione (con l'aumento delle dimensioni dei grani, anche il grado di diffusione assume grande importanza durante la transizione di fase). La trasformazione, invece avveniva molto velocemente, quando si garantiva un'adeguata nucleazione, sia con campioni ridotti in polveri finissime sia aggiungendo nuclei di celsiana monoclina.

Questo comportamento suggerì che il fenomeno non comportava la diffusione, che avrebbe richiesto la rottura dei legami Si-O e Al-O, ma, concordemente con l'osservazione di Ito (1950), per facilitare la risistemazione dei tetraedri SiO<sub>4</sub>, bastava che all'interno del reticolo si spostassero alcuni cationi di bario (Ba<sup>+2</sup>).

L'effetto dei mineralizzanti nella sintesi della celsiana monoclina fu approfondito da Villar ed il suo gruppo di ricerca (1983). Risultarono particolarmente efficaci il Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, il LiF, il MoO<sub>3</sub>, ed il TiO<sub>2</sub>. I migliori mineralizzanti risultarono il LiF e, quasi con la stessa efficacia, il Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Con il crescere dell'interesse nei confronti delle proprietà della celsiana monoclina si sono moltiplicati i tentativi di sintetizzarla in modo efficace ed economico. In particolare, stanno portando a nuovi interessanti risultati:

- la sintesi attraverso precursori zeolitici, di cui ci occuperemo diffusamente in seguito;
- la tecnica sol-gel.

Con quest'ultimo metodo si possono ottenere polveri di elevata omogeneità e purezza e sintetizzare ceramici effettivamente innovativi. La sua versatilità consente inoltre, di preparare oltre alle polveri, solidi massivi, fibre, strati spessi o sottili. Un generico processo sol-gel può essere schematizzato in questo modo :

*Precursori → Soluzione → Gel → Xero-gel → Prodotto.*

Dopo gli studi condotti da Tredway e Rishbud (1988), Debsikdar intraprese questa strada, tentando di sintetizzare la celsiana monoclina attraverso un processo del tipo:

*Gel → amorfo → esacelsiana → celsiana monoclina*

sia in presenza di mineralizzanti che senza.

Il gel di alluminio silicato di bario, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, era preparato attraverso l'idrolisi di precursori complessi di ossidi alcalini. Le trasformazioni gel→amorfo e

amorfo→cristallino furono monitorate attraverso analisi BET, SEM ed XRD. Si appurò che la sintesi dell'amorfo di  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  si realizzava a circa  $900^\circ\text{C}$  e che la cristallizzazione di esacelsiana avveniva in un intervallo di temperatura tra  $1000$  e  $1200^\circ\text{C}$ . Verificò inoltre, che la presenza di mineralizzanti quali il  $\text{LiO}_2$  nella soluzione organica per la preparazione del gel, consentiva di produrre la celsiana monoclina a circa  $1020^\circ\text{C}$ . Questo lavoro ha aperto la strada ad una tecnica potenzialmente meno costosa dei tradizionali approcci per la produzione di celsiana monoclina, mantenendo invariata la qualità del prodotto finale.

Bisogna ricordare ancora che, nel 1991, Talmy ed i suoi collaboratori, brevettarono un nuovo metodo per la sintesi della celsiana monoclina a bassa temperatura. Questo metodo consentiva di ottenere celsiana monoclina partendo da polveri di  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  amorfa, riscaldate e perfettamente mescolate ad una temperatura da  $700^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  per formare il topazio e poi da questo, attraverso un riscaldamento a temperatura più bassa dei  $900^\circ\text{C}$ , si otteneva la celsiana monoclina. Il limite di questo metodo sta nella necessità di fare avvenire queste reazioni in presenza dei gas prodotti dalle stesse e quindi nella necessità di utilizzare dei forni a tenuta stagna, oltre che nella tossicità del fluoro.

#### *4.3 Sintesi da precursori zeolitici*

Come detto, i metodi convenzionali di sintesi del feldspato di bario presentano non poche difficoltà, legate sia alle elevate temperature da raggiungere e alla lentezza delle trasformazioni che richiedevano prolungati tempi di riscaldamento, sia ai costi talvolta eccessivi dei reagenti utilizzati.

Un metodo di sintesi degli alluminosilicati alternativo alle tecniche tradizionali fu proposto alla fine degli anni '80 da Subramanian. Tale nuova metodologia prevedeva l'utilizzo di un nuovo tipo di precursori: le zeoliti.

La tecnica si basava sulla possibilità di avere un materiale che rispecchiasse la composizione stechiometrica dei feldspati semplicemente sottoponendo le zeoliti ad opportuni scambi con cationi di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi. Dopo lo scambio, le zeoliti erano sottoposte a trattamenti termici (della durata di qualche ora e a temperature di poco superiori ai  $1000^\circ\text{C}$ ), durante i quali si assisteva ad una progressiva disidratazione seguita da un collasso termico della struttura

zeolitica microporosa, rilevabile dalla formazione di una fase amorfa. L'ulteriore riscaldamento della fase amorfa ottenuta portava alla cristallizzazione dei corrispondenti feldspati.

Numerosi sono i vantaggi ottenuti dall'utilizzo delle zeoliti:

- poiché sono note oltre 60 zeoliti naturali (Coombs et al., 1997) e circa 200 zeoliti sintetiche (Meier, 1992), la composizione chimica del sistema può essere facilmente riprodotta selezionando zeoliti con un opportuno rapporto Si/Al;
- la fase amorfa che deriva dal collasso termico della struttura zeolitica microporosa presenta una perfetta omogeneità di composizione su scala atomica e questo gioca un ruolo cruciale nell'ottenere migliori proprietà tecnologiche del materiale dopo sinterizzazione;
- l'elevata energia superficiale, conseguente alla natura microporosa delle zeoliti, può agire come forza spingente per i processi di sinterizzazione e trasformazione di fase, permettendo così di ottenere materiali a temperature inferiori di quelle necessarie nelle procedure convenzionali;
- le zeoliti sono facilmente reperibili ed il loro costo è basso, in quanto questi prodotti sono utilizzati in molte applicazioni tecnologiche ed industriali, per cui i loro processi di produzione sono già sviluppati ed ottimizzati;
- tramite processi di scambio ionico, è facilmente possibile introdurre vari cationi nella struttura, aumentando la gamma di alluminosilicati sintetizzabili.

Il lavoro iniziato da Subramian ed il suo gruppo di ricerca fu ripreso e ulteriormente sviluppato da Hoghooghi e Mckittrick (1994-1997). Nel primo lavoro (1994), partendo da precursori zeolitici sintetici di tipo 13X ( $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot 260\text{H}_2\text{O}$ ), sottoposti a scambio ionico con soluzioni di bario e litio e successivamente inseminati con celsiana monoclinica (1.3% in peso), riuscirono a far cristallizzare la celsiana dalla fase vetrosa formatasi per collasso strutturale dovuto ad un riscaldamento alla temperatura di circa 1000°C.

La zeolite 13X scambiata con bario e litio era ottenuta in questo modo: si sottoponeva la zeolite X in forma sodica ad un primo scambio ionico in una soluzione acquosa al 10% in peso di nitrato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), riscaldata a

90°C e continuamente agitata. La sospensione così ottenuta veniva lavata e filtrata. La procedura di scambio veniva poi effettuata altre due volte con analoga modalità volta a far penetrare ioni  $\text{NH}_4^+$  all'interno della zeolite allo scopo di renderla acida. Infatti, con l'innalzamento della temperatura, l'ammoniaca tende ad abbandonare la zeolite, lasciando al suo interno i soli ioni  $\text{H}^+$ . Tale operazione avrebbe dovuto favorire il successivo scambio tra gli ioni  $\text{H}^+$  e quelli  $\text{Ba}^{+2}$  e  $\text{Li}^+$ , ma è risultata un'operazione inutile in quanto la zeolite 13X scambia direttamente e con facilità gli ioni  $\text{Na}^+$  con  $\text{Ba}^{+2}$  e  $\text{Li}^+$ .

Successivamente la zeolite X scambiata al  $\text{H}^+$  veniva posta in una soluzione acquosa di nitrato di bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) al 10% in peso, continuamente agitata, per un'ora. L'operazione veniva ripetuta per due volte ottenendo zeolite X scambiata al bario (Ba-X). Il drogaggio con litio della zeolite Ba-X veniva effettuato con un ultimo scambio ionico in una soluzione acquosa di nitrato di bario e nitrato di litio ( $\text{LiNO}_3$ ) entrambi con concentrazioni del 10% in peso e con analoghe modalità di scambio delle precedenti ottenendo la (Ba,Li)-X.

Parte della zeolite (Ba,Li)-X, prima di essere sottoposta a trattamenti termici, veniva additivata di particelle di celsiana monoclina (1,3% in peso). La celsiana monoclina usata era stata ottenuta, sempre da polveri di zeolite Ba-X, questa volta sottoposte a riscaldamento a 1540°C per 24 h. Tutti i campioni sottoposti ai trattamenti termici, tra 800°C e 1600°C, erano stati preparati con una pressatura monoassiale di 105 MPa. Nella valutazione di questi risultati è opportuno tener presente però che le cinetiche di trasformazione sono decisamente più veloci se i campioni testati sono in forma di pasticche, perché in questo modo si aumenta la superficie di contatto fra i grani. Dall'analisi diffrattometrica, risultò che la fase amorfa per la zeolite Ba-X persisteva fino ai 950°C e solo a questa temperatura si assisteva all'inizio della formazione di una fase cristallina (indicata dai pochi picchi presenti sul diffrattogramma). Si raggiungeva invece una cristallizzazione più consistente di esacelsiana solo dopo trattamenti di 3-4 ore, alla temperatura di 1200°C. Inoltre, dopo un riscaldamento protratto per 12 ore a 1540°C, i tracciati XRD mostravano una sostanziale trasformazione in celsiana monoclina, ma si evidenziavano ancora i picchi dell'esacelsiana che, quindi, era ancora presente in piccola parte. Analoghi esami condotti su campioni drogati con litio dimostrarono la sua efficacia come mineralizzante, favorendo la cristallizzazione della celsiana

monoclina, rilevabile come unica fase presente nei campioni (Ba,Li)-X trattati a 1200°C per 24 ore. La formazione di esacelsiana era riscontrabile nei campioni trattati a 1000°C per 8 ore. I campioni di zeolite additivati di germi di cristallizzazione mostravano una completa trasformazione in celsiana monoclina dopo un trattamento termico di 6 ore a 1000-1100°C.

Successive ricerche di questi autori (1996) misero in luce che l'aggiunta del mineralizzante, il litio, e dei microcristalli di celsiana monoclina, alla zeolite Ba-X, anche se favoriva notevolmente la trasformazione da esacelsiana a celsiana monoclina, non alterava in maniera apprezzabile le cinetiche di trasformazione vetrosa e cristallina. Infatti solo il campione così preparato, tra tutti quelli sottoposti ai vari trattamenti termici, presentò la trasformazione in celsiana monoclina dopo 6 ore di trattamento a 1100°C.

Il successivo lavoro svolto dal gruppo di Hoghooghi (1998) riconfermò sostanzialmente i risultati ottenuti. Il trattamento termico tra 1000°C e 1100°C, sul campione Ba-X presentò ancora l'indesiderata formazione di esacelsiana. L'ottenimento della celsiana monoclina, si aveva soltanto in seguito ad un ulteriore e prolungato riscaldamento della fase ottenuta. Infatti, la transizione polimorfa esacelsiana→celsiana richiedeva trattamenti di più di 20 ore a 1550°C. Miglioramenti si avevano solo con l'aggiunta di agenti mineralizzanti. L'aggiunta di ioni Li<sup>+</sup>, in percentuali del 2%, o l'ossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), oppure germi di celsiana monoclina (>2% in peso) permetteva l'ottenimento di esacelsiana con circa 6 ore di trattamento tra 1000°C e 1100°C. La cristallizzazione della celsiana monoclina avveniva efficacemente solo utilizzando zeolite (Ba,Li)-X, opportunamente additivata di celsiana monoclina. Tale metodologia, confrontata con quelle utilizzate negli studi sugli effetti dei mineralizzanti sulla formazione della celsiana monoclina da Guillem (1983) e Drummond (1989), si mostrava comunque la miglior soluzione possibile ed il punto di partenza più promettente per continuare la ricerca nel campo della sintesi della celsiana monoclina a partire da precursori zeolitici.

Le ricerche di Corbin e Subramanian (1989) riguardarono lo studio ed il confronto di varie zeoliti come possibili precursori di materiali ceramici. Tra queste, oltre la già citata zeolite 13X (Na<sub>86</sub>Al<sub>86</sub>Si<sub>106</sub>O<sub>384</sub>·260H<sub>2</sub>O), venne utilizzata anche la zeolite 4A, di composizione Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>·27H<sub>2</sub>O, mentre gli studi di

Hoghooghi ed il suo gruppo erano limitati all'uso della 13X, ignorando del tutto la zeolite 4A. Il vantaggio nell'utilizzarla sarebbe potuto derivare dal fatto che tale zeolite, dopo essere stata sottoposta a scambio ionico con il bario e successivamente disidratata, presenta esattamente la composizione stechiometrica della celsiana ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Le due zeoliti si differenziano nella struttura e nel rapporto Si/Al, che è unitario nel caso della zeolite 4A e pari a 1.23 nella 13X. Oltre a riprodurre l'esatta stechiometria della celsiana, la zeolite A ha un costo decisamente più basso rispetto a tutte le altre zeoliti sintetiche, in quanto è una materia prima di fondamentale importanza per l'industria dei detersivi ed è quindi anche facilmente reperibile in tutto il mondo.

#### *4.3.1 La celsiana da un precursore zeolitico di tipo A*

Dell'Agli et al. (2000), intuendo le potenzialità della zeolite A come possibile precursore per la sintesi via "solido" della celsiana monoclinica, hanno valutato l'effetto del diverso precursore zeolitico sui vari stadi del processo, a conferma dell'efficacia del litio come mineralizzante. In particolare sono state utilizzate le già menzionate zeoliti sodiche (4A e 13X). Esse sono state sottoposte a scambio ionico in soluzione acquosa contenente  $\text{Ba}^{+2}$  e  $\text{Ba}^{+2} + \text{Li}^+$ , ottenendo, rispettivamente, i campioni contenenti solo bario (Ba-A e Ba-X) e bario + litio ((Ba,Li)-A e (Ba,Li)-X). Le analisi diffrattometriche effettuate sui vari campioni hanno evidenziato che la zeolite Ba-A presentava una fortissima diminuzione della cristallinità, dovuta al fatto che le maggiori dimensioni del catione  $\text{Ba}^{2+}$  entrante producono rilevanti distorsioni del reticolo cristallino della zeolite. Ciò è confermato dal fatto che il campione (Ba,Li)-A, che contiene meno bario, fa registrare una minore perdita di cristallinità. Gli stessi effetti, anche se in modo molto meno marcato, si sono riscontrati sui campioni di zeolite X. Questi campioni risentono meno della presenza del Ba per le maggiori dimensioni delle loro microporosità e subiscono una minor distorsione del reticolo cristallino rispetto ai campioni di zeolite A.

Il trattamento termico a  $200^\circ\text{C}$  per 2 ore determinava una totale perdita di cristallinità della zeolite Ba-A, trasformandola in un prodotto amorfo, mentre non incide in modo influente sul campione Ba-X, che permane cristallino anche dopo un riscaldamento a  $600^\circ\text{C}$ . I tracciati XRD del lavoro di Dell'Agli et al. (2000),

relativi ai campioni di zeolite X, sottoposti a trattamenti termici a temperature e tempi di permanenza crescenti, hanno confermato quanto già verificato da Hoghooghi e dai suoi collaboratori (1994-1997). La zeolite Ba-X, trattata per 6 ore alla temperatura di 1100°C, dava luogo alla cristallizzazione dell'esacelsiana e ad un accenno della trasformazione di fase esacelsiana (H) → celsiana monoclina (M). Viene quindi confermato, in accordo con i dati presenti in letteratura (*Fouquè*, 1880, *Guillem*, 1983/84, *Chen*, 1991 ed altri), che dal prodotto amorfo del sistema BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nuclea inizialmente la forma esagonale della celsiana. Ancora, dai tracciati RX del campione Ba-X, trattato a 1550°C per 24 ore, risultava che questa trasformazione era completata e che i picchi della esacelsiana erano totalmente assenti, così come totalmente monoclini si presentava il campione (Ba,Li)-X dopo la permanenza per 6 ore a 1100°C, il tutto in totale in accordo con i dati di Hoghooghi et al.

Per quanto concerne i campioni di Ba-A, l'analisi XRD evidenziava, già dopo trattamento fino a 1100°C, e successivo raffreddamento in aria, la totale trasformazione in esacelsiana e l'inizio della trasformazione polimorfa esagonale → monoclina.

All'aumentare della permanenza del campione di zeolite Ba-A alla temperatura di 1100°C si notava un progressivo avanzare della trasformazione polimorfa, che era pressoché totale dopo 6 ore.

I risultati ottenuti dall'analisi diffrattometrica sui campioni di (Ba,Li)-A, sottoposti a riscaldamenti a temperature, via, via, crescenti, e successivo raffreddamento in aria, mostrarono che questi campioni restavano amorfi fino alla temperatura di 700°C. Alla temperatura di 800°C si registrava la fase iniziale del processo di cristallizzazione dell'esacelsiana, ad 850°C la trasformazione era completa ed iniziava la trasformazione polimorfa esagonale → monoclina che si completava a 900°C.

L'analisi termodilatometrica, effettuata sui campioni di zeolite dopo lo scambio, aveva mostrato una brusca contrazione di circa il 12% tra 100°C e 200°C, legata al collasso termico della struttura zeolitica e un coefficiente di espansione lineare di circa  $12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  nell'intervallo di temperatura tra 200°C e 1400°C. Il campione di zeolite X aveva mostrato invece una contrazione di circa il 16%, nell'arco di temperatura tra 100°C e 600°C e quindi un coefficiente di espansione

lineare di  $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  fino a  $1400^{\circ}\text{C}$ . La prova effettuata sui campioni (Ba,Li)-A e (Ba,Li)-X aveva dato risultati identici a quelli dei campioni con solo bario mostrando che la presenza del litio non influisce sulle proprietà termodilatometriche.

Il complesso dei risultati ottenuti evidenzia che, per effetto del riscaldamento crescente, la trasformazione:

zeolite  $\rightarrow$  fase amorfa  $\rightarrow$  esacelsiana  $\rightarrow$  celsiana monoclina

avviene in perfetto accordo con quanto riportato in letteratura e che le temperature di trasformazione variano in funzione della zeolite utilizzata e della sua composizione cationica. Si è inoltre riscontrato un'elevata stabilità termica della zeolite Ba-X rispetto alla Ba-A, essendo quest'ultima totalmente amorfa dopo un trattamento di 2 ore a  $200^{\circ}\text{C}$ , e la non dipendenza di questa stabilità dalla presenza di litio nella struttura zeolitica.

È risultato altresì evidente che la transizione fase amorfa  $\rightarrow$  esacelsiana è favorita dall'utilizzo di zeolite A, in quanto da questa zeolite si ottiene con un breve riscaldamento a  $1100^{\circ}\text{C}$  (dalla Ba-X per ottenere un risultato analogo è richiesta una permanenza di 6 ore a  $1100^{\circ}\text{C}$ ). In aggiunta anche la successiva trasformazione completa esagonale  $\rightarrow$  monoclina richiede trattamenti di durata inferiore e temperature più basse per la fase Ba-A ( $1100^{\circ}\text{C}$  per 6 ore) rispetto alla fase Ba-X ( $1550^{\circ}\text{C}$  per 24 ore).

Viene anche confermato l'importante ruolo del litio come mineralizzante sia con la zeolite A, che con la X. I risultati migliori sono stati ottenuti con il campione (Ba,Li)-A, dal quale si è avuta celsiana completamente monoclina dopo un riscaldamento alla temperatura di  $900^{\circ}\text{C}$  e successivo raffreddamento in aria (Dell'Agli et al., 2000).

#### *4.3.2 I vantaggi della zeolite A*

Alla luce dei risultati riportati nei precedenti paragrafi è possibile evidenziare i seguenti vantaggi, derivanti dall'utilizzo di un precursore zeolitico di tipo A nella sintesi della celsiana in forma monoclina:

1. estrema termolabilità della forma scambiata al bario: la distorsione reticolare prodotta nella zeolite 4A dall'introduzione del catione bario, ha l'effetto di abbassare sia la temperatura alla quale si registra il collasso termico della

struttura zeolitica (200°C dopo 2 ore di trattamento), sia le temperature relative alle successive trasformazioni amorfo → esagonale → monoclina, rispetto al precursore zeolitico X considerato nelle medesime condizioni;

2. esatta stechiometria della celsiana: la zeolite 4A ( $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) presenta rapporti  $\text{Si}/\text{Al}=1$  e  $\text{Si}/\text{O}=1/4$  coincidenti con quelli della celsiana  $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ . In termini di composizione chimica, la zeolite A è dunque il precursore ideale perchè, opportunamente scambiata al bario-stronzio e dopo la deidratazione, riproduce esattamente la composizione stechiometrica della celsiana, riducendo in tal modo il rischio dell'insorgenza di fasi diverse da quella voluta. Ne beneficia la purezza del prodotto finale, requisito fondamentale per le prestazioni meccaniche, termiche ed elettriche offerte da un ceramico;
3. agente mineralizzante già presente (Na): l'azione mineralizzante del sodio nella trasformazione polimorfa esacelsiana → celsiana monoclina permette di ridurre le fasi del processo in relazione all'acquisizione dall'esterno del mineralizzante; l'azione dello stesso diventa anche più efficace grazie alla distribuzione omogenea del catione nella struttura zeolitica di partenza. Nei sistemi tradizionali di sintesi, basati sulla miscelazione e la sinterizzazione delle polveri degli ossidi di base del composto, l'azione del mineralizzante era strettamente correlata all'adduzione e alla dissoluzione omogenea dello stesso nella esacelsiana (*Lee e Aswath, 2003*), mentre nella sintesi a partire da un precursore zeolitico Ba-A, il piccolo ammontare di mineralizzante richiesto coincide proprio con il sodio residuo del processo di scambio e questo è, uniformemente distribuito nel precursore, (*Dell'Agli et al., 2002*);
4. formazione di germi di cristallizzazione della struttura monoclina: a partire da 500°C, nella fase amorfa derivante dal collasso termico della struttura della zeolite A pre-scambiata al bario, si rileva la presenza di piccoli cristalliti di celsiana monoclina i quali derivano dalle S.B.U. disperse nell'amorfo e fungono da germi di cristallizzazione; non impediscono alla forma esagonale di cristallizzare per prima dallo stato amorfo ma, rimanendo inalterati in questa fase, facilitano la trasformazione successiva esacelsiana → celsiana monoclina. Anche in questo caso il vantaggio consiste

nel non dover aggiungere dall'esterno tali nuclei di cristallizzazione vista la predisposizione della zeolite 4A a formarli spontaneamente;

5. basso costo e grande disponibilità: la zeolite 4A è la meno costosa tra le zeoliti sintetiche per la rapida cinetica di cristallizzazione e il suo impiego industriale è fortemente consolidato (raffinazione del petrolio ed elaborazione dei gas nell'industria petrolchimica, dessiccaggio di refrigeranti e gas industriali, produzione di detersivi).

#### *4.4 La celsiana di stronzio*

La celsiana di stronzio, avente formula chimica  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , è nota, al pari della celsiana di bario, per le buone proprietà termiche ed elettriche. Essa può avere, infatti, interessanti applicazioni sia come refrattario, avendo un basso coefficiente di dilatazione termica e una elevata temperatura di fusione (*Bansal e Hyatt*, 1991), che come supporto per circuiti integrati, essendo caratterizzato da una bassa costante dielettrica (*Kobayashi*, 2001).

Così come accade per la celsiana di bario, anche nella maggior parte delle procedure di sintesi della celsiana di stronzio si rileva, inizialmente, la cristallizzazione della forma polimorfa esagonale della celsiana, detta esacelsiana, caratterizzata da un elevato coefficiente di dilatazione termica, ed è necessario raggiungere temperature superiori a  $1200^\circ\text{C}$  al fine di ottenere la completa trasformazione di esacelsiana in celsiana monoclinica.

Diversi sono i metodi, ritrovabili in letteratura, utilizzati per la sintesi del feldspato di stronzio. *Bansal et al.* (1991), ad esempio, portarono a fusione una miscela di ossidi, di composizione stechiometrica, raggiungendo temperature dell'ordine dei  $2000^\circ\text{C}$ , al fine di ottenere un precursore vetroso, sottoposto poi a pressatura isostatica a caldo ( $1350^\circ\text{C}$  per 4 ore) o a freddo; il manufatto così ottenuto ha subito un processo di sinterizzazione a differenti temperature, variabili tra gli  $800^\circ\text{C}$  e i  $1500^\circ\text{C}$ , con tempi di trattamento compresi tra le 10 e le 20 ore. *Talmy et al.* (1992) hanno ottenuto la celsiana di stronzio trattando termicamente, a  $1350^\circ\text{C}$  per 5 ore, miscele di  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . *McCauley* (2000), invece, usò miscele di  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e acido silicico calcinato, trattandole termicamente a temperature e tempi crescenti, fino a  $1500^\circ\text{C}$  e 72 ore, dapprima per ottenere la

fusione dei componenti di partenza, poi per conseguire il feldspato. Kobayashi e Inagaki (2004) sono partiti da una miscela di caolino ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{SrCO}_3$ , calcinata a  $800^\circ\text{C}$  per diverse ore; il prodotto ottenuto è stato macinato e poi compresso uniassialmente in modo da ottenere dei sottilissimi dischi da sottoporre a sinterizzazione, con trattamenti termici compresi tra i  $950^\circ\text{C}$  e i  $1200^\circ\text{C}$ .

Tutte le metodologie riportate prevedono dapprima la cristallizzazione di una fase esagonale metastabile, poi di quella monoclina, così come nel caso della celsiana di bario. Anche per la celsiana di stronzio, infatti, la fase esagonale risulta favorita, rispetto alla monoclina, dal punto di vista energetico, essendo caratterizzata da una struttura cristallina più semplice (di carattere prettamente bidimensionale, con i tetraedri posti a formare dei piani paralleli tra cui lo ione stronzio va a disporsi per compensare l'eccesso di cariche negative dovuto alla sostituzione del silicio da parte dell'alluminio). La forma monoclina è invece caratterizzata da una struttura cristallina tridimensionale, con la completa condivisione dei quattro vertici dei tetraedri.

Ciò nonostante, la cinetica relativa alla trasformazione polimorfa esacelsiana  $\rightarrow$  celsiana risulta essere ragionevolmente veloce, molto più che nel caso del bario. Bansal e Drummond (1993) hanno infatti dimostrato che è possibile ottenere la fase monoclina con trattamenti termici a  $1200^\circ\text{C}$  della durata di due ore, utilizzando una miscela di  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  portata a fusione e raffreddata in modo da ottenere un precursore di tipo amorfo. L'energia di attivazione relativa alla trasformazione polimorfa è stata valutata essere  $126 \pm 12$  kcal/mol.

#### *4.5 Scopo della tesi*

Da quanto riportato nei precedenti paragrafi appare chiara l'importanza del problema della riduzione delle temperature e dei tempi alle quali si realizza la trasformazione completa esacelsiana  $\rightarrow$  celsiana monoclina, in un processo di sintesi che prevede come precursore una zeolite di tipo 4A scambiata al bario (Ba-A). Ricordiamo che, in tutti i processi di sintesi, la forma cristallina che si ottiene ha struttura esagonale ed è caratterizzata da proprietà termomeccaniche scadenti, che non ne consentono l'impiego. La trasformazione da struttura esagonale a

monoclina è estremamente lenta e richiede temperature elevate (>1500°C) e tempi di trattamento lunghi (24-48 ore), in presenza di mineralizzanti e/o germi di cristallizzazione monoclini.

I risultati delle ricerche effettuate hanno senza dubbio confermato la validità dell'utilizzo di un precursore zeolitico per la sintesi di un ceramico a base di celsiana al bario, evidenziando che la zeolite 4A, per composizione chimica e "reattività", appare ideale. L'ulteriore tecnica sondata, tra l'altro con buoni risultati, è stata quella dei "mineralizzanti", sostanze come il litio e il sodio capaci di intervenire sulla cinetica della trasformazione, rendendola più veloce e al tempo stesso anticipando la temperatura di inizio della trasformazione.

In base a tali considerazioni il presente lavoro di tesi ha previsto una prima fase in cui l'attenzione è stata rivolta alla determinazione delle temperature e dei tempi a cui si ottiene la trasformazione completa esacelsiana → celsiana monoclina in un processo di sintesi che prevede come precursore una zeolite di tipo 4A scambiata allo stronzio (Sr-A). In una seconda fase si sono studiate miscele solide  $BaAl_2Si_2O_8$ - $SrAl_2Si_2O_8$  ottenute per trattamento termico di zeolite A preventivamente scambiata con bario e stronzio a diverse percentuali.

L'interesse per tale indagine risiede nel fatto che un ceramico a base di celsiana monoclina BAS+SAS dovrebbe garantire, vista la vicinanza dello stronzio con il bario, da una parte le ottime proprietà termiche ed elettriche proprie della celsiana di bario e dall'altra una più agevole trasformazione esacelsiana → celsiana monoclina, tipica dell'allumino-silicato di stronzio. In pratica l'introduzione degli ioni stronzio nel sistema BAS può essere vista come l'acquisizione di un mineralizzante che, sostituendosi isomorficamente al bario nella struttura cristallina, non ne altera drammaticamente le proprietà, ma al contrario, può esaltarne alcune (Talmy et al., 1992).

La possibilità di ottenere un materiale di grandi potenzialità tecnologiche con un processo snello ed efficace, come ha dimostrato di essere quello basato sul trattamento termico di un precursore zeolitico, rende più vicino il passaggio ad una fase applicativa sia in termini di produzione che in termini di impiego nei settori specifici.

## Riferimenti bibliografici

A.I.M.A.T. (1996), Manuale dei materiali per l'ingegneria – McGraw-Hill;

Bansal, N. P., Drummond, III, C. H. (1993), Kinetics of Hexacelsian-to-Celsian Phase Transformation in  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (5), p. 1321;

Bansal, N. P., Hyatt, M. J., Drummond, III, C. H. (1991), NASA Technical Memorandum, TM-103764, 21 pp;

Barrer, R., Marshall, D. (1964), Hydrothermal Chemistry of Silicates. P.XIII Synthetic Barium Allumino Silicates. *J. Chemistry Soc.*, p. 2296;

Bahat, D. (1969), Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics, *J. Mater. Sci.*, p. 855;

Bahat, D. (1970), Kinetic Study on the Hexacelsian-Celsian phase transformation, *J. Mater. Sci.*, 5, p. 805;

Chen, M., Lee, W., James, P. (1991), Preparation and Characterisation of Alkoxide-Derived Celsian Glass-Ceramics, *J. Non-Cryst. Solid*, 130, p. 322;

Colella, C. (1973), Il ruolo del litio nella sintesi idrotermale di endigtonite e cymrite, *Rend. Acc. Sci. Fis. Mater.* 40, p. 303;

Colella, C., Aiello, R. (1978), Thermal conversion of synthetic cymirite into hexagonal barium feldspar, *Thermochim. Acta*, 27, p. 253;

Coombs, D. S., Alberti A. et al. (1997), Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites on the International Mineralogical Association, Committee on New Minerals and Minerals Names, *Can. Mineralogist*, 35, p. 1571;

Davis, G. L., Tuttle O. F. (1952), Two new cristalline phases of the anortite composition, *Am. Jour. Sci. (Bowen Vol.)*, p. 107;

Dell'Agli, G., Ferone, C., Mascolo, M. C., Pansini, M. (2000), Thermal transformation of Ba-exchanged A and X zeolites into monoclinic celsian, *Solid State Ionics*, 127, p. 309;

Dell'Agli, G., Ferone, C., Mascolo, M. C., Pansini, M. (2002), New Insight into the Thermal Transformation of Barium-Exchanged Zeolite A to Celsian, *Chem. Mat.*, 14, p. 797;

Dittler, E. (1911), *Min. Petr. Mitt.*, 30, p. 118;

Drummond, C. H., Lee, W. E., Bansal, N. P., Hyatt, M. J. (1989), Crystallization of a barium aluminosilicate glass, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 10, 1485/d502;

Eskola, P. (1922), Silicates of Strontium and Barium, *Am. Jo. Scie. 5<sup>th</sup> s*, p. 4;

Fouquè, F., Michel-Levy, A. (1880), Sur la production artificielle de feldspaths a base de barate, de stronfiane et de plomb, *Bull. Soc. Min .France*, p. 3;

Ginsberg, A. S. (1915), Some artificial barium silicates, *Ann. Inst Polytech. Petrograd*, p. 23;

Guillem, M. C., Guillem, C. (1984), Kinetics and Mechanism of Formation of Celsian from Barium Carbonate and Kaolin, *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, p. 150;

Guillem Villar, M. C., Guillem Monzonis, C., Navarro, A. (1983), *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 82, p. 69;

Hoghooghi, B., McKittrick, J., Ata, A., Hesel, E., Loam, J. (1997), The effect of Li and Ba Concentrations of the Zeolite→ Glass→Celsian Phase Transformations, *Jou. Mat. Synthesis and Processing*, Vol.5 No.3;

Hoghooghi, B., McKittrick, J., Buttler, C., Desch, P. (1994), Synthesis of celsian ceramics from zeolite precursors, *Journal of Non-Crystalline solids*, 170, p. 303;

Hoghooghi, B., McKittrick, J., Hesel, E., Olivia Lopez (1994), Near-net-shape forming of celsian ceramics from ion-exchanged zeolite precursors, *Mat. Res. Soc. Symp. Pr.* Vol. 346;

Hoghooghi, B., McKittrick, J., Hesel, E., Olivia Lopez (1998), Microstructural development, densification, and hot pressing of Celsian ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81[4], p. 845;

Ito, T. (1950), X-ray Studies on Polymorphism, *Maruzen Co. Ltd.*;

Kobayashi, Y. (2001), Transformation kinetics from hexacelsian to celsian for powders having uniform particle size, *Ceramics International*, 27, p. 179;

Kobayashi, Y., Inagaki, M. (2004), Preparation of reactive Sr-celsian powders by solid-state reaction and their sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, p. 399;

Lee Kuo-Tong, Aswath, P. B. (2003), Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system. *Materials Science and Engineering A*, 352, p. 1;

Meier, W. M., Olson, D. H. (1992), Atlas of Zeolite Structure Types, *Butterworth-Heinemann London*;

Sorrel, C. A. (1962), Solid State formation of barium, strontium and lead in clay-sulfate mixture, *The American Mineralogist*, 58, p. 221;

Subramanian, M. A., Corbin, R. D., Chowdry, U. W. (1989), Anorthite-cordierite based ceramics from zeolites, *Advanced Ceram.*, 26, p. 239;

Subramanian, M. A., Corbin, R. D., Chowdry, U. W. (1989), US Patent 4,813,303, 21 March 1989;

Subramanian, M. A., Corbin, R. D., Farlan, R. D. (1986), X-ray and MAS NMR characterization of the thermal transformation of Li (Na)-Y zeolite to lithium aluminosilicates, *Material Res. Bull.*, 21, p. 1525;

Talmy, I. G., Haught, D. A. (1991), U.S. Patent 5,041,400 Aug. 20, 1991;

Talmy, I. G., Haught, D. A., Wuchina, E. J. (1992), Low temperature synthesis of high purity monoclinic celsian, in "Proc. of 6th International SAMPE Electronics Conference", Soc. Advancement of Material Processing Engineering, Colvina, CA, USA, p. 687;

Tredway, W. K., Rishbud, S. (1988), Gel synthesis of glass powders in the BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *J. Non-Cryst. Sol.*, 100, p. 278;

Yoshiki, B., Matsumoto, K. (1951), High-Temperature modification of barium feldspar, *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 34, p. 283.

## CAPITOLO V

### *La sinterizzazione*

#### *5.1 La preparazione delle polveri ceramiche*

La produzione di ceramici avanzati richiede l'utilizzazione di polveri di elevata purezza e uniforme granulometria. Esse si possono ottenere da materie prime naturali attraverso una serie di trattamenti chimici di purificazione oppure tramite la sintesi di prodotti chimici più semplici.

Una polvere ideale dovrebbe avere composizione chimica e purezza rigorosamente controllate, dimensione delle particelle micronica o submicronica, assenza di agglomerati, distribuzione stretta e centrata intorno al valore medio con morfologia sferica. Essendo la qualità della polvere ceramica un fattore critico nella preparazione dei ceramici avanzati, nel seguito vengono fornite alcune informazioni sulla loro sintesi e produzione.

##### *5.1.1 Produzione per reazione allo stato solido*

Tale metodo prevede una miscelazione e un trattamento ad alta temperatura delle materie prime. Durante il processo si formano le nuove fasi per reazione allo stato solido, attraverso un meccanismo di trasporto di materia per diffusione. Il prodotto viene macinato e non è insolito che la cottura e la macinazione siano ripetute più volte al fine di assicurare la reazione completa ed omogenea.

Tra le sostanze prodotte con questo metodo ritroviamo: polveri di spinello cubico ( $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o di ferrite di bario esagonale ( $\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), titanato di bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), cordierite ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) e carburo di silicio (SiC).

Una variante del sistema descritto può essere quello della fusione delle polveri reagenti. In questo caso esse vengono esposte ad un arco elettrico ad alta intensità,

che permette di raggiungere anche 6000°C. A seguito del raffreddamento si formano nuove fasi cristalline che vengono trattate con un metodo molto simile al precedente. In pratica questa è la tecnologia applicata ai refrattari elettrofusi, con la quale si possono ottenere ossidi e loro combinazioni ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ), mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), spodumene ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ma anche carburi: SiC, TiC e  $\text{B}_4\text{C}$ .

### *5.1.2 Produzione tramite decomposizione termica*

Si possono produrre ossidi ceramici per trattamento termico a temperature uguali o leggermente superiori a quella di decomposizione termica dei rispettivi carbonati, nitrati, acetati, ossalati ecc. secondo lo schema:



dove A, B e C rappresentano composti allo stato solido (s) o gassoso (g).

In questo modo si possono produrre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , SiC, ecc. Ovviamente, nel caso di ossidi misti, dopo la decomposizione, è prevista una reazione allo stato solido, governata ancora dalla diffusione, ma facilitata dal fatto che le distanze di percorso sono ridotte al minimo.

### *5.1.3 Produzione di polveri in fase vapore*

Questa tecnica va assumendo sempre maggiore importanza, dato che consente la produzione di polveri di dimensioni nanometriche, esenti da agglomerati, sovente di forma sferica. I principali inconvenienti sono legati alla difficoltà di produrre polveri multicomponenti a composizione definita e al fatto che esse sono accompagnate da volumi considerevoli di gas, che richiedono l'impiego di sistemi di separazione complicati e non sempre quantitativi, come filtri meccanici ed elettrostatici.

I reagenti possono essere gas, liquidi o solidi che devono essere in ogni caso portati nella fase di vapore: le temperature di reazione possono raggiungere anche i 1300°C. La tecnica può prevedere reazioni gas-gas, gas-solido, e decomposizione in fase di vapore.

Con questo procedimento sono prodotte industrialmente polveri di MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e le loro combinazioni.

#### 5.1.4 Metodi in soluzione

Normalmente questi metodi offrono il vantaggio della semplicità di preparazione, anche nel caso di composizioni complesse. L'obiettivo principale è quello di riprodurre allo stato solido l'omogeneità raggiunta a livello atomico o molecolare nella soluzione. Perciò il passo più delicato è quello della concentrazione e della rimozione del solvente.

Una classificazione di massima può essere fatta considerando la tecnica adottata per eliminare il solvente:

- ✓ precipitazione-filtrazione;
- ✓ evaporazione del solvente (spray-drying);
- ✓ congelamento (freeze-drying);
- ✓ sintesi idrotermale;
- ✓ processo sol-gel.

*Precipitazione-filtrazione* – È la tecnica chimica tradizionale e si basa sulla preparazione di una soluzione contenente i cationi desiderati da miscelare con un appropriato agente precipitante, in genere un'altra soluzione. Il precipitato viene filtrato, lavato, essiccato e, se necessario, calcinato.

*Evaporazione (spray drying)* – Il metodo più semplice per mantenere l'omogeneità di una soluzione consiste nel suddividerla in goccioline ed evaporare rapidamente il solvente. In questo modo si minimizza il volume entro il quale può aver luogo la segregazione e la perdita dell'omogeneità. Questo obiettivo è raggiunto utilizzando un apparecchio nebulizzatore, detto atomizzatore. Le soluzioni saline sono fatte fluire in pressione attraverso un ugello che le suddivide in goccioline aventi taglia compresa tra 190 e 100 micrometri. Esse sono rapidamente essiccate da una controcorrente di aria calda tra 250 e 400°C.

I parametri critici di processo sono la viscosità e la portata di alimentazione all'ugello, le caratteristiche dell'atomizzatore e la temperatura dei gas caldi.

Questa tecnica viene utilizzata anche per le polveri ottenute dalle reazioni allo stato solido al fine di ottenere dei granuli sferoidali più facilmente colabili negli stampi.

*Congelamento (freeze drying)* – Questa tecnica consente la preparazione di polveri molto fini, pure e reattive, nella forma di granuli sferoidali. Essa consiste

in tre fasi: atomizzazione della soluzione in minutissime gocce, rapido congelamento delle medesime, essiccamento sotto vuoto per sublimazione del solvente. Il principale vantaggio di questa tecnica è l'ottenimento di polveri ad alta omogeneità e di composizione complessa, come quella necessaria per i superconduttori ceramici ad alta temperatura critica, per esempio il composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ .

*Sintesi idrotermale* – Questo processo, relativamente recente, permette la sintesi diretta di ossidi anche complessi e garantisce un valido controllo dell'omogeneità e dell'uniformità delle caratteristiche morfologiche. La sintesi consiste nel trattare a temperatura e pressione relativamente elevate, fino a 400°C e 100 MPa, i vari reagenti, costituiti da sali, ossidi, idrossidi, polveri metalliche in soluzione o sospensione. La nucleazione e la crescita di una nuova fase, in queste particolari condizioni, determinano la formazione di polveri submicroniche di ossidi.

La calcinazione del prodotto idrotermale non è necessaria perché esso si presenta come una polvere cristallina anidra sulla quale spesso non è neanche indispensabile procedere alla macinazione, a meno che la crescita dei cristalli non abbia ecceduto il valore previsto per la successiva utilizzazione della polvere.

*Processo sol-gel* – Questa tecnica offre la possibilità di ottenere polveri di elevata omogeneità e purezza e di sintetizzare ceramici effettivamente nuovi. La sua versatilità consente di preparare, oltre alle polveri, solidi massivi, fibre, strati spessi e sottili. In particolare, tale processo consta di due stadi distinti (Segal, 1989; Thomas, 1988): nel primo si effettua la preparazione di dispersioni colloidali di ossidi o idrossidi, in cui la grandezza delle particelle disperse è, per definizione, compresa tra 1 nm e 1 µm; nel secondo si ha la produzione di geli monolitici, che vengono in seguito calcinati per ottenere polveri di ossidi. I vantaggi di questa procedura, rispetto ai metodi convenzionali di sintesi, sono rappresentati da temperature di reazione più basse e da una migliore omogeneità delle polveri ottenute. La Sumitomo Chemicals e la Toyosoda, entrambe giapponesi, già da alcuni anni producono polveri di allumina e zirconia utilizzando questa tecnologia.

## 5.2 La formatura

Nel processo produttivo la formatura è lo stadio durante il quale una certa quantità di polvere viene modellata nella forma voluta, che sarà più o meno vicina a quella finale dopo il trattamento termico di sinterizzazione. La dimensione finale può essere perfezionata con operazioni di finitura.

Oltre alla forma desiderata, la microstruttura e il numero dei pezzi possono essere decisivi sulla scelta del metodo. I metodi di formatura dei ceramici avanzati possono essere suddivisi in:

- pressatura,
- formatura plastica,
- colatura,
- deposizione su nastro.

Dal momento che queste polveri non presentano plasticità, esse devono essere unite a uno o più additivi al fine di ottenere, attraverso la formatura, un pezzo (detto “crudo, o “verde”) con caratteristiche meccaniche tali da consentire la sua manipolazione. Questa necessità rappresenta una complicazione e talvolta viene scelto un metodo di formatura più costoso e impegnativo pur di evitare additivi che possono essere fonte di difetti nel pezzo finito.

### 5.2.1 Formatura tramite pressatura polveri

La pressatura di una polvere ceramica può essere realizzata in modi diversi: a freddo oppure a caldo, mediante pressatura uniassiale o isostatica oppure tramite pressatura a umido.

*Pressatura uniassiale a freddo* – Può essere definita come la compattazione e la simultanea formatura di una polvere contenente una piccola percentuale di legante organico o di acqua (<2%) alla pressione di qualche decina di MPa. A seconda della pressa utilizzata, meccanica o idraulica, della forma e della dimensione del pezzo, la velocità di produzione può variare da uno a qualche centinaio di pezzi al minuto.

La pressatura prevede tre stadi:

- ✓ riempimento;
- ✓ compattazione;
- ✓ estrazione.

Dopo la pressatura il pezzo presenta spesso una distribuzione disomogenea della densità: infatti è da osservare che le dimensioni del pistone, rispetto a quelle dello stampo e del pezzo, possono avere una profonda influenza sulla compattazione. Difetti comuni di pressatura monoassiale sono la laminazione e la formazione di fratture interne e localizzate che possono determinare la rottura spontanea del pezzo dopo l'estrazione e l'adesione della polvere alle pareti dello stampo. Mentre i primi inconvenienti sono da imputare principalmente alla polvere non omogenea, l'ultimo dipende per lo più dalla precisione meccanica della costruzione dello stampo e dalla sua rigidità. Comunque l'uso di lubrificanti è una pratica consigliabile nella maggior parte dei casi, purché non si preveda la preparazione di un numero molto limitato di campioni.

*Pressatura isostatica a freddo* – Rispetto al metodo precedente, la pressatura isostatica consente di comprimere la polvere secondo ogni direzione e offre notevoli vantaggi: una limitata distorsione del pezzo durante la sinterizzazione, l'impiego di leganti in quantità ridotta, la possibilità di raggiungere densità più elevate e di stampare oggetti di grandi dimensioni, con rapporto altezza/diametro superiore a 200.

La polvere viene caricata in un contenitore a pareti flessibili che viene posto nella camera ove viene fatto fluire il liquido che trasmette la pressione (25-250 MPa). Un'alternativa all'utilizzo della polvere è l'introduzione nel recipiente di un compatto crudo, ottenuto tramite pressatura uniassiale: in questo modo si migliora la compattazione del pezzo.

Nonostante la maggiore lavorabilità del pezzo crudo, il difetto del sistema consiste nel fatto che le superfici dell'oggetto restano poco rifinite e che i ritmi di produzione sono piuttosto limitati.

*Pressatura uniassiale a caldo* – Questa tecnica consente di realizzare la densificazione con l'applicazione simultanea di pressione e calore. I vantaggi peculiari della pressatura a caldo consistono nel fatto che si può ottenere una microstruttura a grani anche inferiori al micron. Gli svantaggi risiedono nel costo

molto elevato e nella possibilità di realizzare soltanto forme molto semplici che si traducono in una bassa produttività.

L'apparecchiatura è costituita da una coppia di punzoni e da una matrice montati all'interno di un forno sistemato in una pressa: per pressioni moderate (<40 MPa) si possono usare stampi di grafite, per pressioni superiori ai 120 MPa si possono utilizzare stampi in allumina o in carburo di silicio.

La grafite è comunque preferita, a causa del suo costo contenuto, della facilità di lavorazione e del basso coefficiente di dilatazione. Il principale svantaggio risiede nella sua reattività verso i ceramici e per limitare questo problema lo stampo può essere rivestito con un film di nitruro o carburo di silicio.

*Pressatura isostatica a caldo* – Si tratta del processo attraverso il quale la polvere è sottoposta simultaneamente al calore e ad una pressione isostatica ottenuta tramite un gas inerte (argon, azoto) tra 70 e 300 MPa. Con questo procedimento si ottengono prodotti praticamente esenti da porosità a temperature inferiori a quelle utilizzate nella sinterizzazione libera. Con questa tecnica si possono produrre pezzi di forma anche complessa, praticamente finiti: ciò permette di ridurre i costi di lavorazione, se si evitano la rettifica e la finitura superficiali che incidono molto sul costo delle altre tecniche di formatura.

*Pressatura a umido* – Questa tecnica si realizza tramite la pressatura di una sospensione e la contemporanea rimozione del liquido. Una caratteristica del processo è la possibilità di ottenere un prodotto compatto crudo, di densità omogenea, se la sospensione iniziale della polvere nel liquido (barbottina) rimane costante durante il procedimento. In questo modo nel materiale compatto finale non vi saranno significative variazioni di densità.

Gli svantaggi del processo, caratterizzato da una produttività piuttosto limitata, sono rappresentati dalla durata del ciclo che comprende anche un periodo di essiccazione, non privo di rischi per l'integrità del pezzo che, in mancanza di un adeguato legante, può risultare piuttosto fragile.

### 5.2.2 Formatura del materiale plastico

Per utilizzare questa tecnica è necessario l'impiego di polveri miscelate con quantità relativamente abbondanti di leganti in modo da fornire all'impasto

un'elevata plasticità. La formatura viene realizzata in due modi: per estrusione e per iniezione.

*Estrusione* – Questa tecnica, ampiamente utilizzata con i ceramici tradizionali, viene impiegata essenzialmente per la formatura di pezzi particolarmente sviluppati in una direzione, come possono essere i tubi oppure i supporti alveolari delle marmitte catalitiche dei motori a scoppio e delle centrali termiche.

Dato che per il confezionamento dell'impasto sono stati utilizzati quantitativi abbondanti di additivi, il loro allontanamento o la loro combustione possono porre dei problemi durante il ciclo termico della sinterizzazione del pezzo. Lo stadio dell'eliminazione del legante è un passo delicato che deve essere affrontato in laboratorio ed essere poi trasferito al processo pilota e alla produzione con molta cautela.

Il legante deve evaporare o bruciare in condizioni ben controllate, senza che la temperatura aumenti localmente, perché ciò provocherebbe densificazioni differenti e un eccessivo aumento della porosità, ineliminabile con la cottura. Viceversa, non sono eliminabili i difetti della disomogeneità e della laminazione, che possono derivare da una pressione non equilibrata sulla filiera o da difetti della coclea o dello stantuffo premente.

*Iniezione* – Questa tecnica è utilizzata, quando si vogliono realizzare oggetti di forma complicata. Come nel caso precedente, la polvere viene addizionata di un legante polimerico e di additivi speciali, caso per caso, per essere granulata e immessa nella macchina che è riscaldata in modo da conferire plasticità al legante e all'intera massa. Questa, divenuta plastica, può essere spinta nello stampo tramite un pistone o una coclea.

I parametri che devono essere tenuti sotto controllo sono: il quantitativo di materiale introdotto nella camera di compressione, la temperatura della camera, la pressione e la velocità del pistone o della coclea e i tempi di chiusura e apertura dello stampo.

Confrontata con le tecniche di pressatura, l'iniezione può essere usata per realizzare pezzi di forma complicata grazie all'elevata fluidità della massa durante il riempimento dello stampo. Un altro vantaggio consiste nell'ottenere un compatto crudo molto omogeneo. Rispetto alla pressatura, questa tecnica presenta il difetto di cicli di produzione più lunghi, oltre il costo dello stampo e della

macchina, molto più impegnativi dal punto di vista costruttivo e della manutenzione.

### *5.2.3 Formatura per colaggio e deposizione*

Nel caso del colaggio, la polvere è miscelata con leganti e additivi in modo da conferire all'impasto caratteristiche reologiche specifiche: la massa che si ottiene deve essere molto più fluida che nel caso della formatura a "plastico" ed è molto simile a quella utilizzata per i ceramici tradizionali. Il processo è semplice, non richiede attrezzature costose e consente di realizzare forme complesse anche di notevoli dimensioni.

Le tecniche di deposizione possono utilizzare le polveri sotto forma di sospensioni più o meno fluide ovvero allo stato secco. Si distinguono i seguenti procedimenti: deposizione su nastro continuo e deposizione a spruzzo.

*Deposizione su nastro continuo* – Si tratta del processo, noto come "tape casting", che consente di produrre film spessi o lamine di ceramica a partire da una sospensione della polvere in un fluido costituito da solvente, legante, plastificante e disperdente.

La sospensione è posta entro un contenitore e versata sul supporto costituito da un nastro continuo di plastica che scorre al di sotto. Una coppia di coltelli (doctor blades), regolabili in altezza rispetto al piano del nastro corrente, determina lo spessore. Durante lo scorrimento, il solvente evapora dall'impasto che acquista una plasticità tale da consentirne l'avvolgimento e la successiva lavorazione che comprende, di solito, punzonature, tagli, ecc., in modo da ricavare gli oggetti che saranno sottoposti al ciclo di cottura e sinterizzazione.

*Deposizione a spruzzo* – Il procedimento viene spesso impiegato quando si vuole rivestire un oggetto, generalmente metallico: il sistema è basato su tecniche mediante le quali una polvere ceramica viene fusa e proiettata su una superficie. La fusione viene realizzata con tecniche diverse: mediante fiamma, arco elettrico oppure plasma.

### 5.3 La sinterizzazione

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 (ritiro). Il consolidamento del compatto si realizza grazie alla formazione di legami tra i grani; se durante la sinterizzazione si verifica fusione, questa non può che essere localizzata al fine di conservare un'integrità al pezzo nel suo insieme.

Per i materiali refrattari, o per quelli che si decompongono prima di fondere, la sinterizzazione è l'unico mezzo per produrre dei pezzi a temperature inferiori a quelle di fusione o di decomposizione. Il processo è preceduto da una fase di formatura, durante la quale il pezzo viene formato tramite le tecniche citate in precedenza, che dipendono dalle sue dimensioni e dalla sua complessità. Il pezzo prodotto viene in seguito consolidato e densificato tramite il trattamento termico.

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.

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.

I tre meccanismi verranno descritti in maniera approfondita nel corso del capitolo. Se il materiale, dopo aver subito un processo di sinterizzazione, ha la stessa composizione chimica della polvere iniziale, si parla di sinterizzazione non reattiva: essa rappresenta il caso più comune. In certi casi invece la polvere iniziale può essere composta da una miscela di due (o più) composti chimici: in questo caso il trattamento termico permette da un lato la formazione di un nuovo

composto chimico, dall'altro di densificare questo nuovo materiale. Si parla allora di sinterizzazione reattiva.

La sinterizzazione, come tutti i fenomeni chimico – fisici, deve soddisfare due condizioni: l'una termodinamica, l'altra cinetica. La prima è legata alla diminuzione di energia superficiale: un sistema massivo, infatti, è più stabile di uno disperso (*Bernache-Assolant*, 1998). 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.

L'aspetto cinetico, invece, è legato fondamentalmente alle forze di pressione: quelle esercitate sui grani da parte della fase gassosa e quelle dovute alla fase solida, le quali invece agiscono sui pori presenti in quest'ultima. In particolare, i grani cristallini (caratterizzati da un raggio di curvatura positivo) sono sottoposti a forze di compressione, mentre i pori (caratterizzati da un raggio di curvatura negativo) subiscono l'azione di forze di trazione. Nel caso in cui la superficie non fosse sferica, essa è comunque caratterizzata da due raggi di curvatura principali, tra cui il minore impone il segno della curvatura totale (e quindi il tipo di forze cui è sottoposta la superficie).

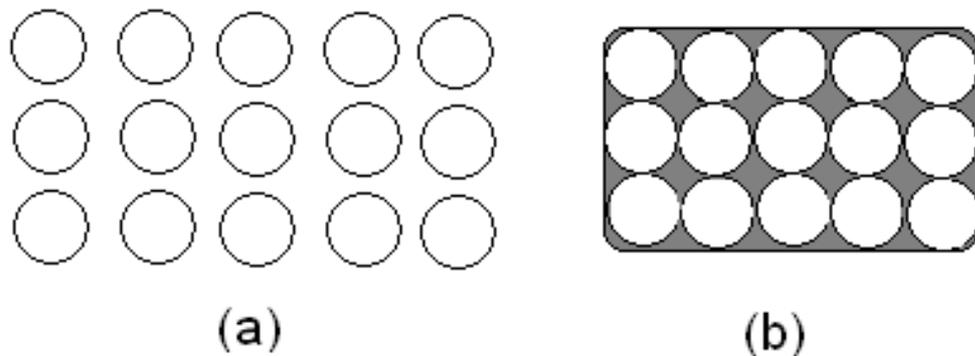
Nel corso del processo di sinterizzazione, il sistema può (in via teorica) evolvere in due modi distinti: nel primo caso, i grani si saldano, poi densificano ed ingrossano; nel secondo, i grani s'ingrossano, poi si saldano e densificano. Questa seconda modalità risulta, da un punto di vista cinetico, impossibile, dato che la velocità di densificazione diminuisce molto rapidamente quando la dimensione dei grani aumenta. Ecco perché i due fenomeni avvengono contemporaneamente nel corso della sinterizzazione.

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.

### *5.3.1 Sinterizzazione viscosa*

In questo caso la composizione chimica del sistema e la temperatura usata durante il processo producono una quantità di fase liquida di composizione chimica

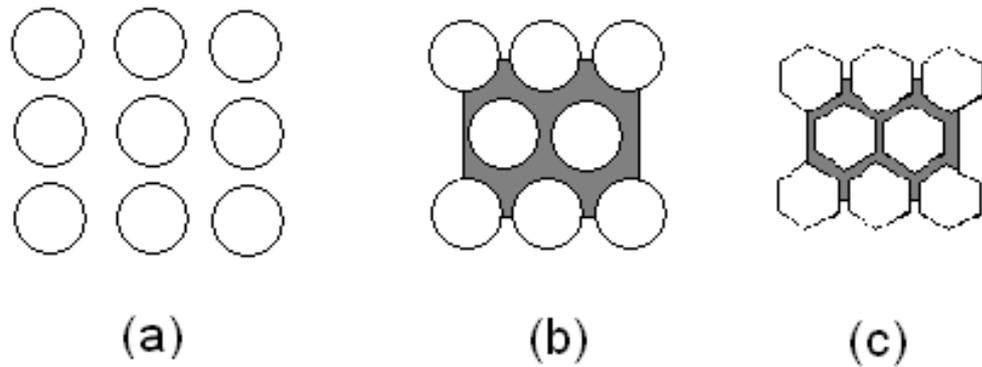
propria, diversa dalle fasi reagenti, sufficiente a eliminare la fase gassosa inizialmente presente tra le particelle. Basta che circa il 20% del volume iniziale sia trasformato in una fase fluida per riempire la quasi totalità delle porosità iniziali. In questo modo il consolidamento delle polveri può avvenire attraverso la formazione e lo scorrimento viscoso del liquido sotto le forze di capillarità durante il trattamento termico (figura 5.1) e, infine, la vetrificazione durante il raffreddamento. Questo processo è usato nella produzione di taluni ceramici tradizionali, in particolare la porcellana.



**Figura 5.1** Rappresentazione schematica della sinterizzazione viscosa: (a) polvere non sinterizzata; (b) formazione della fase liquida, scura, che consolida la fase chiara.

### 5.3.2 Sinterizzazione con fase liquida

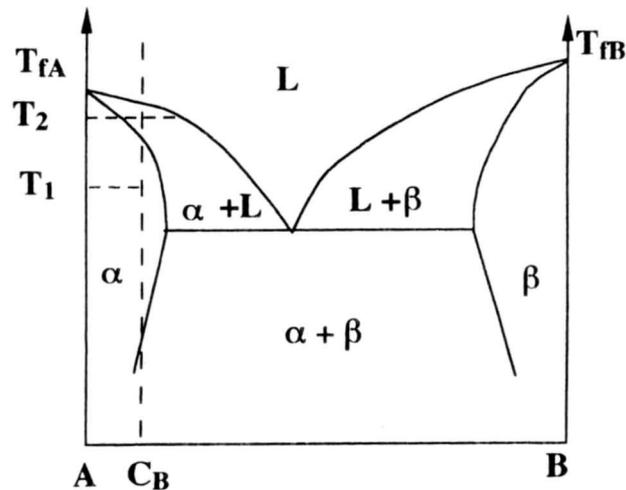
Come nel caso precedente, si forma una fase liquida, ma in quantità minore e quindi non sufficiente a rimuovere totalmente la fase gassosa presente. In questo caso, per ottenere una densificazione completa è necessario che il sistema subisca anche una variazione nelle dimensioni e nella forma dei grani (figura 5.2).



**Figura 5.2** Rappresentazione schematica della sinterizzazione con fase liquida: (a) polvere non sinterizzata; (b) formazione di una fase liquida minoritaria, scura, che aggrega le particelle; (c) dissoluzione e precipitazione del materiale maggioritario in grani cristallini.

Questo sistema è importante per quei materiali nei quali la sinterizzazione via stato solido o non è raggiungibile oppure è troppo impegnativa sul piano tecnologico, perché esige, per esempio, temperature troppo elevate. Alcuni di questi materiali, per i quali gli additivi sono indicati in parentesi, sono MgO (CaO-SiO<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MgO-SiO<sub>2</sub>), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (MgO) e UO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>).

Perché il meccanismo risulti efficace, è necessario che la fase liquida possa formarsi a temperature relativamente basse e, una volta formatasi, possa bagnare il materiale solido maggioritario, formando un film continuo, percorribile prima dal gas rimasto intrappolato e poi dal flusso di materia necessario per rimodellare i grani ed eliminare la porosità residua. La fase liquida può essere permanente se, nel diagramma di stato del sistema, ad una temperatura pari a quella di sinterizzazione, coesistono una fase liquida ed una fase solida (temperatura T<sub>2</sub> per la composizione C<sub>B</sub>, figura 5.3). Essa può invece essere transitoria se il ciclo di riscaldamento è sufficientemente rapido, per cui l'omogeneizzazione allo stato solido non ha il tempo per effettuarsi: ciò può determinare la fusione parziale e locale della composizione eutettica, anche se l'equilibrio corrisponde ad una zona di soluzione solida (temperatura T<sub>1</sub>, figura 5.3). Durante il raffreddamento la fase liquida genera, normalmente, un vetro che determina mediocri proprietà meccaniche nel materiale sinterizzato. Ecco perché l'eliminazione di quest'ultima rappresenta uno dei problemi più interessanti e impegnativi per la scienza e la tecnologia ceramica contemporanea.



**Figura 5.3** Diagramma di stato binario che evidenzia la sinterizzazione in presenza di una fase liquida transitoria o permanente.

Il metodo si è dimostrato utile soprattutto per solidi covalenti come il  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e il  $\text{SiC}$ , nonché relativamente vantaggioso sul piano economico, dato che permette di realizzare la sinterizzazione a temperature contenute con evidente beneficio energetico e tecnologico.

Gli svantaggi del sistema sono collegati alla permanenza dell'additivo di sinterizzazione nella microstruttura, spesso tra i grani del materiale. La fase potrebbe diventare fluida, favorire lo scorrimento viscoso e determinare un'instabilità dimensionale durante l'esercizio ad alta temperatura del prodotto sinterizzato.

Per evitare questo difetto la ricerca è mirata alla messa a punto di sistemi che possano eliminare la fase liquida dopo che essa abbia svolto il proprio ruolo. L'eliminazione non deve essere pensata solo come un allontanamento fisico (per esempio l'evaporazione del  $\text{LiF}$  nel  $\text{MgO}$ ), ma anche come trasformazione in una fase stabile, cristallizzata in modo irreversibile dopo la sinterizzazione, come avviene nel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  additivato con  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Di seguito sono riportate le tre fasi che caratterizzano la sinterizzazione in fase liquida.

*Prima fase: riarrangiamento*

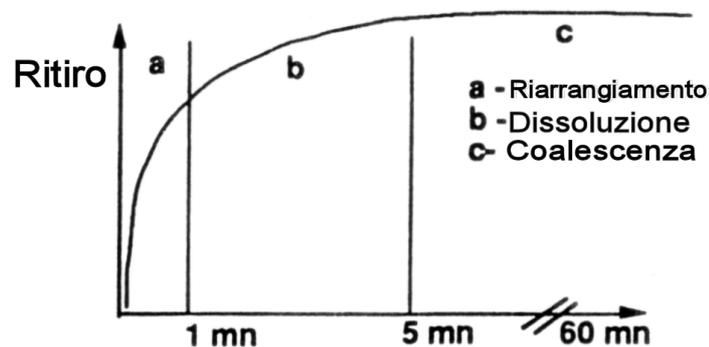
Durante la fusione avviene un rapido ritiro determinato dallo scorrimento reciproco delle particelle, il quale si manifesta in un tempo relativamente breve.

*Seconda fase: dissoluzione – precipitazione*

Se durante il riarrangiamento, la quantità di fase liquida non è sufficiente per riempire tutta la porosità, il liquido servirà da ponte tra i grani. In questi ponti liquidi si sviluppano delle forze capillari, che mettono in compressione i grani nei punti di contatto. Questa compressione determinerà un aumento della solubilità del materiale in quel punto (se tale solubilità esiste). Nei punti di contatto in compressione la materia sarà disciolta ed essa andrà a depositarsi (precipitazione) nelle zone non sollecitate, vale a dire sulla superficie dei pori. Questa redistribuzione di materia determinerà una densificazione del materiale. Alla fine di questa fase, molto più lunga della precedente, la porosità risulterà relativamente modesta.

*Terza fase: ricristallizzazione (coalescenza)*

Dato che la maggior parte della porosità è scomparsa, i bordi dei grani possono spostarsi e determinare un ingrossamento dei grani stessi. A seconda della composizione chimica iniziale, essi potranno essere solidi o liquidi, Durante questa fase, l'evoluzione della microstruttura è molto importante e condiziona le proprietà del materiale sinterizzato. L'insieme di queste tre fasi e il loro avvicendamento sono schematizzati nella figura 5.4.



**Figura 5.4** Le fasi principali della sinterizzazione in fase liquida.

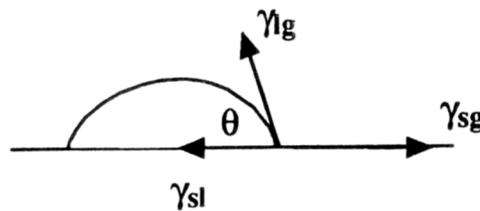
Di seguito vengono riportati i fattori di cui tener conto per ottimizzare il processo di sinterizzazione in fase liquida.

*La frazione volumica del liquido* – Se essa è sufficiente, può permettere una sinterizzazione per semplice scorrimento viscoso. In caso contrario, un volume eccessivo può essere controproducente, poiché le forze capillari decrescono, quando il volume di fase liquida cresce; tutto dipende da quale è lo stadio che limita la sinterizzazione: diffusione o dissoluzione. Solo nel primo caso, infatti, la presenza della fase liquida sarà utile.

*Energie interfaciali e bagnabilità* – Per essere efficace, la fase liquida deve distendersi sul solido, avvicinare i grani, quindi creare ponti tra essi. Tutto ciò richiede che il solido sia bagnato dal liquido e che il liquido possa infiltrarsi tra i grani stessi.

Si consideri ad esempio un solido sul quale è stata posta una goccia di liquido (figura 5.5). Tra liquido e solido da un lato e liquido e gas dall'altro, esistono delle tensioni superficiali indicate rispettivamente con  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{sg}$ . Nel punto di contatto tra solido, liquido e gas, l'equilibrio delle forze di tensione superficiale implica la seguente relazione, detta di *Young – Duprè*:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta$$



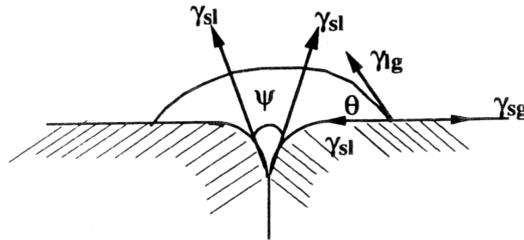
**Figura 5.5** Angolo di contatto solido – liquido

L'angolo  $\theta$ , così definito, è denominato angolo di contatto.

Sono prevedibili tre casi:

- se la tensione superficiale  $\gamma_{sg}$  è maggiore della somma delle tensioni superficiali  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lg}$ , nessun angolo soddisfa la condizione precedente: il liquido si distende sul solido e si dice che il liquido bagna il solido in modo più che perfetto;
- se l'angolo  $\theta$  è minore di  $90^\circ$ , il liquido bagna il solido;
- se l'angolo  $\theta$  è maggiore di  $90^\circ$ , il liquido non bagna il solido.

La sinterizzazione in fase liquida richiede che il liquido bagni il solido, e, se possibile, si distenda su di esso. Nel caso di un materiale costituito da grani, possono comparire dei bordi (figura 5.6) e nel punto di contatto tra il bordo dei grani ed il liquido appare un angolo  $\psi$ , detto angolo diedro.



**Figura 5.6** Angolo di contatto solido – liquido ed angolo diedro al bordo dei grani

L'equilibrio in questo punto conduce alla seguente relazione:

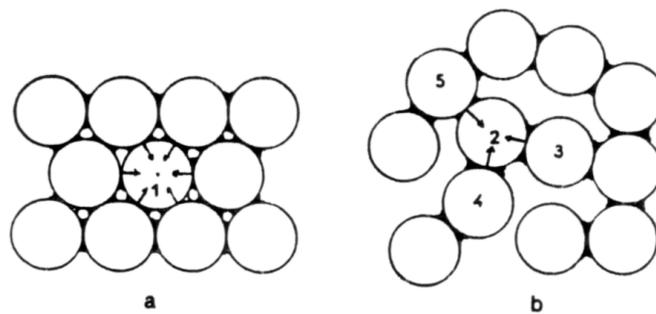
$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}\cos\psi/2$$

Nel caso in cui la tensione del bordo dei grani  $\gamma_{ss}$  sia superiore a  $2\gamma_{sl}$ , nessun angolo diedro è compatibile con la precedente relazione: i bordi dei grani non possono coesistere in equilibrio con la fase liquida e il liquido s'infiltra tra i grani. È il caso più favorevole per la sinterizzazione. In caso contrario, i bordi dei grani solidi, i quali possono formarsi durante il riscaldamento del materiale prima della comparsa della fase liquida, potranno coesistere con il liquido.

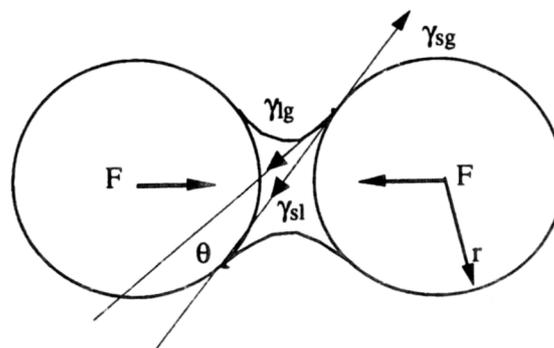
*La viscosità* – Essa deve essere la più bassa possibile. Interviene sia durante la fase iniziale (scorrimento viscoso), che in quella di diffusione. Un aumento di temperatura permette di abbassarla.

*Le forze capillari* – Queste forze agiscono nella prima fase del riarrangiamento. Sotto l'azione di sforzi di taglio, in assenza di forze di attrito, i grani possono spostarsi ed assumere una migliore compattezza (figura 5.7). Ciò suppone che l'arrangiamento dei grani non sia perfettamente simmetrico, dato che sarebbe facilmente dimostrabile che le forze applicate ad un grano si annullano due a due. Dopo questa prima fase, le forze capillari permetteranno sia di riempire la porosità per scorrimento viscoso (fase liquida importante), sia di mettere in compressione i

grani nei punti di contatto (figura 5.8). La curvatura negativa del menisco liquido genera una depressione nella fase liquida, la quale è in gran parte responsabile delle forze di compressione nei punti di contatto. A queste forze si aggiungono le forze dovute alla bagnabilità parziale di ogni sfera da parte del liquido; esse si applicano sul perimetro di contatto e tendono ad attirare le due sfere l'una con l'altra. La natura di queste forze capillari dipende, infatti, dal valore dell'angolo di contatto. Se la bagnabilità è buona (angolo  $\theta$  piccolo), le forze sviluppate dal menisco mettono i grani in compressione (caso favorevole alla sinterizzazione); al contrario, se l'angolo è troppo grande, le forze possono divenire repulsive (rigonfiamento, de-densificazione). Dato che il valore dell'angolo di contatto è fortemente dipendente dalle impurezze, dallo stato superficiale della polvere e dall'atmosfera, la sinterizzazione in fase liquida è anch'essa dipendente da questi parametri.



**Figura 5.7** Riarrangiamento dei grani sotto l'effetto delle forze di taglio della fase liquida



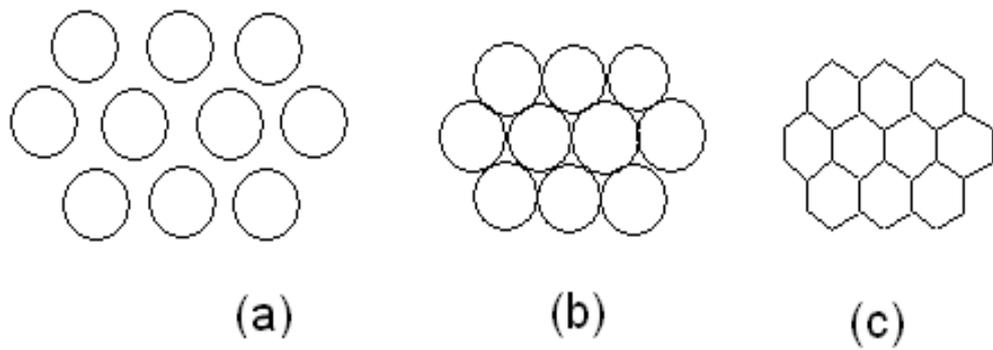
**Figura 5.8** Forze capillari tra due sfere collegate da un menisco liquido

*L'atmosfera gassosa* – Il suo ruolo può essere determinante: ad esempio, il tungsteno in presenza di argon si ricopre d'una pellicola d'ossido, mentre in atmosfera d'idrogeno tale pellicola scompare completamente. La bagnabilità del tungsteno da parte del rame liquido è pertanto differente a seconda dell'atmosfera utilizzata, risultando molto bassa nel primo caso ( $\theta=85^\circ$ ) e molto alta nel secondo ( $\theta=8^\circ$ ), assicurando un'ottima sinterizzazione (Huppmann, 1975). I metalli debbono dunque essere sovente sinterizzati sotto un'atmosfera protettrice.

*La solubilità* – Una grande solubilità del solido nella fase liquida è sempre favorevole per la sinterizzazione. Infatti, durante il riscaldamento, può verificarsi una pre-sinterizzazione in fase solida, con conseguente formazione di bordi di grano. Se il solido è solubile nel liquido, questi potrà distruggere i bordi formati in precedenza. Questo è il caso della sinterizzazione del carburo di tungsteno: essa è molto più rapida in presenza di cobalto (solubilità elevata) che in presenza di rame (solubilità nulla) nella fase iniziale del trattamento termico (Petzow, 1976). Lo stadio di dissoluzione – precipitazione è necessariamente attivato da una forte solubilità del solido nel liquido.

### 5.3.3 Sinterizzazione allo stato solido

Quando le particelle di una sostanza pura e cristallina vengono compattate e riscaldate in un'atmosfera inerte e ad una temperatura al di sotto del loro punto di fusione, esse si legano spontaneamente (sinterizzano) senza la formazione di una fase liquida. La densificazione avviene con la variazione della dimensione e della forma delle particelle (figura 5.9). Il fenomeno è reso possibile dalla diffusione degli atomi attraverso il reticolo cristallino, la superficie, il bordo dei grani ed eventualmente anche attraverso la fase gassosa (fenomeno di evaporazione – condensazione).



**Figura 5.9** Rappresentazione schematica della sinterizzazione in fase solida: (a) polvere; (b) compatto; (c) sinterizzato.

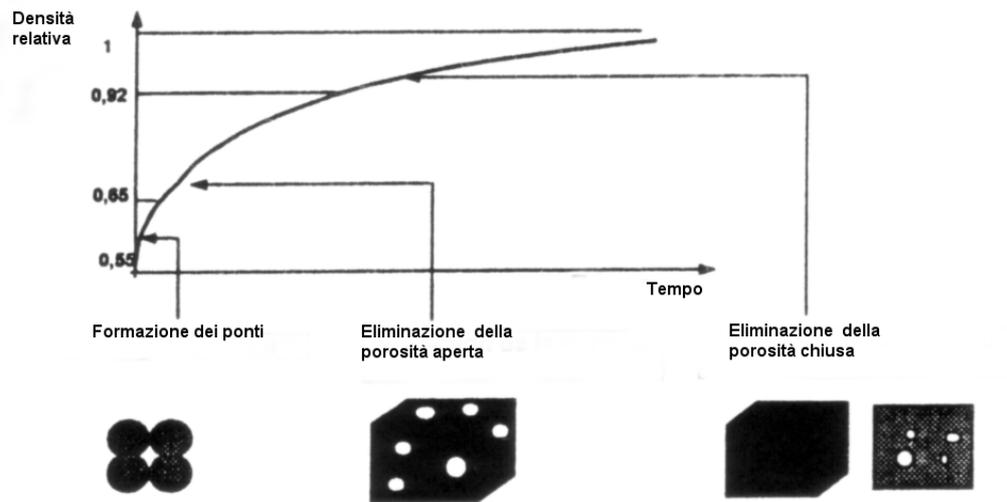
*Le tappe della densificazione* – Sia  $d$  la densità del campione (misurata tramite la massa volumica: massa/volume) e sia  $d_{th}$  la densità del campione totalmente denso (porosità nulla). Il rapporto  $d/d_{th}$ , denominato tasso di densificazione o densità relativa, viene indicato con  $\rho$ .

Il tasso di densificazione varia approssimativamente tra 0,55 per i pezzi crudi ed 1 per quelli sinterizzati. Ad una densità  $d$  corrisponde un volume  $V$ , alla densità teorica  $d_{th}$  un volume  $V_{th}$ . Il tasso di densificazione può pertanto essere espresso anche da  $V_{th}/V$ . La porosità  $p$  è il rapporto tra il volume dei pori ed il volume totale del campione, pori compresi; essa rappresenta pertanto una grandezza complementare al tasso di densificazione. Il suo valore è compreso tra 0 ed 1, ma, salvo casi particolari, varia tra 0,5 e 1 per i pezzi crudi e quelli sinterizzati:

$$\rho = \frac{V_{th}}{V} \quad p = \frac{V_p}{V} \quad p = 1 - \rho$$

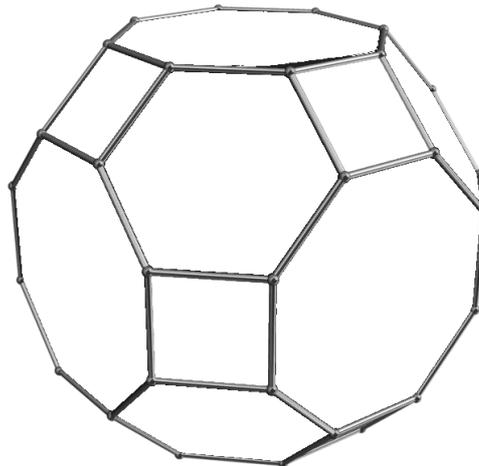
Se la sinterizzazione è condotta in condizioni isoterme, l'evoluzione della densità relativa in funzione del tempo segue una curva analoga a quella presentata nella figura 5.10. All'inizio il compatto ha una densità relativa compresa tra 0,5 e 0,6, a seconda della tecnica di formatura adottata. Rapidamente si stabiliscono dei ponti tra i grani (bordi dei grani) conferendo al materiale una certa resistenza meccanica senza che la densità aumenti di molto. Si stima che la tappa di realizzazione dei bordi dei grani termini quando la densità relativa è prossima a 0,65. Lo scheletro, realizzato in questo modo, è attraversato da pori cilindrici che comunicano con

l'esterno (porosità aperta). Questi pori si eliminano poco a poco e alla fine della sinterizzazione sono costituiti da sfere imprigionate all'interno del solido (porosità chiusa). L'eliminazione di questi pori è, spesso, difficile dato che bisogna eliminare i gas intrappolati all'interno della porosità chiusa. Si stima che la transizione dalla porosità aperta a quella chiusa avvenga quando la densità relativa è prossima a 0,92.



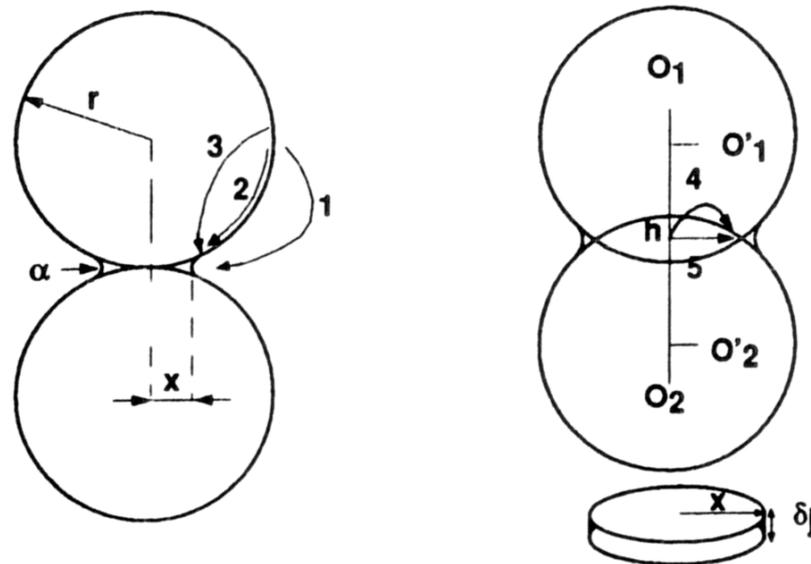
**Figura 5.10** *Le differenti tappe della sinterizzazione in fase solida.*

In base alle evidenze sperimentali, Kuczynsk e Kingery hanno sviluppato le prime teorie sulla sinterizzazione in fase solida. Queste prevedono una prima fase, durante la quale si formano i colli tra i grani, che viene modellata tramite la saldatura di due grani sferici aventi la stessa dimensione; le tappe successive sono modellate tramite la scomparsa dei pori cilindrici (porosità aperta) e quindi dei pori sferici (porosità chiusa) presenti in una struttura spaziale formata da grani aventi la forma di cubiottaedri troncati (figura 5.11).



**Figura 5.11** Elaborazione grafica di un cubottaedro troncato

La formazione di contatti tra i grani può essere dovuta a forze di tipo elettrostatico, oppure a legami chimici tra specie chimiche superficiali (ad esempio, eliminazione d'acqua con formazione di legami tra i grani). Una volta che il contatto è stato stabilito, i grani possono essere assimilati a sfere identiche di raggio  $r$ , legate tra loro da un toroide cilindrico (figura 5.12). Questo toroide presenta due raggi di curvatura: il primo ( $x$ ) è positivo, il secondo ( $\alpha$ ) è negativo.



**Figura 5.12** Le diverse migrazioni di materia durante la sinterizzazione di due grani.

L'insieme di due grani saldati da un toroide comporta la comparsa di tre interfacce:

- la superficie esterna dei grani che si trova in compressione (raggio di curvatura positivo);
- la superficie del bordo di grano toroidale che è in contatto con il gas. Essa possiede due raggi di curvatura, ma il più piccolo, il quale determina la curvatura più importante, è negativo. Questa curvatura negativa genera forze di trazione;
- l'interfaccia tra i due grani, o bordo dei grani, che può essere assimilata ad un piano.

La presenza di questi differenti raggi di curvatura induce dei gradienti di sollecitazione nel solido e dei gradienti di pressione nella fase gassosa. Essi determinano la diffusione di materia verso la superficie esterna del collo, la quale è in trazione e possiede la più bassa tensione di vapore (legge di diffusione di Fick). La materia può provenire da due fonti: dalla superficie dei grani o dal centro del bordo dei grani. Per ciascuna delle due fonti si possono considerare differenti cammini di diffusione.

Consideriamo inizialmente come fonte di materia la superficie dei grani: il flusso può prodursi tramite la fase gassosa (trasporto gassoso) o tramite la fase solida, nella quale possono essere individuati due cammini di diffusione. Il flusso, infatti, può concentrarsi alla superficie dei grani (diffusione superficiale) o propagarsi al loro interno (diffusione in volume).

Consideriamo ora il centro dei bordi dei grani come sorgente di materia. Ancora una volta sono prevedibili due cammini di diffusione: il volume dei grani (diffusione in volume) od il bordo dei grani (diffusione ai bordi di grano). Da ultimo bisogna ricordare la possibilità di diffusione di materia dalle dislocazioni verso la superficie del collo: questo trasporto di materia, derivante da deformazioni plastiche, interviene soprattutto durante la sinterizzazione dei metalli (deformabili plasticamente) o durante la sinterizzazione sotto carico di taluni ceramici.

L'evoluzione della microstruttura sarà diversa se la materia proviene dalla superficie dei grani o dal centro del bordo dei grani. Infatti, nel primo caso, i colli si ingrandiscono senza che la distanza tra i grani evolva. Lo sviluppo del bordo di grano determina un consolidamento del pezzo senza che si manifesti un ritiro importante (la diminuzione della dimensioni esterne dovuta alla sublimazione

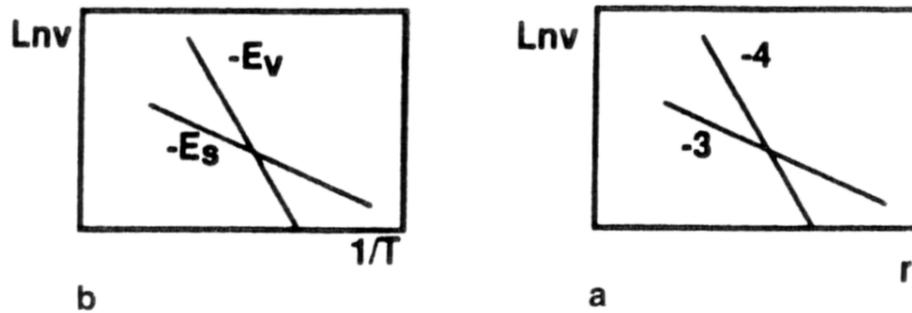
delle superfici è trascurabile). Al contrario, se gli atomi provengono dal centro del bordo dei grani, il mantenimento della coerenza del pezzo richiede un avvicinamento dei due grani. Questo avvicinamento si traduce in un ritiro lineare, che risulta pari a  $\Delta L/L_0$ , indicando con  $L_0$  la lunghezza iniziale della barretta e con  $\Delta L$  il ritiro assoluto. A questo ritiro lineare corrisponde un ritiro volumico relativo, pari a  $\Delta V/V_0$ .

Il trasporto in fase gassosa ed il trasporto superficiale determinano un semplice consolidamento del pezzo. La diffusione in volume e la diffusione ai bordi dei grani, partendo dal centro del bordo dei grani, determinano un consolidamento ed una densificazione del pezzo.

Da un punto di vista cinetico, tutti i meccanismi ricordati in precedenza possono intervenire simultaneamente e, pertanto, essere responsabili sia del consolidamento che della densificazione del pezzo. La difficoltà degli studi teorici deriva, assai spesso, dalle possibili interazioni tra questi differenti processi. Il problema si semplifica se una delle velocità è maggiore delle altre: in questo caso si parla di processo predominante o regolatore della sinterizzazione. Dato che ogni velocità dipende dalla dimensione dei grani e dalla temperatura, è prevedibile che in certe condizioni di granulometria e di temperatura un meccanismo divenga predominante.

Le velocità, infatti, non aumentano tutte nello stesso modo quando la dimensione dei grani diminuisce. In particolare, le cinetiche di diffusione superficiale e di diffusione ai bordi dei grani aumentano più rapidamente che le altre cinetiche. Questo risultato è illustrato dalla figura 5.13a, nella quale è stata riportata l'evoluzione della velocità d'accrescimento relativa dei colli in funzione del raggio dei grani ad una temperatura ed un avanzamento fissati.

La pendenza -4 corrisponde alla diffusione superficiale, la pendenza -3 alla diffusione volumica. Si può constatare che entrambe le velocità aumentano quando  $r$  diminuisce, ma che la diffusione superficiale diventa nettamente più rapida della diffusione volumica alle basse granulometrie. Si può concludere, dunque, che le basse granulometrie favoriscono la diffusione superficiale e la diffusione ai bordi dei grani (*Bernache-Assolant, 1998*).

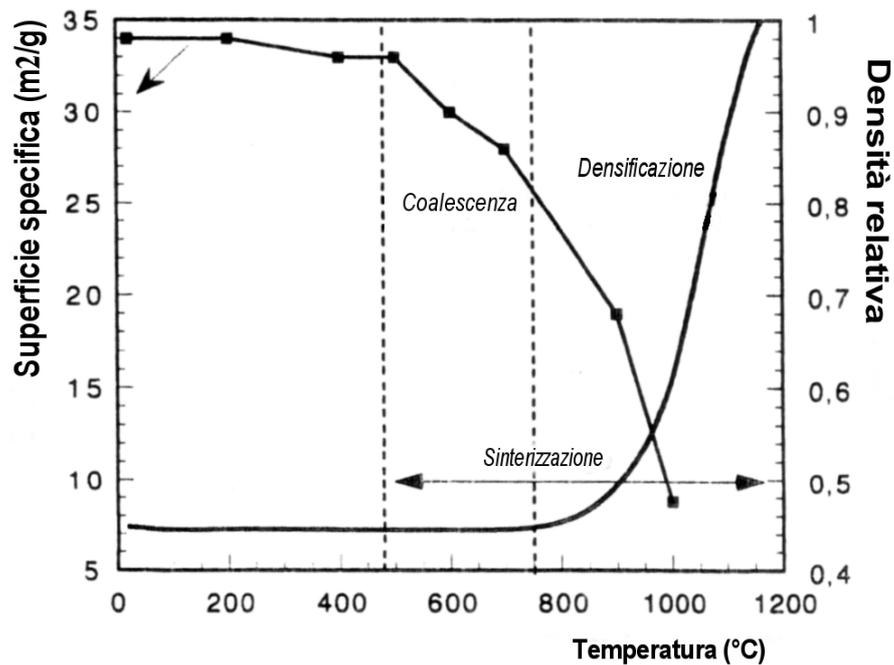


**Figura 5.13** a) Influenza della temperatura sulla velocità di sinterizzazione per diffusione superficiale ed in volume; b) influenza della granulometria sulla velocità di sinterizzazione per diffusione superficiale ed in volume.

Altro parametro da cui dipendono le velocità dei diversi meccanismi di diffusione è la temperatura, tramite le energie d'attivazione. Si confrontino in un diagramma d'Arrhenius ( $\log v-1/T$ ) la diffusione superficiale e la diffusione in volume. In generale, l'energia d'attivazione per la diffusione superficiale  $E_s$  è minore di quella per la diffusione in volume  $E_v$ ; le rette ottenute che hanno come inclinazione  $-E_i/R$  presentano pertanto l'andamento indicato nella figura 5.13b.

Si constata che le due cinetiche aumentano quando la temperatura aumenta, ma che la diffusione superficiale (a bassa energia d'attivazione) è piuttosto favorita alle basse temperature. Prochazka ha dimostrato che, tra 500 e 900°C, la riduzione di superficie di una allumina costituita da grani di 0,2  $\mu\text{m}$  era principalmente dovuta alla diffusione superficiale (Prochazka, 1970).

Allo stesso modo, la caduta di superficie della idrossiapatite (figura 5.14) è dovuta, sotto 800°C, alla diffusione superficiale, mentre sopra gli 800°C la diffusione ai bordi dei grani diventa preponderante (Ababou, 1995). Si può dunque concludere che le basse temperature favoriscono la diffusione superficiale. Risulta chiaro che, per un dato materiale, un meccanismo d'elaborazione dei colli può prevalere sugli altri per certe condizioni di temperatura e granulometria. Il cambiamento di uno di questi parametri può modificare le modalità di accrescimento del collo.



**Figura 5.14** Evoluzione della superficie specifica e della curva di ritiro della idrossiapatite in funzione della temperatura

Si è visto in precedenza che taluni processi determinano contemporaneamente la densificazione e la costruzione dei colli (diffusione in volume e diffusione ai bordi dei grani), altri conducono solamente ad un semplice consolidamento del materiale a densità costante. La scelta della temperatura di sinterizzazione e della granulometria è pertanto determinante per l'evoluzione della microstruttura che si desidera ottenere. Se si vuole evitare di privilegiare la diffusione superficiale a spese degli altri meccanismi, bisogna effettuare (in dipendenza dei vincoli tecnici) una salita rapida in temperatura, al fine di limitare il tempo di permanenza nella zona di bassa temperatura. E' il caso della sinterizzazione dell'allumina o del titanato di bario (Brook, 1982; Harmer, 1979; Johnson, 1984).

L'insieme di queste analisi è stato messo sotto forma di *carte di sinterizzazione* da Asnby et al., carte tracciate a partire dalla conoscenza dei coefficienti di diffusione delle differenti specie e nelle quali appaiono i meccanismi predominanti della sinterizzazione per un materiale di una data granulometria in funzione della temperatura (Ashby, 1974). L'interesse di queste carte è importante, ma, sfortunatamente, la conoscenza dei coefficienti di diffusione delle differenti specie nel caso dei ceramici è troppo imprecisa per permetterne la

costruzione, mentre nel caso dei metalli le cose risultano più semplici (Jernot, 1982).

#### 5.3.4 Il caso particolare dei ceramici

Durante la trattazione precedente, si è parlato di diffusione senza preoccuparsi della natura della specie che diffondeva, introducendo un solo coefficiente di diffusione: è il caso della sinterizzazione di polveri metalliche pure, per le quali si ha la diffusione di una sola specie. Le polveri ceramiche sono invece sempre costituite da almeno due elementi chimici, un metallo ed un non metallo. Il trasporto di una molecola necessita pertanto la diffusione di due specie chimiche, il che complica sensibilmente i risultati precedenti.

Si consideri il caso di un composto ionico binario  $M_nX_m$ : la riduzione della porosità avviene per diffusione simultanea, in proporzione stechiometrica, di  $n$  cationi  $M^{z+}$  per  $m$  anioni  $X^{z-}$ . Affinché questa diffusione rispetti il rapporto stechiometrico (il solo compatibile con l'elettroneutralità locale), il flusso globale può essere descritto mediante un unico coefficiente di diffusione molecolare  $D$ , la cui espressione tiene conto dei coefficienti di diffusione del catione  $D_M$  e dell'anione  $D_X$ :

$$D = \frac{D_M D_X}{n D_M + m D_X}$$

Assai spesso il coefficiente di diffusione dell'anione  $X^{z-}$  è sensibilmente diverso da quello del catione  $M^{z+}$  (a causa della sua dimensione, della sua carica, ecc.); in questo caso il coefficiente di diffusione assume, a seconda dei casi, la forma seguente:

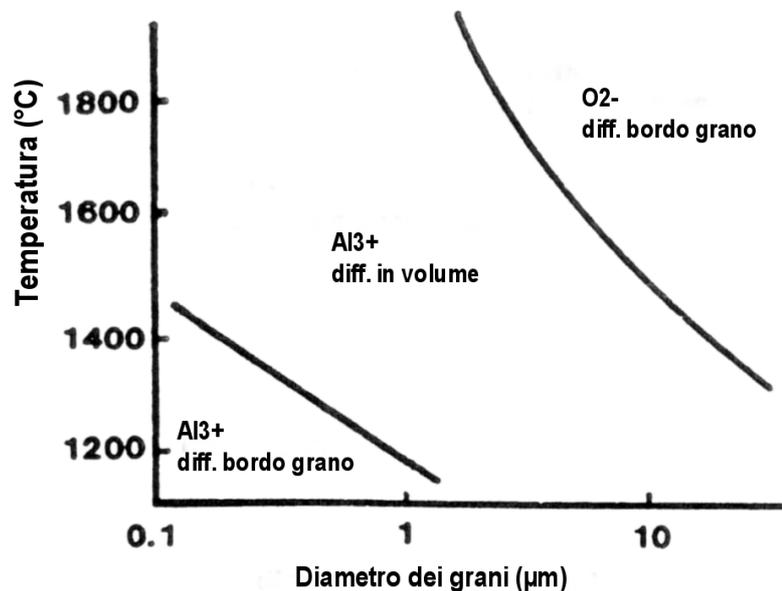
$$D = \frac{D_X}{n} \quad \text{se } D_M > D_X \quad \text{diffusione controllata dagli anioni}$$

$$D = \frac{D_M}{m} \quad \text{se } D_X > D_M \quad \text{diffusione controllata dai cationi}$$

Da quanto precede emerge che è la specie più lenta ad imporre la velocità all'insieme delle molecole. Si è visto che la diffusione poteva verificarsi attraverso

i bordi dei grani od in volume. Nel caso dei ceramici binari (specialmente gli ossidi) sono invece prevedibili quattro regimi cinetici di densificazione, a seconda della specie limitante (catione od anione) e del percorso di diffusione (volume o bordo dei grani). Per ciascun percorso si tiene conto pertanto della specie più lenta, mentre il flusso più importante tra due percorsi corrisponde al meccanismo di sinterizzazione. Si può allora affermare che la sinterizzazione di un ceramico è limitata dalla specie più lenta che diffonde attraverso il percorso più rapido (Bernache-Assolant, 1998).

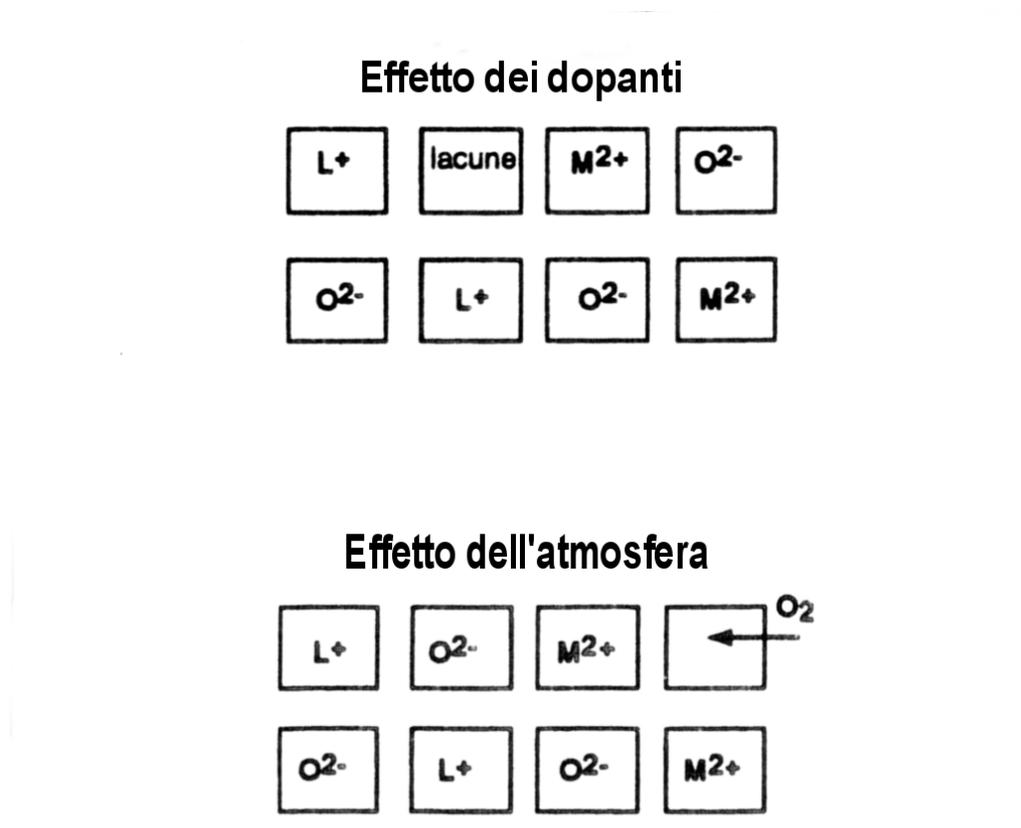
Ogni variazione di granulometria o di temperatura può far passare il sistema da un meccanismo di diffusione all'altro: diffusione cationica o anionica, in volume o ai bordi dei grani. Nella figura 5.15 è riportato il caso della sinterizzazione dell'allumina (Harmer, 1980). La comprensione ed il miglioramento della sinterizzazione di un ceramico implicano pertanto la conoscenza della specie ionica che controlla la cinetica globale. A seconda della natura di questa specie si cercherà d'aumentare la sua velocità di diffusione, giocando specialmente sulla stechiometria (Brook, 1976; Yan, 1976).



**Figura 5.15** I diversi meccanismi, di sinterizzazione dell'allumina a seconda della granulometria e della temperatura.

*Influenza della stechiometria* – È noto che, negli ossidi, la diffusione avviene specialmente grazie ai difetti di punto (gli interstiziali o le vacanze). La concentrazione di questi difetti è determinata dalla temperatura, dall'atmosfera,

dalla natura e concentrazione in droganti (o impurezze). Prendiamo come esempio particolarmente semplice il caso di un ossido MO drogato con un ossido L<sub>2</sub>O (soluzione solida di sostituzione, figura 5.16). L'introduzione di un catione monovalente (L<sup>+</sup>) al posto di un catione bivalente (M<sup>2+</sup>) crea una carenza di cariche positive. Diverse modificazioni permettono di compensare tale carenza: la più semplice consiste nel creare una vacanza di ossigeno V<sub>O</sub><sup>00</sup> (carica effettiva due volte negativa) ogni due cationi L<sup>+</sup>, introdotti in sostituzione, indicati con L'<sub>M</sub> (una carica effettiva negativa per catione).



**Figura 5.16** Influenza di un additivo e dell'atmosfera sui difetti puntuali di un ossido.

Si può pertanto constatare come l'introduzione del catione L<sup>+</sup> permetta di controllare la concentrazione delle vacanze di ossigeno. L'atmosfera può reagire con i difetti a seconda della sua composizione: nel caso considerato, un'atmosfera altamente ossidante farà diminuire la concentrazione delle vacanze d'ossigeno. Nella realtà, possono coesistere nello stesso materiale diversi tipi di difetti di punto (sostituzione di atomi, vacanze cationiche od anioniche, anioni o cationi

interstiziali, difetti elettronici, ecc.); a seconda della pressione e della concentrazione del drogante, un tipo di difetto potrà prevalere sugli altri.

Se si può identificare la natura del difetto responsabile della diffusione della specie più lenta, tutte le modificazioni che permettono di aumentare la concentrazione di tale difetto favoriranno la sinterizzazione.

Dato che nel caso degli ossidi la diffusione dell'ossigeno avviene principalmente tramite vacanza, in prima approssimazione si possono trarre le seguenti conclusioni (Reijen, 1971; Readey, 1966):

- se la sinterizzazione di un ossido è limitata dalla diffusione dell'ossigeno ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ), ogni additivo od atmosfera capace di aumentare il numero delle vacanze di ossigeno sarà favorevole alla sinterizzazione (additivi di valenza inferiore ed atmosfera riducente). Quanto detto è presentato nella figura 5.17:  $\text{NiO}$  sinterizza meglio in presenza di  $\text{Li}_2\text{O}$  ed in atmosfera d'azoto;
- se la sinterizzazione è limitata dalla diffusione del catione ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ) ogni additivo od atmosfera capace di aumentare il numero delle vacanze cationiche o dei cationi interstiziali sarà favorevole alla sinterizzazione (additivi di valenza superiore e atmosfera ossidante). La sinterizzazione di  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $1600^\circ\text{C}$  è controllata dalla diffusione volumica dei cationi  $\text{Y}^{3+}$ ; il drogaggio con  $\text{TiO}_2$ , il quale permette d'aumentare la concentrazione delle vacanze di ittrio, è favorevole alla sua sinterizzazione, come appare dalla figura 5.18 (Gasnier, 1991).

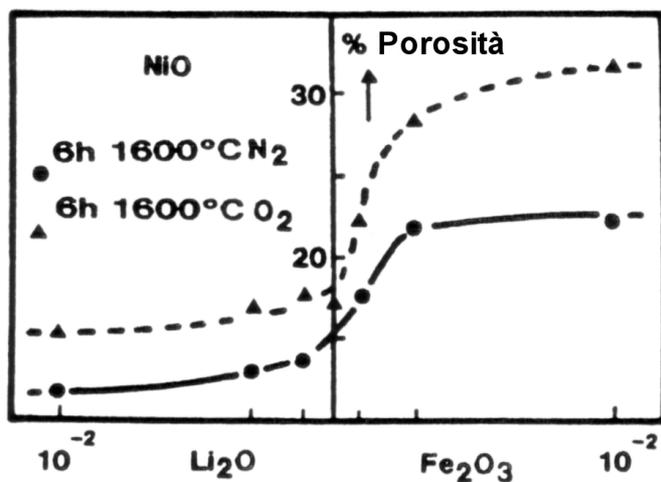


Figura 5.17 Influenza degli additivi Li<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sul tasso di densificazione di NiO dopo sinterizzazione a 1600°C in atmosfera di azoto o di ossigeno.

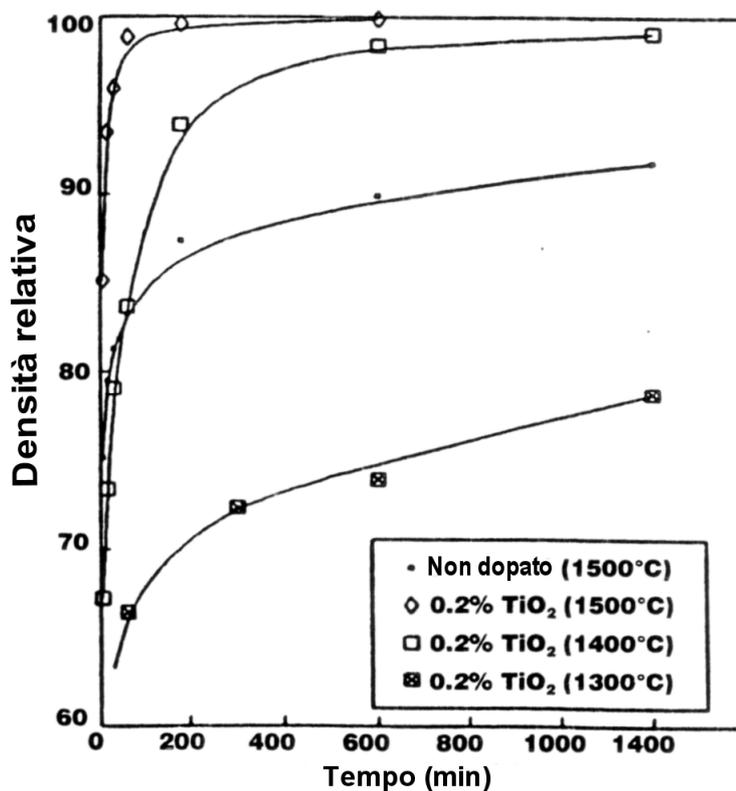
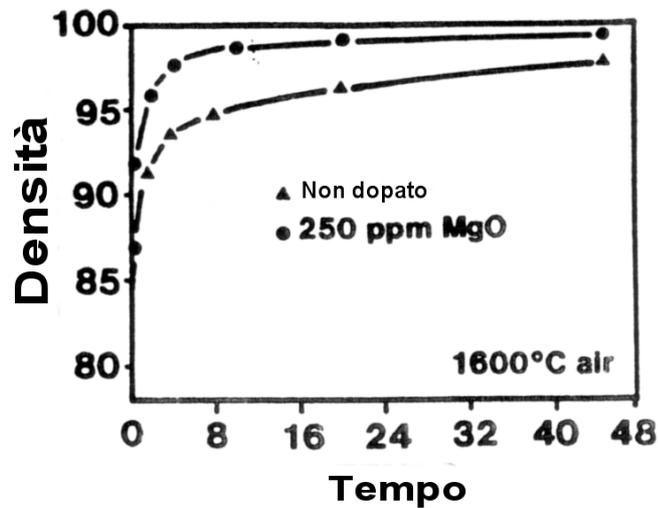


Figura 5.18 Evoluzione della densità di Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in funzione del tempo a diverse temperature, con e senza TiO<sub>2</sub>.

L'allumina rappresenta un caso particolare: la sua sinterizzazione, a circa 1600°C, è dovuta alla diffusione sia degli ioni ossigeno, tramite vacanze, che degli ioni alluminio, tramite difetti interstiziali. La messa in soluzione solida di qualche centinaio di ppm di MgO, permette di aumentare sensibilmente il tasso di densificazione (figura 5.19). Ciò è dovuto all'aumento simultaneo della concentrazione degli ioni alluminio interstiziali e delle vacanze d'ossigeno (Harmer, 1984; Shaw, 1986).



*Figura 5.19* Influenza dell'addizione di MgO sulla sinterizzazione dell'allumina.

## Riferimenti bibliografici

Ababou, A., Bernache-Assolant, D., Heughebaert, M. (1995), Influence of water on grain growth during hydroxyapatite calcination, *Ceram. Proc. Sci. Tech.*, Ed. H. Hausner, G. L. Messing, S. Irano, *Am. Ceram. Soc.*, 51, p. 561;

A.I.M.A.T. (1996), *Manuale dei materiali per l'ingegneria*, McGraw-Hill;

Ashby, M. F. (1974), A First Report on Sintering Diagrams, *Acta. Met.*, 22, p. 275;

Bernache-Assolant, D., Montanaro, L. (1998), La sinterizzazione di compatti di polvere – Parte I, *Ceramurgia*, n. 2, p. 15;

Bernache-Assolant, D., Montanaro, L. (1998), La sinterizzazione di compatti di polvere – Parte II, *Ceramurgia*, n. 2, p. 94;

Brook, R. J. (1976), Controlled Grain Growth, In *Treatise on Material Science and Technology*, 9, p. 331, F. Y. Wang (Eds.), Academic Press, New York;

Brook, R. J. (1982), Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 32, p. 7;

Gasnier, G., Baumard, J. F. (1991), The Effect of Titania Addition on the Sintering of Ytria, *Proceeding of the 2nd European Ceramic Society Conference*, Ausburg, 11-14 Sept;

Harmer, M. P. (1984), Use of Solid Solution Additives in Ceramic Processing, *Advances in Ceramics*, 10, Ed. W. D. Kingery, Am. Ceram. Soc., Columbus;

Harmer, M. P., Brook, R. J. (1980), The Effect of MgO Additions on the Kinetics of Hot-Pressing in  $Al_2O_3$ , *J. Mater. Sci.*, 15, p. 3017;

Harmer, M. P., Roberts, E. W., Brook, R. J. (1979), Rapid Sintering of Pure and Doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 78, p. 22;

Huppmann, W. J., Riegger, H. (1975), "Modelling of rearrangement processes in liquid phase sintering", *Acta Met.*, 23, p. 965;

Jernot, J. P. (1982), Analyse morphologique et modélisation du frittage et des matériaux frittés, Thèse de l'Université de Caen ;

Johnson, D. L. (1984), Ultra Rapid Sintering, in Sintering and Heterogeneous Catalysis, *Mat. Sci. Research*, 16, G. C. Kuczynski, A. E. Miller, G. A. Sargent (Eds.), Plenum-Press New York, p. 243;

Kingery, W. D., Berg, M. (1955), Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous flow, Evaporation-Condensation, and Self Diffusion, *J. Appl. Phys.*, 26, p. 1205;

Kuczynski, G. C. (1949), Self Diffusion in Sintering of Metallic Particles, *Trans. A.I.M.E.*, 185, p. 169;

Petzow, G., Huppmann, W. J. (1976), "Flüssigphasensintern, Verdichtung und Gefügeausbildung", *Z. Metallkde*, 67 (9), p. 579;

Prochazka, S., Coble, R. L. (1970), Surface diffusion in the initial sintering of alumina. Part III Kinetic study, *Physics of Sintering*, 2 (2), p. 15;

Readey, D. W. (1966), Mass transport and Sintering in Impure Ionic Solids, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (7), p. 366;

Reijnen, P. (1971), Non Stoechiométrie et Frittage des Solides Ioniques, dans La Non Stoechiométrie, R. Collongues, Masson, Paris;

Segal D. L. (1989), *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge;

Shaw, N. J., Brook, R. J. (1986), Structure and Grain Coarsening During The Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (2), p. 107;

Thomas I.M. (1988), Multicomponent glasses from the sol-gel process. In: Klein L. C. (ed.), *Sol-Gel Technology for Thin films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Noyes Publications, NJ, p. 1;

Yan, M. F., Cannon, R. M., Bowen, H. K. (1976), Grain Boundary Migration in Ceramics, in *Ceramic Microstructure 76*, Fulrath (Ed.), Elsevier, Amsterdam, p. 276;

## CAPITOLO VI

### *Materiali e metodi*

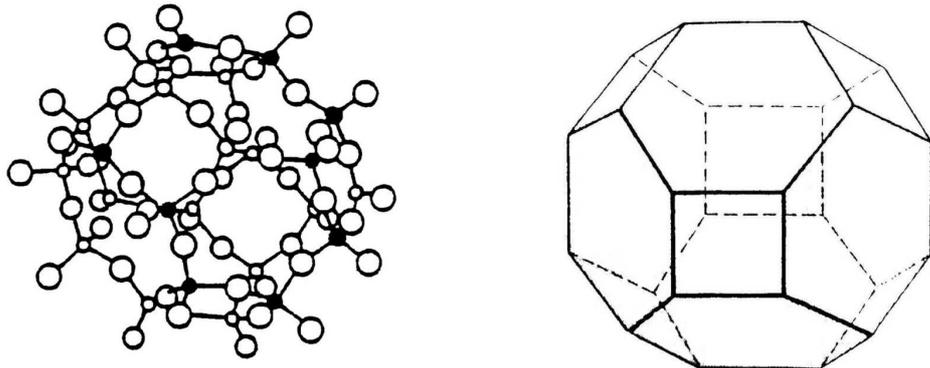
#### *6.1 Materiali utilizzati*

La materia prima utilizzata per la preparazione dei precursori zeolitici della celsiana monoclinica è una zeolite sintetica nota nella letteratura come zeolite A [LTA], nella sua originaria forma sodica, commercializzata dalla Carlo Erba con la denominazione “4A”.

La zeolite A è stata la prima zeolite ad essere prodotta industrialmente dalla Linde Division della Union Carbide. Tale zeolite è caratterizzata da un rapporto Si/Al costante ed unitario ed ha formula idealizzata:

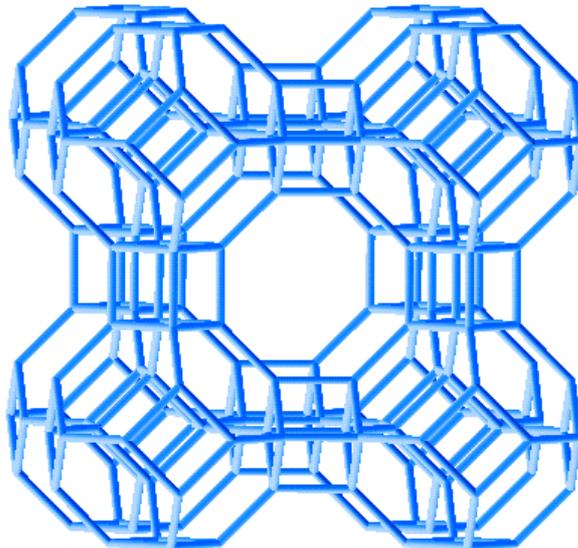


L'unità strutturale caratteristica di questa zeolite è la cosiddetta “gabbia sodalitica”, o gabbia  $\beta$  (figura 6.1). Nella sua forma geometrica ideale, che non tiene conto delle inevitabili distorsioni introdotte dalla “rigidità” dell'angolo interno del tetraedro  $\text{TO}_4$ , tale unità è costituita da anelli a 4 o 6 lati interconnessi fra loro in modo da formare un poliedro. Le unità sodalistiche sono a loro volta interconnesse tramite SBU (Secondary Building Unit) cubiche, così da creare un reticolo caratterizzato da cavità e canali.

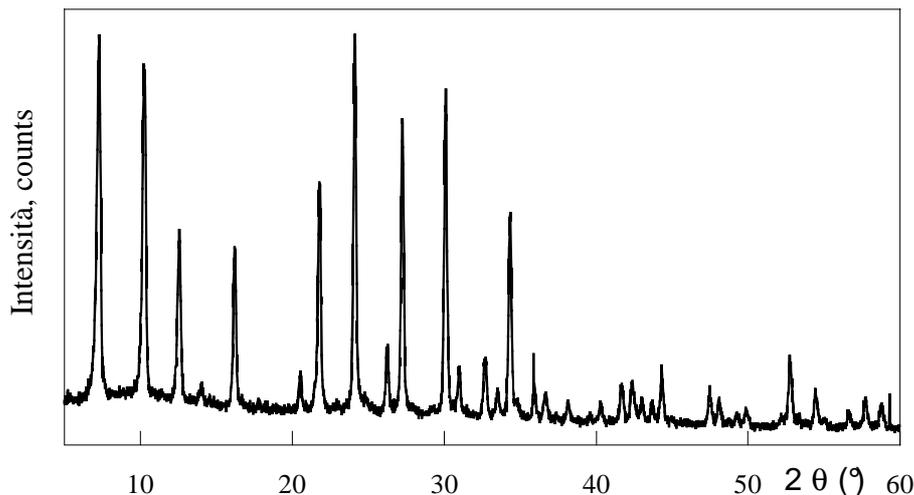


**Figura 6.1** La gabbia sodalitica.

L'interconnessione di otto gabbie sodalitiche determina la formazione di una cavità più larga, detta gabbia  $\alpha$  (figura 6.2), che ha diametro di 11 Å ed è collegata a 14 cavità: a 6 gabbie  $\alpha$  attraverso anelli ad 8 lati di dimensione utile 4,2 Å ed a 8 gabbie  $\beta$  mediante anelli a 6 lati di circa 2 Å di diametro.



**Figura 6.2** La gabbia  $\alpha$



**Figura 6.3** *Diffattogramma ai raggi X della zeolite 4A*

In figura 6.3 è riprodotto il diffattogramma della zeolite 4A della Carlo Erba, che indicheremo nel seguito come Na-A.

Il campione utilizzato presenta una granulometria variabile tra 0,5 e 5  $\mu\text{m}$ .

La capacità di scambio cationico, calcolata sulla base della formula idealizzata, è pari a 5,48 meq/g.

## 6.2 Preparazione dei campioni

Al fine di valutare la velocità del processo di scambio cationico, 1 g di Na-A è stato messo a contatto con 100 ml di soluzione 0,1 N di  $\text{Sr}^{2+}$ , ottenuta dissolvendo in acqua bidistillata un ammontare equivalente di  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , prodotto dalla Carlo Erba Reagenti. Lo scambio è stato monitorato nel tempo attraverso prelievi di piccole porzioni di soluzione, nelle quali veniva stimato il sodio uscente mediante spettrofotometria ad emissione atomica ICP, usando un Perkin-Elmer Optima 2100 DV ICP-OES.

A valle delle prove cinetiche, è stato affrontato lo studio della termodinamica dello scambio per valutare la selettività della zeolite A nei confronti del catione  $\text{Sr}^{2+}$ . A tale scopo, quantità note di zeolite A sono state messe in contatto, in contenitori di teflon chiusi a tenuta, per un periodo di tempo pari a tre giorni (sufficiente, come dimostrato dallo studio cinetico, per raggiungere l'equilibrio) con soluzioni contenenti quantità variabili di  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , con normalità totale

pari a 0,1. Il rapporto solido-liquido è stato fissato a 1/100 ( $\text{g ml}^{-1}$ ) per i punti intermedi, mentre per le soluzioni contenenti il solo catione entrante ( $\text{Sr}^{2+}$ ), tale parametro è stato fissato a 1/200 e 1/500, in modo da forzare lo scambio, diminuendo la frazione di zeolite a contatto con la soluzione. Parallelamente, al fine di verificare l'effettiva possibilità di sostituire tutto il sodio presente nella zeolite attraverso il processo di scambio, questa è stata messa a contatto, sotto continua agitazione, con una soluzione 1 M di  $\text{Sr}^{2+}$ , rinnovata ogni 12 ore fino a che il contenuto di sodio nella soluzione di contatto non è risultato trascurabile. Le concentrazioni dei cationi sono state determinate mediante spettrofotometria ad emissione atomica ICP e i dati sono stati raccolti in un'isoterma di scambio. Da tali dati è stato possibile valutare la costante di equilibrio ( $K_a$ ) secondo una procedura riportata in *Pansini et al.* (2005).

#### 6.2.1. Preparazione del campione Sr-A

Allo scopo di ottenere un campione di zeolite A completamente scambiata allo  $\text{Sr}^{2+}$  si è seguita la seguente procedura: un quantitativo di zeolite Na-A è stato messo in contatto, sotto continua agitazione per 24 ore, con una soluzione 0,1 M di  $\text{Sr}^{2+}$  con un rapporto solido/liquido pari a 1/50. La soluzione è stata preparata sciogliendo opportune quantità di cloruro di stronzio ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in acqua bidistillata. La procedura è stata ripetuta più volte sul solido, raccolto per filtrazione e messo nuovamente in contatto con una nuova soluzione di uguale concentrazione. Lo scambio si è ritenuto completo al raggiungimento di un contenuto di sodio nella soluzione di contatto minore di 1 ppm. Il completamento dell'operazione di scambio ha previsto in totale 7 cicli.

Il contenuto cationico della soluzione è stato analizzato mediante spettrofotometria ad emissione atomica ICP. Il campione così ottenuto è stato lavato in acqua bidistillata e successivamente essiccato a  $60^\circ\text{C}$  per 24 ore.

### 6.2.2 Preparazione dei campioni (Ba, Sr)-A

Per verificare l'effetto della presenza dello stronzio sui tempi e sulle temperature di trasformazione della Ba-A, sono stati preparati mediante scambio ionico, a partire dalla zeolite in forma sodica, cinque campioni con differente contenuto di bario e stronzio, indicati nel proseguo con numeri progressivi da 1 a 5, mentre il campione contenente solo  $\text{Sr}^{2+}$  è stato indicato con il numero 6, in riferimento alla crescente frazione equivalente di Sr in ciascuno di essi.

La procedura di preparazione dei cinque campioni è analoga a quella utilizzata per il campione completamente scambiato allo stronzio, ad eccezione del fatto che nei vari cicli sono state utilizzate soluzioni di scambio a diversa concentrazione.

Di seguito verranno illustrate le procedure seguite per la preparazione di ciascun campione.

#### *Campione 1*

Quantità opportune di zeolite Na-A sono state messe a contatto, sotto continua agitazione per 24 ore, a temperatura ambiente, con un rapporto solido/liquido pari 1/20, con due diverse soluzioni in progressione. Nel primo ciclo di scambio è stata utilizzata una soluzione di concentrazione pari a 0,2 M di  $\text{Ba}^{2+}$  e 0,2 M di  $\text{Sr}^{2+}$ . Successivamente la fase solida è stata separata dalla liquida per filtrazione e messa in contatto con una soluzione 0,1 M in  $\text{Ba}^{2+}$  e 0,01 M in  $\text{Sr}^{2+}$ , conservando lo stesso rapporto solido/liquido. Il completamento dell'operazione di scambio ha previsto in totale 8 cicli.

#### *Campione 2*

Quantità opportune di zeolite Na-A sono state messe a contatto, sotto agitazione per 24 ore, con una soluzione 0,1 M di  $\text{Ba}^{2+}$ , con un rapporto solido/liquido pari a 1/20.

Al termine, la fase solida è stata separata dalla liquida mediante filtrazione e messa in contatto con una nuova soluzione di pari concentrazione cationica. L'operazione è stata ripetuta per cinque volte.

Successivamente il solido separato dalla fase liquida è stato messo a reagire, per 24 ore e con lo stesso rapporto solido/liquido dei precedenti cicli, con una soluzione di concentrazione pari a 0,02 M di  $\text{Sr}^{2+}$ . L'operazione è stata ripetuta

per tre volte sul solido via via separato per filtrazione. Tutti gli scambi sono stati effettuati a temperatura ambiente.

#### *Campione 3*

Quantità opportune di zeolite Na-A sono state messe a contatto, sotto continua agitazione per 24 ore, con una soluzione 0,1 M di  $\text{Ba}^{2+}$  e con un rapporto solido/liquido pari a 1/20.

L'operazione è stata ripetuta per altre quattro volte (in totale sono stati realizzati cinque cicli di scambio) secondo le modalità su esposte.

La zeolite scambiata al bario è stata quindi messa in contatto, per 24 ore, con una soluzione 0,05M di  $\text{Sr}^{2+}$  conservando lo stesso rapporto solido/liquido. Questa nuova operazione di scambio è stata effettuata due volte in progressione.

#### *Campione 4*

Quantità opportune di zeolite Na-A sono state messe in contatto, sotto agitazione per 24 ore, a temperatura ambiente, con una soluzione 0,07 M di  $\text{Sr}^{2+}$ , con un rapporto solido/liquido pari 1/20. L'operazione di scambio è stata ripetuta due volte, quindi il solido, separato dal liquido, è stato messo a contatto con una soluzione 0,1 M di  $\text{Ba}^{2+}$ , con un rapporto solido/liquido di 1/20, operazione che è stata ripetuta per un totale di tre volte.

Il solido, separato dal liquido, è stato ulteriormente messo in contatto, a temperatura ambiente, con una soluzione mista 0,1 M di  $\text{Ba}^{2+}$  e 0,07 M di  $\text{Sr}^{2+}$ . Il rapporto solido/liquido è stato di 1/20. Infine il solido, separato nuovamente dal liquido mediante filtrazione, è stato messo in contatto, per una volta, con una soluzione 0,07 M di  $\text{Sr}^{2+}$ .

#### *Campione 5*

Quantità opportune di zeolite Na-A sono state messe in contatto, sotto agitazione per 24 ore, con una soluzione 0,1 M di  $\text{Sr}^{2+}$ , con un rapporto solido/liquido pari 1/20. L'operazione di scambio è stata ripetuta con modalità analoghe a quelle descritte in precedenza per un totale di sei volte.

In seguito il solido, separato dal liquido mediante filtrazione, è stato messo a reagire con una soluzione 0,01 M di  $\text{Ba}^{2+}$  (rapporto solido/liquido pari a 1/20) per un totale di cinque scambi successivi.

La nuova fase solida separata ancora dal liquido è stata messa a reagire con una nuova soluzione 0,1 M di  $\text{Ba}^{2+}$ , mantenendo lo stesso rapporto tra solido e liquido.

In tabella 6.1 vengono riepilogate le concentrazioni delle soluzioni utilizzate e il numero di cicli necessari per l'ottenimento di ciascun campione.

Le soluzioni utilizzate negli scambi sono state preparate utilizzando acqua bidistillata, nitrato di bario,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , e cloruro di stronzio,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , forniti dalla Carlo Erba.

Ogni campione alla fine del processo di scambio è stato lavato con acqua bidistillata ed essiccato in stufa a  $60^\circ\text{C}$  per 24 ore.

I solidi ottenuti sono stati quindi analizzati con la seguente procedura sperimentale. Quantità note delle polveri, preventivamente calcinate sono state soggette a digestione mediante mineralizzatore a microonde (Microwave 3000 della Perkin-Elmer), in una soluzione acida standard preparata miscelando 1 ml di HCl (37%, in peso), 1 ml di  $\text{HNO}_3$  (65 % in peso) e 4 ml di HF (39,5 % in peso). Dopo l'aggiunta di 24 ml di una soluzione 8 M di  $\text{H}_3\text{BO}_3$  per ottenere la complessazione dei fluoruri, la soluzione ottenuta è stata analizzata con ICP-OES.

**Tabella 6.1** Riepilogo delle concentrazioni delle soluzioni utilizzate e cicli di scambio

Campioni	Cicli di scambio	Concentrazione	
		Stronzio	Bario
1	1°	0,2 M	0,2 M
	2°-8°	0,01 M	0,1 M
2	1°-5°	-	0,1 M
	6°-8°	0,02 M	-
3	1°-5°	-	0,1 M
	6°-7°	0,05 M	-
4	1°-2°	0,07 M	-
	3°-5°	-	0,1 M
	6°	0,07 M	0,1 M
	7°	0,07 M	-
5	1°-6°	0,1 M	-
	7°-11°	-	0,01 M
	12°	-	0,1 M
6	7	0,1M	-

Dopo la digestione nel mineralizzatore a microonde, il campione è stato portato a volume fino a 50 ml con acqua bidistillata e la concentrazione dei cationi presenti in soluzione è stata valutata attraverso spettrofotometria ad emissione atomica ICP.

I risultati delle analisi effettuate sui campioni ottenuti con i processi di scambio sopra descritti sono riportati in tabella 6.2.

**Tabella 6.2** Contenuti cationici dei vari campioni di zeolite A scambiata

Campione	Na <sup>+</sup> residuo (meq/g)	Frazioni cationiche			Sr/(Sr + Ba)
		X <sub>Na</sub>	X <sub>Ba</sub>	X <sub>Sr</sub>	
1	0,18	0,03	0,83	0,14	0.19
2	0,23	0,04	0,74	0,22	0.27
3	0,14	0,03	0,56	0,41	0.42
4	0,18	0,03	0,48	0,49	0.51
5	0,16	0,03	0,19	0,78	0.80
6	0,18	0,03	0	0.96	1

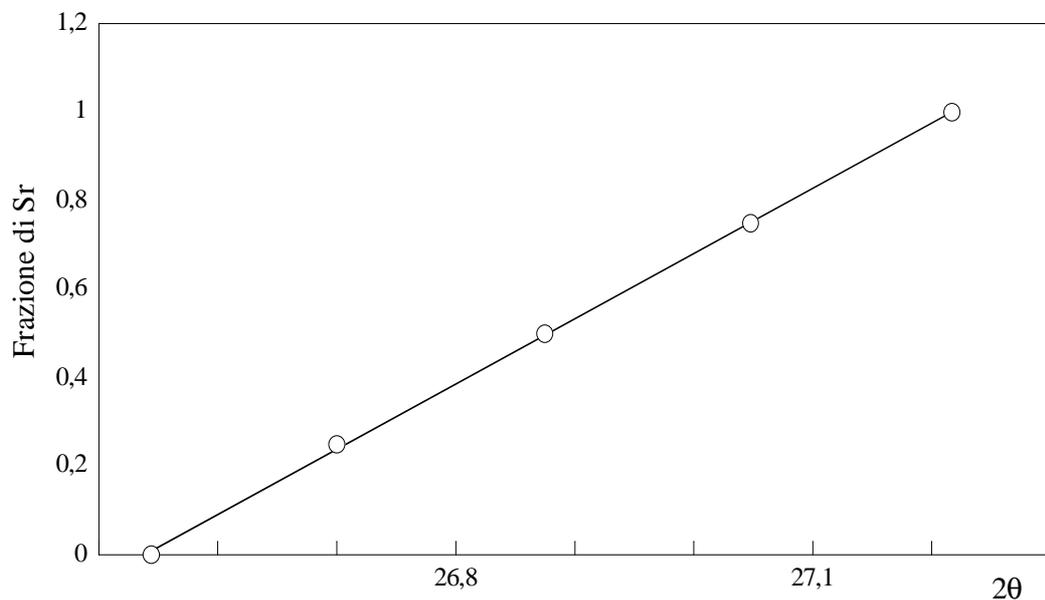
La frazione di stronzio nei campioni ottenuti dai processi di scambio sopra descritti è stata valutata anche mediante analisi diffrattometrica con i raggi X.

Tale valutazione è stata effettuata sottoponendo preventivamente i campioni ad un trattamento termico che ne consentisse la completa trasformazione in soluzioni

solide di celsiana monoclina. I campioni così trattati sono stati analizzati mediante diffrazione ai raggi X per rilevare il picco più intenso nello spettro risultante. Dai dati tabellati (JCPDS – *International Center of Diffraction Data*, tabella 6.3) è stata ricavata una retta di correlazione della frazione di stronzio nella soluzione solida di celsiana, in funzione del valore dell'angolo corrispondente al picco più intenso dello spettro (figura 6.4).

**Tabella 6.3** *Dati di correlazione tra frazione di Sr nelle soluzioni solide (B,S)AS tabellate e l'angolo 2θ del picco di diffrazione di maggiore intensità.*

2θ (I <sub>max</sub> )	Frazione di Sr	N° JCPDS
26,544	0	38-1450
26,700	0,25	38-1451
26,875	0,50	38-1452
27,048	0,75	38-1453
27,217	1	38-1454



**Figura 6.4** *Retta di correlazione tra la frazione di stronzio e il valore dell'angolo 2θ del picco massimo degli spettri delle soluzioni solide (B,S)AS.*

L'equazione della retta così ricavata è la seguente:

$$y = 1,4753x - 39,151 \quad (R=0,99983) \quad (1)$$

Inserendo nell'equazione (1) i valori degli angoli corrispondenti al picco più intenso dello spettro di diffrazione di ciascun campione (da 1 a 5) sono stati ricavate le relative frazioni di stronzio (come riportato in Tabella 6.4).

**Tabella 6.4** *Frazioni di stronzio di ciascun campione ricavata con analisi diffrattometrica ai raggi X*

Campione	$x = 2\theta$ (Picco $I_{\max}$ )	$y = \text{Sr}$ (XRD)
1	26,64	0,15
2	26,69	0,23
3	26,82	0,42
4	26,88	0,50
5	27,08	0,80

I dati ottenuti sono in sufficiente accordo con quelli della tabella 6.2.

### *6.3 Trattamenti termici dei campioni pre-scambiati*

I campioni di zeolite pre-scambiati allo stronzio e al bario sono stati trattati termicamente a temperature comprese tra 200°C e 1200°C, utilizzando una fornace Nabertherm ( $T_{\text{Max}}=1500^\circ\text{C}$ ;  $\pm 3^\circ\text{C}$ ) e una rampa di riscaldamento di 10°C al minuto, con tempi di permanenza da 2 a 5 ore, con lenti raffreddamenti in stufa fino a temperatura ambiente.

Per studiare le condizioni di equilibrio, alcuni campioni sono stati trattati per tempi più lunghi (fino a 24 ore) a tre diverse temperature: 950, 1000, e 1150°C.

### *6.4 Caratterizzazione dei precursori zeolitici*

La natura delle fasi nei prodotti ottenuti dai trattamenti termici dei campioni, è stata rilevata mediante indagine diffrattometrica con i raggi X (Philips PW 1730, rad.  $\text{CuK}\alpha_1$ ).

Analisi termiche differenziali e termogravimetriche (DTA/TG della *Netzsch*, 409ST Luxx) sono state effettuate sui campioni di materiale zeolitico, originari e pre-scambiati. Di norma si è operato su campioni ridotti in polvere del peso di 25 mg con velocità di riscaldamento di 10°C/min. Come standard di riferimento è stata impiegata  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sono state inoltre effettuate analisi termodilatometriche (Dilatometro della *Netzsch* 402 E/7, velocità di riscaldamento =  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) in aria su compatti di forma cilindrica ( $h=d=10\text{mm}$ ), ottenuti mediante pressatura isostatica delle polveri ad una pressione di 150 MPa.

La morfologia delle fasi principali, prima e dopo i trattamenti termici, è stata analizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM, *Cambridge S440*).

### *6.5 Preparazione dei manufatti ceramici*

Alla fase di preparazione dei precursori zeolitici è seguita quella relativa alla realizzazione, a partire dalle stesse polveri, di una serie di campioni sotto forma di pasticche cilindriche, ottenute con pressatura isostatica a freddo a 150 MPa.

I compatti così realizzati sono stati preventivamente pesati e misurati, valutandone diametro e spessore. Dopo queste operazioni preliminari, si è provveduto ad eseguire trattamenti di sinterizzazione con modalità di esecuzione differenti in termini di:

- temperatura massima di ciclo,
- velocità di riscaldamento e raffreddamento,
- pre-trattamento delle polveri d'origine,
- presenza o meno durante la cottura di un "letto di polvere" dello stesso tipo del campione su cui adagiare le pasticche nel forno e di uno strato superficiale della stessa polvere con cui ricoprirle.

L'unico parametro comune a tutti i trattamenti effettuati è stato la durata di permanenza alla temperatura massima del ciclo, fissata in 5 ore.

I trattamenti termici sono stati effettuati alle temperature di  $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $1400^{\circ}\text{C}$  e  $1500^{\circ}\text{C}$  in un forno programmabile Lenton, con un controllo della temperatura di  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ , con i campioni posti in crogioli di platino.

Di seguito sono riportati i diversi cicli termici utilizzati al fine di ottimizzare il processo di sinterizzazione e ottenere i migliori risultati in termini di ritiro e densità relativa. Nei primi quattro cicli si sono utilizzati precursori zeolitici senza alcun pretrattamento termico. Le polveri sono state essiccate a  $60^{\circ}\text{C}$  per 24 ore e tenute in ambiente ad umidità controllata (50% U.R.) per uniformarne il contenuto di acqua.

*Ciclo 1*

I manufatti sono stati riscaldati fino a 500°C con una velocità di riscaldamento pari a 5°C/min, di seguito con una velocità di 10°C/min fino a 1300°C (tempo di permanenza alla temperatura massima di 5 ore). La fase di raffreddamento ha previsto una prima rampa di 20°C/min fino a 800°C e raffreddamento libero fino a temperatura ambiente.

*Ciclo 2*

Le modalità seguite sono state analoghe a quelle del ciclo precedente, con l'unica differenza che la temperatura massima raggiunta in questo ciclo è stata di 1400°C.

*Ciclo 3*

La temperatura raggiunta è stata di 1400°C, con una velocità di riscaldamento pari a 1°C/min. Il manufatto, tenuto a tale temperatura per 5 ore, è stato lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente a forno spento. Per evitare possibili contaminazioni durante la sinterizzazione dovuta al contatto del campione con il crogiuolo di platino, è stato utilizzato un letto di polvere realizzato con lo stesso precursore.

*Ciclo 4*

Simile al ciclo 3, dal quale differisce unicamente per la massima temperatura raggiunta (1500°C) (anche in questo caso è stato utilizzato il letto di polvere dello stesso precursore).

*Ciclo 5*

In questo ciclo, i precursori sono stati pretrattati a 200°C per 2 ore, con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min, dopodiché sono stati lasciati raffreddare in forno fino a temperatura ambiente. I manufatti ottenuti da queste polveri sono stati dapprima trattati termicamente a 1500°C per 5 ore (velocità di riscaldamento: 1°C/min), poi lasciati raffreddare in forno.

*Ciclo 6*

Ciclo analogo al precedente, sia per il pretrattamento dei precursori che per la cottura vera e propria dei manufatti. Si differenzia unicamente per il raffreddamento: 1°C/min nell'intervallo 1500°C-800°C, dopo di che i compatti sono stati lasciati raffreddare liberamente in forno.

*Ciclo 7*

I precursori hanno subito un pretrattamento a 500°C per 2 ore (velocità di riscaldamento: 10°C/min), poi sono stati lasciati raffreddare in forno. Le polveri così ottenute sono state usate per produrre manufatti cotti a 1500°C per 5 ore (velocità di riscaldamento: 1°C/min), lasciati raffreddare in forno fino a temperatura ambiente.

*Ciclo 8*

Come il ciclo precedente, con l'unica differenza che è stata impostata una velocità di raffreddamento di 1°C/min fino a 700°C, dopo di che i campioni sono stati lasciati raffreddare in forno fino a temperatura ambiente.

*Ciclo 9*

Le polveri sono state dapprima pretrattate a 1200°C per 5 ore (velocità di riscaldamento 10°C/min, raffreddamento libero in forno), poi miscelate con polveri non trattate in percentuale pari al 10% in peso. I manufatti prodotti da questi precursori sono stati trattati termicamente a 1500°C per 5 ore (velocità di riscaldamento: 1°C/min; velocità di raffreddamento: 1°C/min fino a 700°C, libero fino a temperatura ambiente).

*Ciclo 10*

Anche in questo ciclo, le polveri sono state pretrattate a 1200°C per 5 ore, seguendo le medesime modalità del ciclo precedente. Al fine di aumentarne la lavorabilità in fase di pressatura, è stata aggiunta acqua distillata in diverse percentuali (4, 5 e 6% in peso). I manufatti ottenuti sono stati trattati termicamente a 1500°C per 5 ore, seguendo le modalità di riscaldamento e raffreddamento illustrate per il ciclo 8.

Tutti i cicli sopra descritti sono schematizzati nella tabella 6.6.

Ad essi vanno ad aggiungersi i cicli utilizzati per i campioni di SrA, i quali differiscono unicamente per le temperature e tempi di pretrattamento delle polveri di precursore: 900°C e 1150°C, le temperature di trattamento raggiunte, con tempo di permanenza nullo nel primo caso e pari ad un'ora nel secondo. In entrambi i casi la velocità di riscaldamento è stata pari a 10°C/min.

Tale differenza con i pretrattamenti riportati nella suddetta tabella 6.6 è dovuta alla differente stabilità termica che caratterizza il campione di SrA rispetto a quelli di (Ba, Sr) – A. Il ciclo termico utilizzato per la cottura dei compatti è quello relativo al ciclo 10.

**Tabella 6.5** Trattamenti di sinterizzazione eseguiti sui manufatti ceramici, con permanenza alla  $T_{max}$  di 5 ore.

N° ciclo	$T_{max}$ [°C]	Velocità di riscaldamento [°C/min]	Velocità di raffreddamento [°C/min]	Pre-trattamento dei campioni	Letto di polvere
1	1300°C	5 per lo step { $T_{amb} \div 500^\circ\text{C}$ } 10 per lo step { $500^\circ\text{C} \div 1300^\circ\text{C}$ }	20 per lo step { $1300^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ } libera per lo step { $800^\circ\text{C} \div T_{amb}$ }	Nessuno	No
2	1400°C	5 per lo step { $T_{amb} \div 500^\circ\text{C}$ } 10 per lo step { $500^\circ\text{C} \div 1300^\circ\text{C}$ }	20 per lo step { $1300^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ } libera per lo step { $800^\circ\text{C} \div T_{amb}$ }	Nessuno	No
3	1400°C	1	libera	Nessuno	SI
4	1500°C	1	libera	Nessuno	SI
5	1500°C	1	libera	200°C per 2 ore	SI
6	1500°C	1	1 per lo step { $1500^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ } libera per lo step { $800^\circ\text{C} \div T_{amb}$ }	200°C per 2 ore	SI
7	1500°C	1	libera	500°C per 2 ore	SI
8	1500°C	1	1 per lo step { $1500^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ } libera per lo step { $700^\circ\text{C} \div T_{amb}$ }	500°C per 2 ore	SI
9	1500°C	1	1 per lo step { $1500^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ } libera per lo step { $700^\circ\text{C} \div T_{amb}$ }	1200°C per 5 ore	SI
10	1500°C	1	1 per lo step { $1500^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$ } libera per lo step { $700^\circ\text{C} \div T_{amb}$ }	1200°C per 5 ore	SI

### 6.6. Caratterizzazione fisico-meccanica dei compatti

Tutti i campioni in forma di pasticche dopo i trattamenti termici sono stati nuovamente pesati e misurati al fine di rilevarne la perdita in peso e la contrazione lineare subita in fase di cottura e successivo raffreddamento.

Sono state effettuate misure di densità e di porosità apparente tramite il metodo idrostatico, eseguito secondo la normativa ASTM C373 (American National Standards Institute).

La norma prevede due fasi: nella prima, il campione viene posto in stufa a 150°C e poi in essiccatore, in modo da stabilizzarne il peso a secco. Nella seconda, esso viene posto in acqua bollente per 5 h (in modo da eliminare l'aria presente nei pori) e lasciato a bagno per altre 24 h. Dopo queste operazioni preliminari si passa alla misurazione vera e propria, tramite bilancia idrostatica: si determina il peso del campione saturo d'acqua, dapprima immerso, poi in aria.

Indicando con:

- $P_1$  = peso a secco;
- $P_2$  = peso del ceramico in acqua (saturo d'acqua);
- $P_3$  = peso del ceramico saturo d'acqua in aria,

è possibile calcolare densità e porosità secondo la normativa ASTM C373:

- Volume esterno  $V = P_3 - P_2$
- Densità apparente  $d_a = P_1 / V$
- Porosità apparente  $P = (P_3 - P_1) / V$

I valori ottenuti sono stati confrontati con i valori di densità teorica dei materiali trattati, con riferimento ai sistemi BAS (celsiana di bario) e BAS+SAS (soluzione solida di celsiana di bario e celsiana di stronzio).

Sui campioni ottenuti è stata eseguita l'analisi microstrutturale tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), dopo le necessarie operazioni di lucidatura, di mordenzatura (blanda dissoluzione superficiale in soluzione acquosa di HF) e di metallizzazione con oro.

Come parametro di caratterizzazione meccanica, sono stati rilevati i valori di durezza Vickers di ogni campione, seguendo la normativa UNI EN 843-4 del 2005. Si è utilizzato un durometro elettronico *Remet NX1000*, il carico di prova utilizzato è stato quello derivante da una massa di 10Kg (98.07 N) applicato in

maniera costante per 10 secondi (HV10). L'applicazione del carico massimo è crescente e progressiva nell'arco di 15 secondi. Per ogni campione, si è assunto come valore di durezza la media aritmetica di tre rilevazioni così eseguite. I campioni sono stati preventivamente metallizzati per risolvere il problema di "traslucenza", che rendeva invisibili le impronte sotto la luce del microscopio.

Ciò non ha avuto ripercussioni sui valori di durezza rilevati e fornisce il necessario contrasto. Il secondo problema ha riguardato la risposta del materiale all'intrusione del penetratore, in quanto, togliendo il carico per la rilevazione, l'impronta tendeva a sfaldarsi e a diventare irregolare. Questo comportamento, comune a tutti i campioni provati, è verosimilmente additabile alle estese microfessurazioni, evidenziate nell'analisi micrografica, e meno al valore del carico di prova adottato. In effetti, la normativa UNI prevede che il carico di prova derivi da una massa di 1 Kg (9,807N, HV1,0), ma in corrispondenza di questo valore le dimensioni delle impronte prodotte erano inapprezzabili. La normativa prevede prealtro la possibilità di aumentare e diminuire il carico in funzione della specificità del materiale testato.

## **Riferimenti bibliografici**

ASTM regulation C373-88 (2006), Standard test for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products;

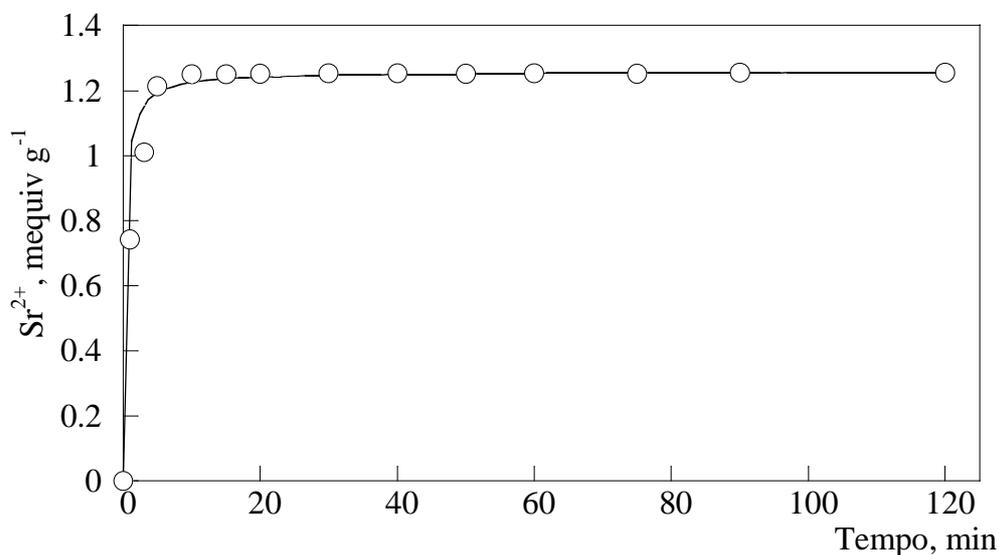
Pansini, M., Caputo, D., de Gennaro, B., Aprea, P., Ferone, C., Colella, C. in “Oxide Based Materials. New Sources, Novel Phases, New Applications”, Studies in Surface Science and Catalysis No. 155, A. Gamba, C. Colella, S. Coluccia (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2005, p. 129.

UNI EN 843-4 (2005), Ceramiche tecniche avanzate - Proprietà meccaniche delle ceramiche monolitiche a temperatura ambiente - Parte 4: Prove di durezza superficiale Vickers, Knoop e Rockwell.

## CAPITOLO VII

*Risultati e discussione**7.1. Caratterizzazione del campione Sr-A*

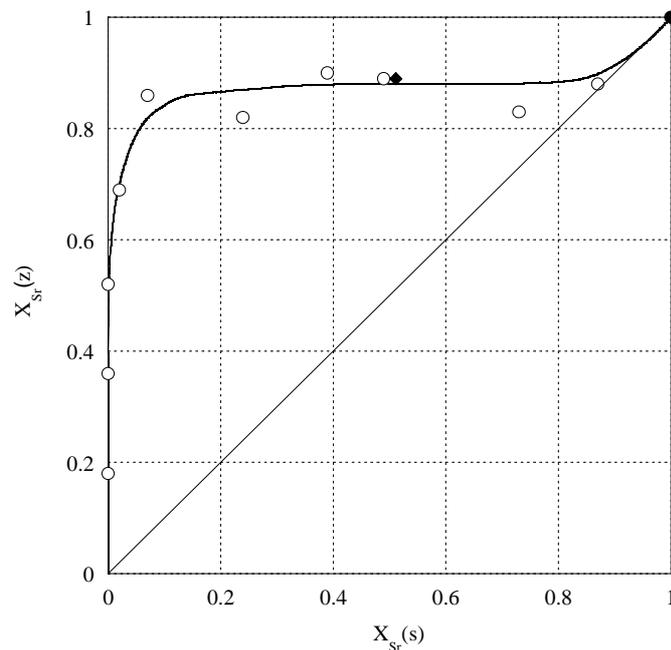
In figura 7.1 viene riportata la curva cinetica dello scambio  $\text{Sr}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$  nella zeolite Na-A. Appare evidente l'elevata affinità dello scambiatore per il catione in esame. Infatti, la zeolite è in grado di rimuovere, in sole tre ore,  $4,90 \text{ mequiv g}^{-1}$  di  $\text{Sr}^{2+}$ , che corrispondono all'89% della sua capacità di scambio (CEC).



**Figura 7.1** *Cinetica di scambio di  $\text{Sr}^{2+}$  per  $\text{Na}^+$  a  $25^\circ\text{C}$  nella zeolite Na-A da una soluzione  $0.1 \text{ N Sr}^{2+}$  (rapporto solido/liquido =  $1/100 \text{ g ml}^{-1}$ ).*

In figura 7.2 viene riportata l'isoterma di scambio dello stronzio nella zeolite Na-A per una normalità totale di  $0,1 \text{ N}$ .

L'andamento della curva conferma sostanzialmente i dati di letteratura (Ames, 1965, Sherry, 1967). Appare chiaro che la zeolite Na-A è in grado di sfruttare tutta la sua capacità di scambio (vedi il cerchio pieno nell'apice in alto a destra del diagramma), anche se la presenza di un *plateau*, ovvero di un'inversione di selettività per una frazione equivalente di  $\text{Sr}^{2+}$  nella zeolite pari a circa 0,88, rende difficile l'ottenimento di un campione di zeolite A completamente scambiata allo stronzio.



**Figura 7.2** Isoterma di scambio di  $\text{Sr}^{2+}$  nella zeolite Na-A a  $25^\circ\text{C}$  e normalità totale pari a  $0,1\text{ N}$ ;  $X_{\text{Sr}}(z)$ : Frazione equivalente di Sr nella zeolite;  $X_{\text{Sr}}(s)$ : Frazione equivalente di Sr in soluzione. Cerchi aperti: punti sperimentali di equilibrio; cerchi pieni: massima capacità disponibile per lo  $\text{Sr}^{2+}$ ; rombo pieno: punto ricavato dalla cinetica di scambio (Fig. 7.1).

Si può notare che il valore all'equilibrio di  $\text{Sr}^{2+}$  scambiato nel test cinetico di Fig. 7.1 è un punto dell'isoterma. La zeolite sodica mostra una buona selettività per lo  $\text{Sr}^{2+}$ , dal momento che l'isoterma  $2\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}$  ricade quasi completamente al di sopra della diagonale. Ciò è confermato dal valore ragionevolmente alto della costante  $K_a$ , che è risultato pari a 14,22. Tale valore può essere considerato come una stima globale della selettività della zeolite per il catione nel processo di scambio (Colella, 1996).

In tabella 7.1 si riportano i risultati dell'analisi chimica del campione di zeolite in forma sodica (Na-A) e di quello completamente scambiato allo stronzio (Sr-A) entrambi trattati termicamente.

Il campione Na-A riproduce quasi perfettamente la formula teorica. Il campione utilizzato è dunque praticamente esente da impurezze di alluminato di sodio, come a volte accade (*Sherry, 1967*). La composizione del campione Sr-A si avvicina a quella della materiale zeolitico di partenza. Il sodio è quasi completamente scambiato, a conferma della buona selettività per lo stronzio, ma la presenza di una piccola quantità residua è una prova della resistenza della zeolite a raggiungere uno scambio completo.

Il contenuto di sodio residuo è di circa il 4,4% in peso (o 5% in atomi) rispetto a quello presente nel campione di partenza.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti dai trattamenti termici di campioni di zeolite A completamente scambiata allo stronzio (Sr-A).

**Tabella 7.1** *Composizione percentuale (in peso) e formule chimiche dei campioni Na-A e Sr-A*

Ossidi	Na-A (Sperimentale)	Na-A (Teorico)	Sr-A (Sperimentale)
SiO <sub>2</sub>	42,38	42,29	37,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,76	35,89	31,91
Na <sub>2</sub> O	21,86	21,82	0,97
SrO	-	-	29,51

Formula cristallografica:

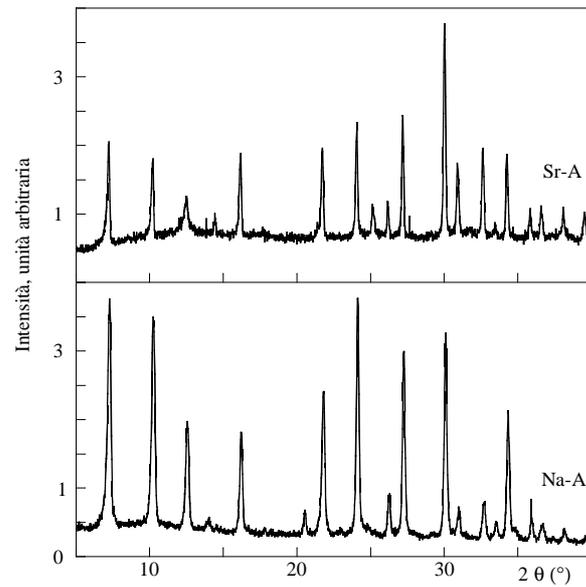
---

Na-A: Na<sub>1,01</sub>[AlSi<sub>1,01</sub>O<sub>4</sub>]

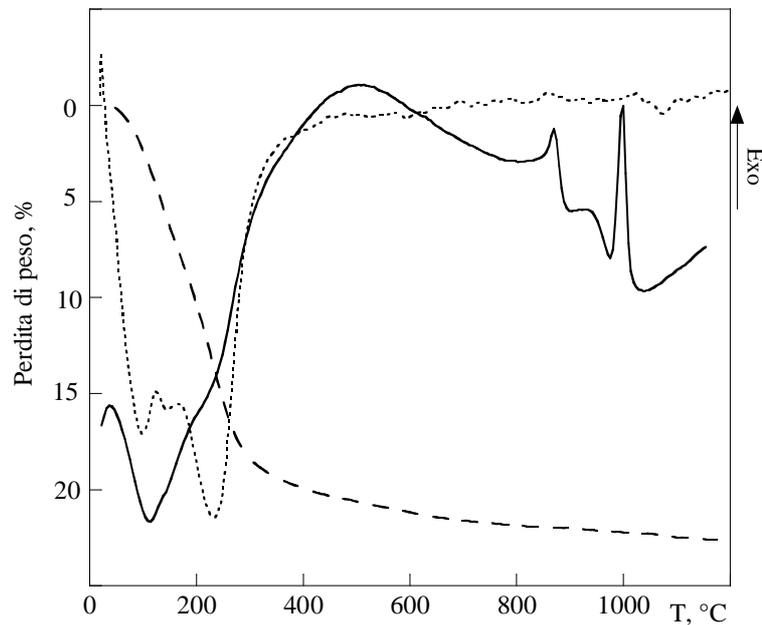
Sr-A: Sr<sub>0,45</sub>Na<sub>0,05</sub>[AlSi<sub>1,00</sub>O<sub>4</sub>]

---

In figura 7.3 vengono riportati gli spettri di diffrazione dei campioni Na-A e Sr-A. La zeolite scambiata allo Sr<sup>2+</sup> conserva sostanzialmente la sua cristallinità; una leggera distorsione del reticolo è dovuta allo scambio uni-divalente.



**Figura 7.3** *Diffratogrammi dei campioni Na-A e Sr-A.*



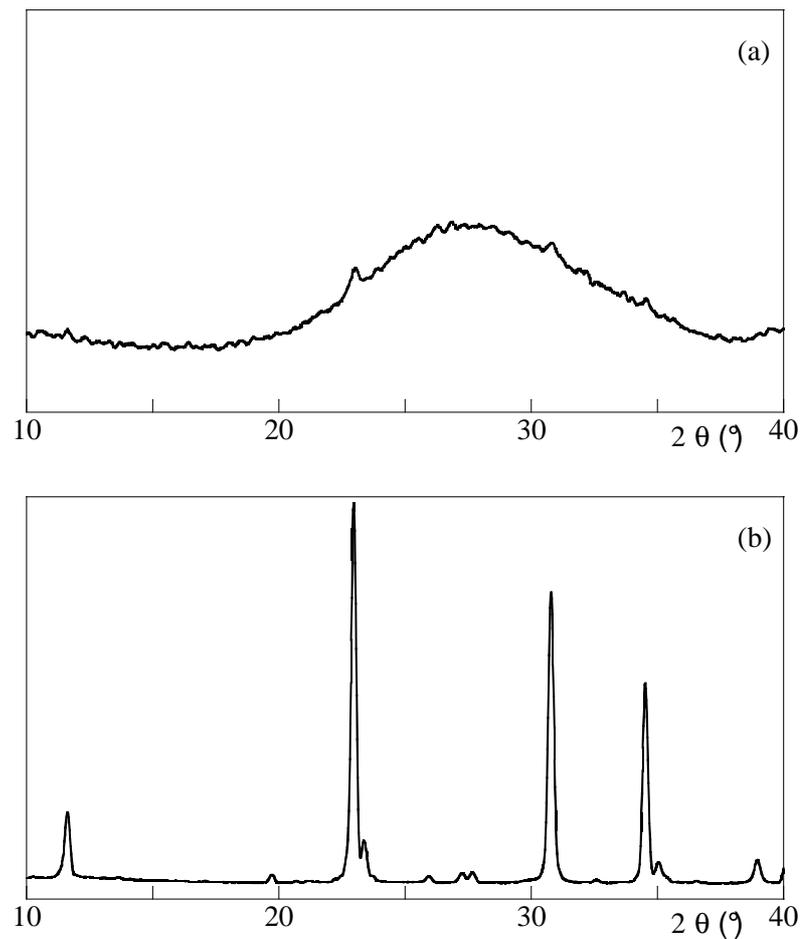
**Figura 7.4** *Analisi termica differenziale DTA/TG del campione Sr-A*

Il comportamento termico della Sr-A è riportato nelle curve DTA/TG in figura 7.4. La curva DTA mostra un ampio effetto endotermico alle basse temperature, con un minimo a 99°C e due “spalle” a 146 e 230°C, attribuibili alla perdita di

acqua “zeolitica”, presente nelle cavità della struttura e legata ai cationi extra-reticolari (essenzialmente lo  $\text{Sr}^{2+}$ ). La perdita d’acqua misurata in termogravimetria è risultata pari a 23,1% in peso, corrispondente a 2,66 moli per unità di formula (vedi tabella 7.1). Il termogramma mostra, inoltre, due picchi esotermici. Il primo picco a circa 900°C può essere riferito alla rottura della zeolite: il materiale trattato termicamente a quella temperatura e raffreddato velocemente in aria è apparso amorfo ai raggi X (Figura 7.5a). Questa interpretazione è confortata da un gran numero di studi in letteratura (*Pál-Borbély, 2007*). Il secondo effetto esotermico, a circa 1033°C, è chiaramente connesso alla cristallizzazione della esacelsiana, come dimostrato dallo spettro di diffrazione del materiale, trattato a quella temperatura e successivamente raffreddato in aria (Figura 4.5b).

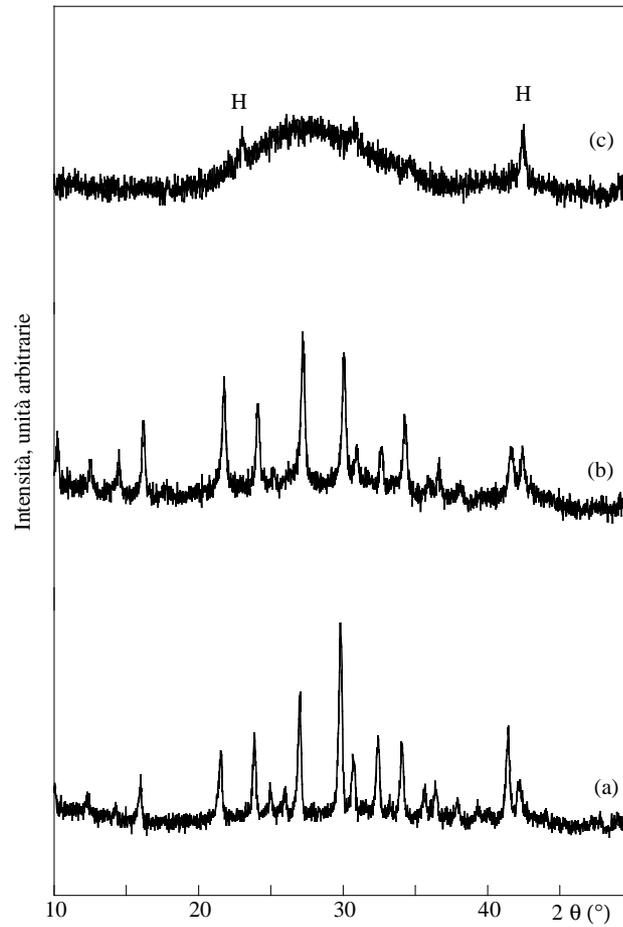
Le trasformazioni che avvengono nella struttura della Sr-A durante il riscaldamento sono state studiate mediante diffrazione con i raggi X a temperatura ambiente su campioni preventivamente trattati per un’ora a temperature via via crescenti.

In figura 7.6 viene riportata l’evoluzione della struttura della Sr-A nelle prime fasi del riscaldamento. Appare evidente che la struttura zeolitica originaria rimane inalterata fino a 400°C (Fig. 7.6a) ed è ancora rilevabile fino a 700°C (Fig. 7.6b). A temperature più alte, intorno ai 900°C, il campione appare quasi completamente amorfo con alcuni picchi attribuibili alla forma esagonale della celsiana di stronzio (Fig. 7.6c). Il comportamento termico della Sr-A sembra marcatamente differente da quello della forma sodica originaria e anche da quella di riferimento scambiata al bario (*Mascolo et al., 2003; Subastri et al., 2003; Dell’Agli et al., 2000*). Nella zeolite A in forma sodica, infatti, la trasformazione del solido originario in fasi più compatte non avviene attraverso uno stadio evidente di amorfizzazione (*Liguori, B. 2005*).



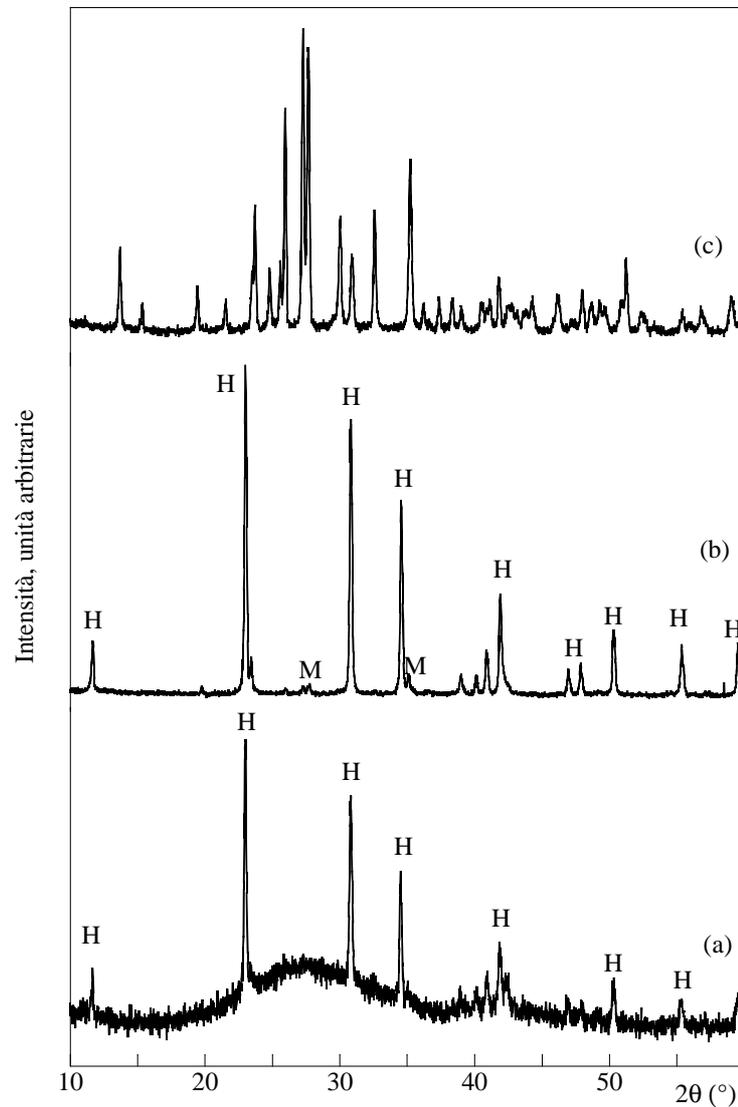
**Figura 7.5** Spettri di diffrazione di campioni di Sr-A trattati a: (a)  $900^\circ\text{C}$  e (b)  $1030^\circ\text{C}$  e raffreddati in aria.

Al contrario, il campione Ba-A mostra una forte instabilità termica, in quanto collassa a temperature minori di  $200^\circ\text{C}$ , rimanendo amorfo fino alla temperatura di  $1000^\circ\text{C}$ , quando avviene la ricristallizzazione (Dell'Agli et al., 2000).



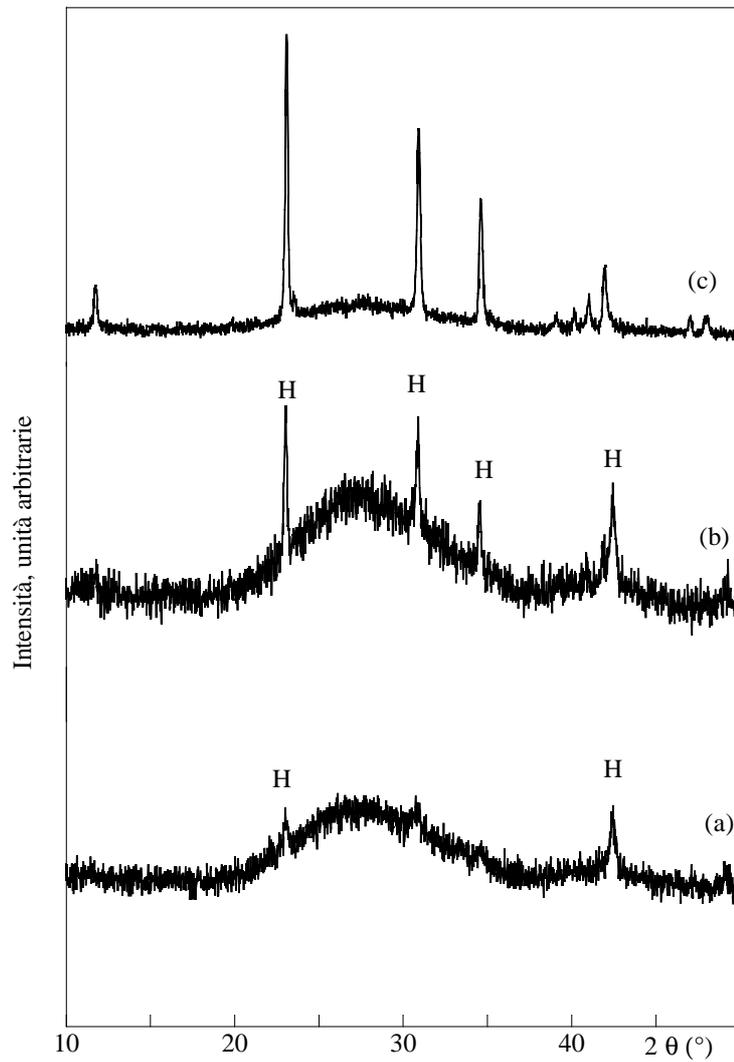
**Figura 7.6** Confronto tra gli spettri di diffrazione dei campioni Sr-A trattati a: (a) 400, (b) 700 e (c) 900°C per 1 ora. H = esacelsiana

All'aumentare della temperatura di trattamento si riscontra un avanzamento della cristallizzazione dell'esacelsiana e la sua trasformazione nella forma monoclinica. Lo spettro di diffrazione dei raggi X, riportato in figura 7.7a evidenzia infatti un aumento dell'intensità dei picchi relativi all'esacelsiana alla temperatura di 950°C su un ampio fondo amorfo.



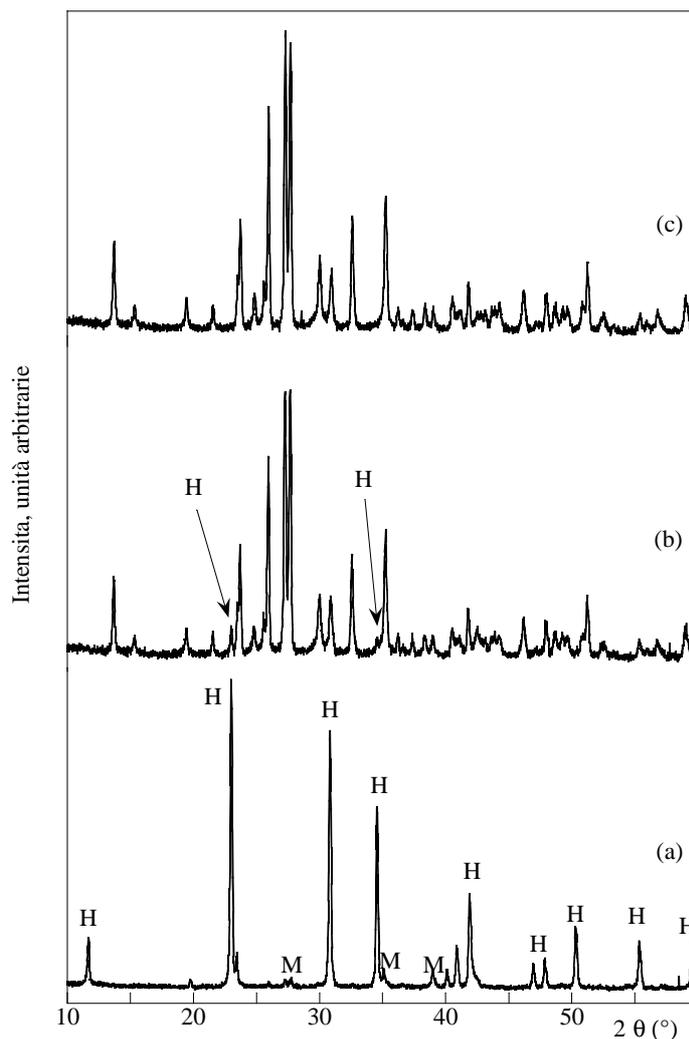
**Figura 7.7** XRD del campione Sr-A dopo trattamenti termici a (a) 950°C, (b) 1000°C e (c) 1150°C per 1 ora e raffreddati a temperatura ambiente. H = Sr-esacelsiana; M = Sr-celsiana monoclina.

A 1000°C (Fig. 7.7b) la cristallizzazione dell'esacelsiana è completa e si rilevano alcuni picchi della fase monoclina. A 1150°C, infine, i risultati dell'analisi diffrattometrica (Fig. 7.7c) mostrano che la conversione esacelsiana→celsiana monoclina è praticamente completa.



**Figura 7.8** XRD del campione Sr-A trattato termicamente a 900°C per (a) 1 ora, (b) 5 ore e (c) 24 ore e raffreddato a temperatura ambiente. H = Sr-esacelsiana.

Allo scopo di analizzare l'influenza della durata del trattamento termico sulla cristallizzazione sia della esacelsiana che della celsiana monoclina, sono stati effettuati trattamenti termici della zeolite Sr-A per 1, 5 e 24 ore alle temperature di 900 e 1000°C, rispettivamente.

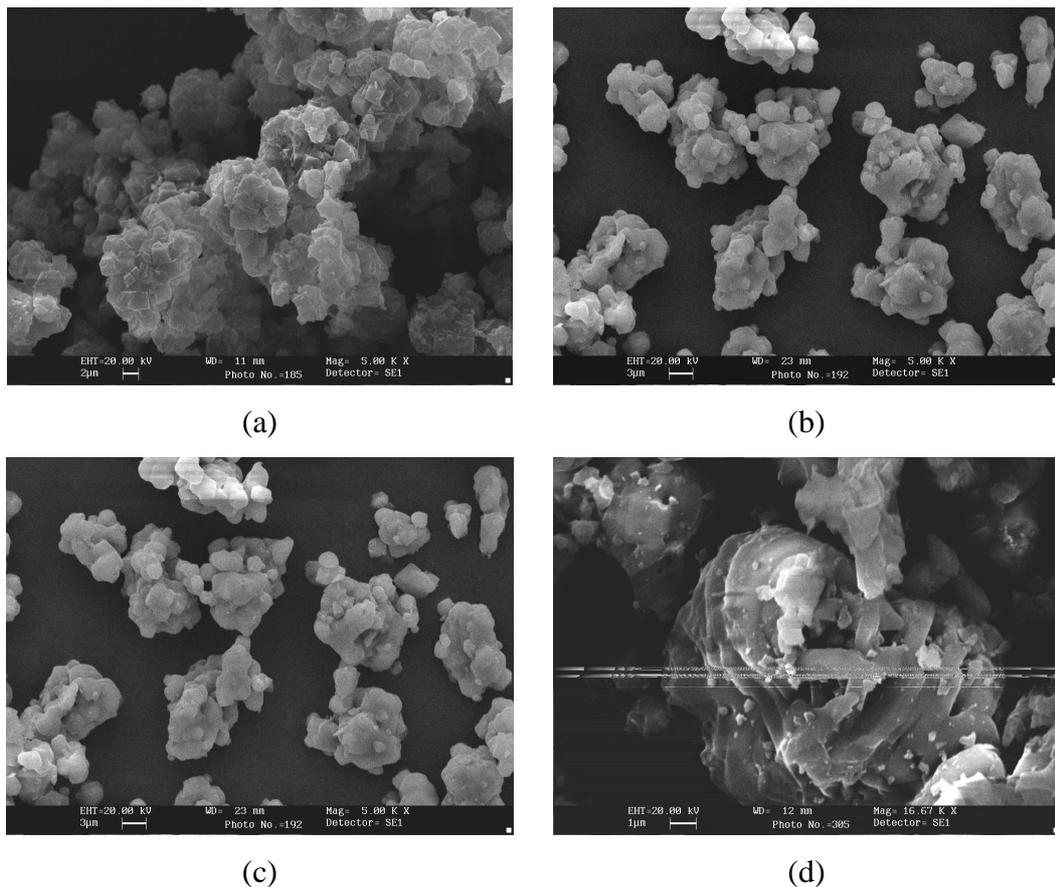


**Figura 7.9** XRD del campione Sr-A trattati termicamente a 1000°C per (a) 1 ora, (b) 5 ore e (c) 24 ore e raffreddati velocemente. H = Sr-esacelsiana; M = Sr-celsiana monoclina

Come mostrato nella figura 7.8, che si riferisce al trattamento termico effettuato alla temperatura di 900°C, l'esacelsiana, rilevabile con difficoltà dopo riscaldamento di 1 ora (Fig. 7.8a), aumenta gradualmente a spese della fase amorfa (Fig. 7.8b, 5 ore), e risulta l'unica fase cristallina presente nello spettro se il trattamento si protrae per 24 ore (Fig. 7.8c).

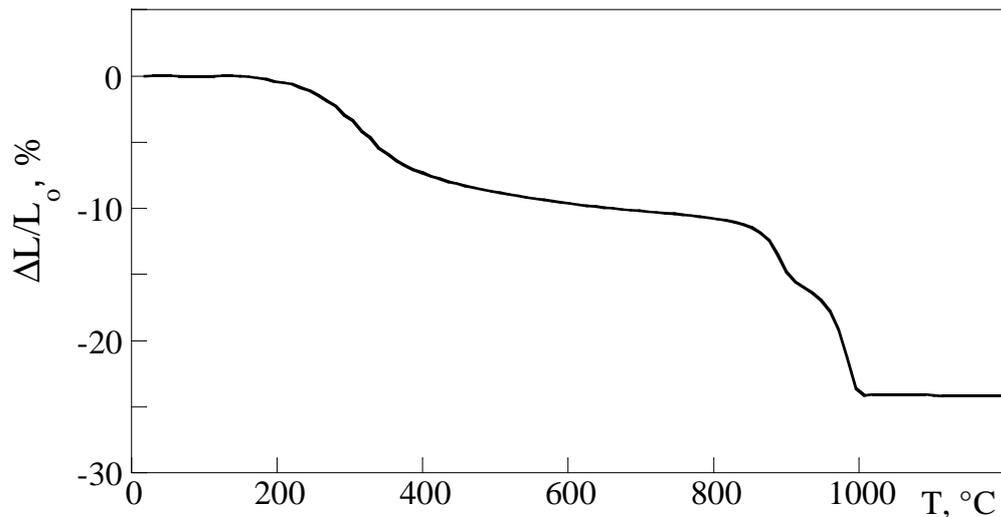
Inoltre, a 1000°C, l'esacelsiana, già presente dopo un'ora di trattamento (Fig. 7.9a), è quasi completamente trasformata in monoclina dopo 5 ore di trattamento termico (Fig. 7.9b). A conferma di quanto detto si mostra lo spettro di diffrazione dopo 24 ore di trattamento (Fig. 7.9c).

Le temperature e i tempi necessari all'ottenimento di una trasformazione completa in celsiana monoclina sono più basse e più brevi, rispettivamente, di quelli necessari per ottenere una celsiana monoclina di bario a partire da una zeolite A scambiata al bario, cioè 1300°C e 22 ore oppure 1400°C e 15 ore (Dell'Agli et al., 2002). Tale comportamento è attribuibile alla maggiore mobilità del catione  $\text{Sr}^{2+}$  rispetto al  $\text{Ba}^{2+}$ , causa le sue minori dimensioni.



**Figura 7.10** Micrografia SEM dei campioni: (a) Na-A, (b) Sr-A, (c) esacelsiana e (d) celsiana monoclina.

In figura 7.10 vengono riportate alcune immagini SEM del precursore zeolitico Sr-A e dei prodotti ottenuti dai trattamenti termici. I campioni Na-A e Sr-A mostrano una morfologia cubica (Fig. 7.10a e 7.10b, rispettivamente). L'osservazione in alcuni cristalli di angoli di  $120^\circ$  dimostra la presenza di esacelsiana di stronzio (Fig. 7.10c). La celsiana monoclina è caratterizzata da aggregati di cristalli di forma allungata (Fig. 7.10d).



**Figura 7.11** Curva termodilatometrica (TDA) del campione Sr-A

La figura 7.11, infine, mostra la curva termodilatometrica del campione Sr-A. Si rileva una contrazione costituita da tre stadi: uno nell'intervallo di temperatura da 200 a 400°C, il secondo a circa 900°C e l'ultimo subito prima i 1000°C, rispettivamente. I primi due effetti sono attribuibili alla disidratazione e al collasso termico della struttura zeolitica, l'ultimo effetto è dovuto alla cristallizzazione dell'esacelsiana e alla successiva sinterizzazione del compatto.

Anche se questo è un test di tipo preliminare, è evidente che la produzione di celsiana di stronzio impone un processo a due stadi: il primo necessario all'ottenimento di una polvere contenente esacelsiana di stronzio e il secondo che porti alla conversione Sr-esacelsiana → celsiana monoclina e alla sinterizzazione.

## 7.2 Miscela solide $BaAl_2Si_2O_8$ - $SrAl_2Si_2O_8$

Sulla base degli ottimi risultati in termini di temperature e tempi di trattamento ottenuti con la zeolite Sr-A, sono stati analizzate le trasformazioni termiche delle soluzioni solide (Ba, Sr)-A, confrontandole ad ogni temperatura con quelle ottenute a partire dalle forme pure Ba-A e Sr-A.

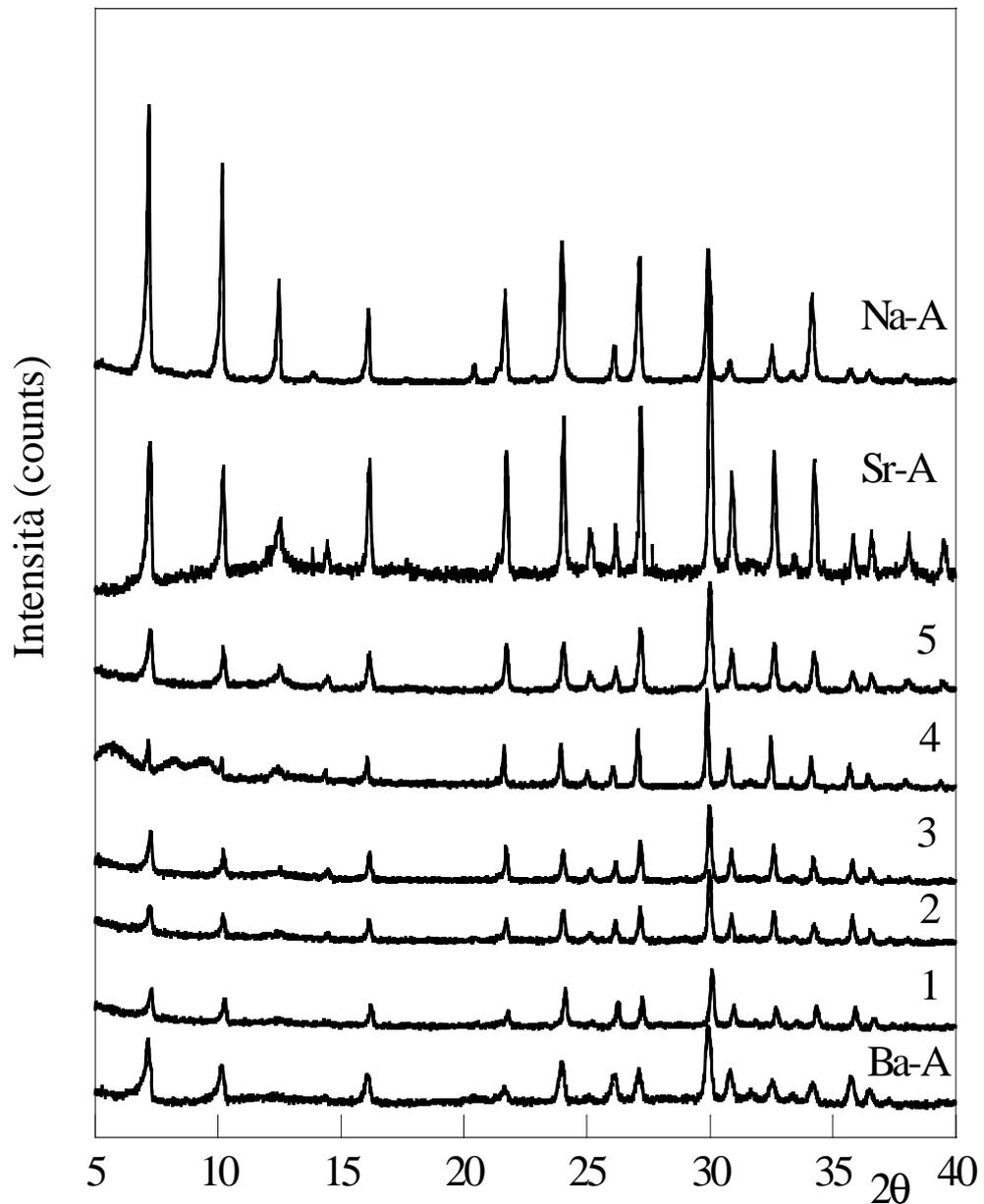


Figura 7.12 XRD della zeolite Na-A, Sr-A, dei campioni (Ba, Sr)-A da 1 a 5.

La figura 7.12 riporta un confronto tra di tutti i campioni ottenuti dai processi di scambio, in particolare: la zeolite A nella sua originaria forma sodica, la Sr-A, le soluzioni solide (Ba, Sr)-A (di cui alla tabella 6.2) e, infine, la zeolite A completamente scambiata al bario (Dell'Agli et al., 2002).

Appare evidente, come già detto nel precedente paragrafo, che lo scambio col bario comporta una riduzione dell'intensità dei picchi di diffrazione della zeolite A, molto maggiore di quella dovuta allo scambio con lo stronzio. Le miscele

solide (Ba, Sr)-A mostrano riduzioni dei picchi di diffrazione intermedie tra quelle del campione al bario e allo stronzio: in particolare, tali distorsioni nel reticolo aumentano all'aumentare del contenuto di bario nella zeolite.

In figura 7.13 sono riportati gli spettri di diffrazione della zeolite scambiata al Ba, dei cinque campioni (Ba, Sr)-A e di quello scambiato allo stronzio, trattati termicamente per 2 ore a 200°C.

L'analisi degli spettri di diffrazione consente di affermare che un trattamento termico a 200°C per 2 ore è sufficiente a trasformare completamente in amorfo la zeolite Ba-A e anche i quattro campioni più ricchi di Ba delle soluzioni solide (Ba, Sr)-A, mentre una parziale cristallinità permane negli altri due campioni esaminati (Sr-A e il campione 5).

Tali differenze nel comportamento termico sono confermate dalla figura 7.14, nella quale sono riportati gli spettri di diffrazione dei raggi X dei campioni Ba-A, (Ba, Sr)-A 4 e 5, Sr-A trattati termicamente a 500°C per un tempo pari a 2 ore. Per il campione 2 (analoghi risultati sono stati riscontrati per i campioni 1, 3 e 4, che non vengono riportati per brevità) si rileva la presenza di picchi di diffrazione attribuibili alla forma monoclinica della celsiana (indicata con M), mentre per il campione 5 si rilevano ancora tracce di zeolite A, insieme a picchi ben risolti della forma esagonale della celsiana.

Ulteriori trattamenti fino a temperature di 800°C non portano cambiamenti significativi rispetto alla situazione registrata a 500°C. In particolare si nota un leggero aumento dell'intensità dei picchi della celsiana monoclinica nel campione 2. La soluzione solida 5 trattata a 700°C mostra uno spettro di diffrazione analogo a quello riportato in figura 7.14, con la differenza di una leggera riduzione dell'intensità dei picchi della zeolite A, che scompaiono completamente a 800°C.

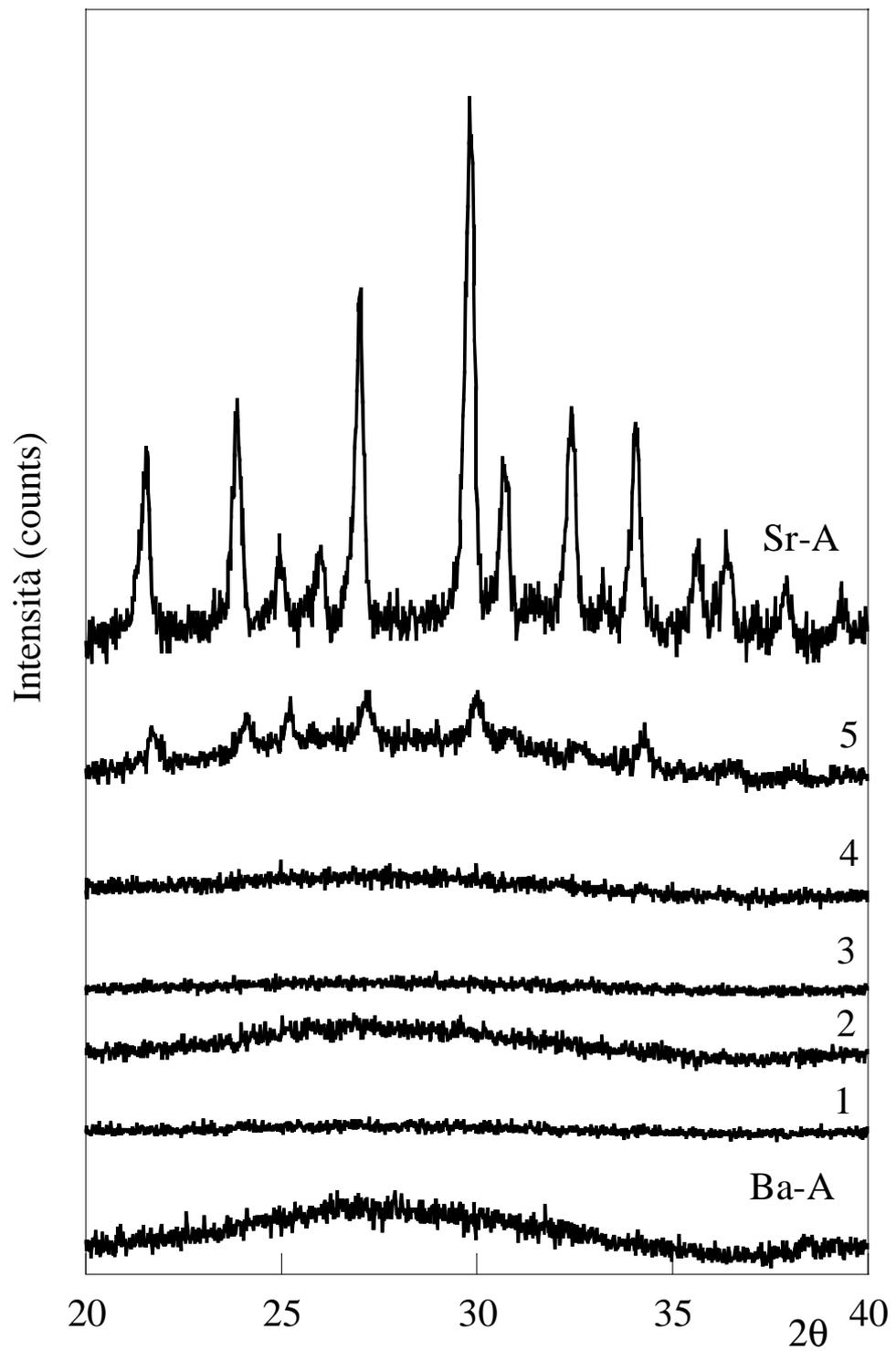
Aumentando la temperatura di trattamento termico fino a 900°C si ottiene la formazione della soluzione solida esagonale  $BaAl_2Si_2O_8$ - $SrAl_2Si_2O_8$ .

Questa trasformazione non sembra essere influenzata in maniera significativa dalla percentuale di bario e stronzio nei vari campioni. Infatti, per un trattamento di 2 ore a questa temperatura si ottiene la cristallizzazione della soluzione solida su riportata nella sua forma esagonale a partire da ciascun campione di zeolite (Ba, Sr)-A.

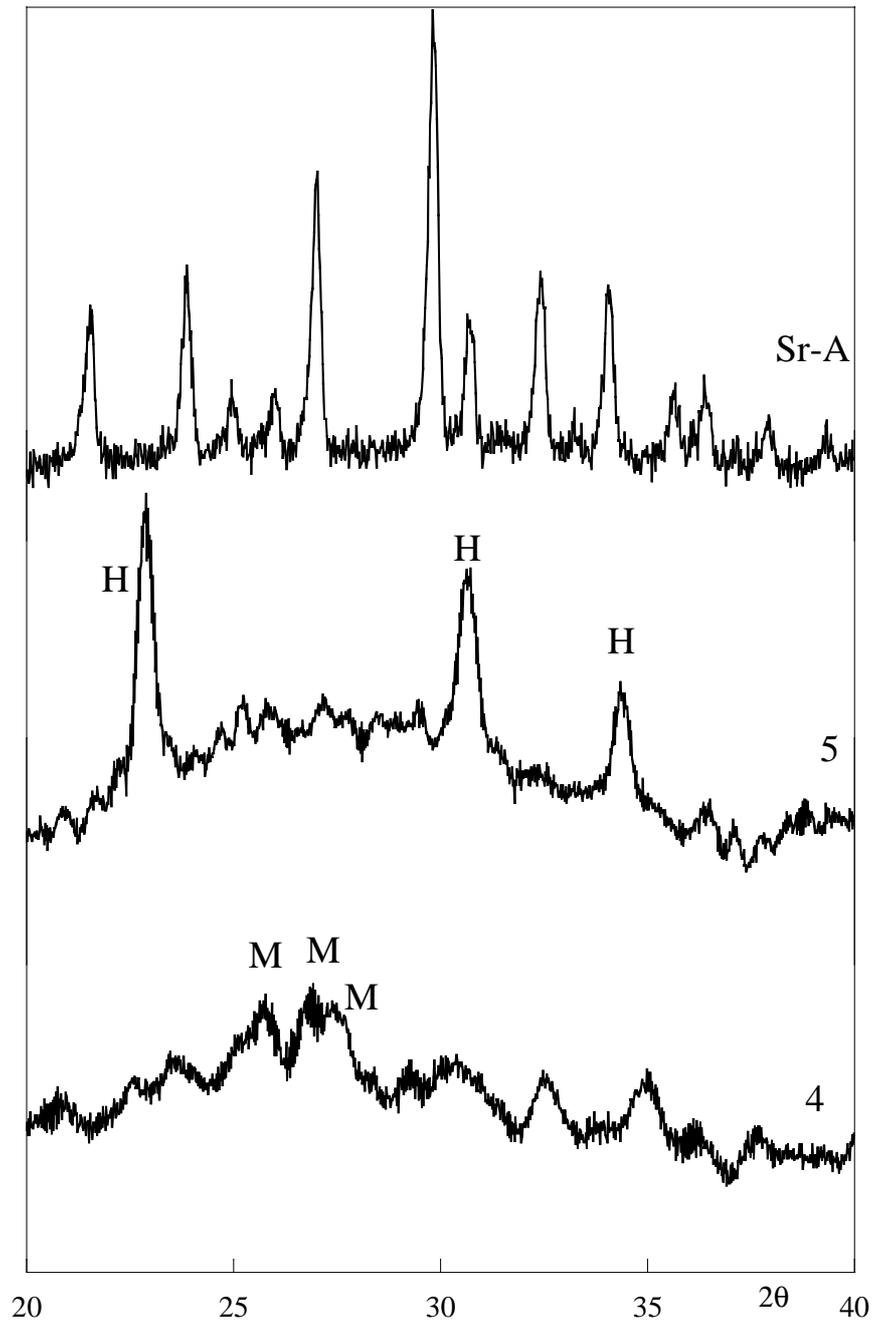
Le uniche differenze degne di nota, riscontrate negli spettri di diffrazione dei campioni trattati a 900-950°C, riguardano il campione Ba-A e i campioni da 1 a 4, nei quali si rileva la presenza di picchi della forma monoclinica del sistema (BAS)+(SAS), che invece non si ritrovano negli altri campioni (Sr-A e campione 5). Pertanto in figura 7.15 sono riportati solo gli spettri di diffrazione dei campioni 1 e 5 trattati per 2 ore a 900°C.

Da una più accurata analisi del diffrattogramma dei campioni (Ba, Sr)-A trattati a 1000-1100°C appare evidente che, in quest'intervallo di temperatura, ha luogo la trasformazione esagonale → monoclinica della soluzione solida (BAS)+(SAS). Naturalmente l'intensità dei picchi della forma monoclinica della soluzione solida  $BaAl_2Si_2O_8 - SrAl_2Si_2O_8$  aumenta (mentre diminuisce quella della forma esagonale) all'aumentare della temperatura e della durata dei trattamenti termici.

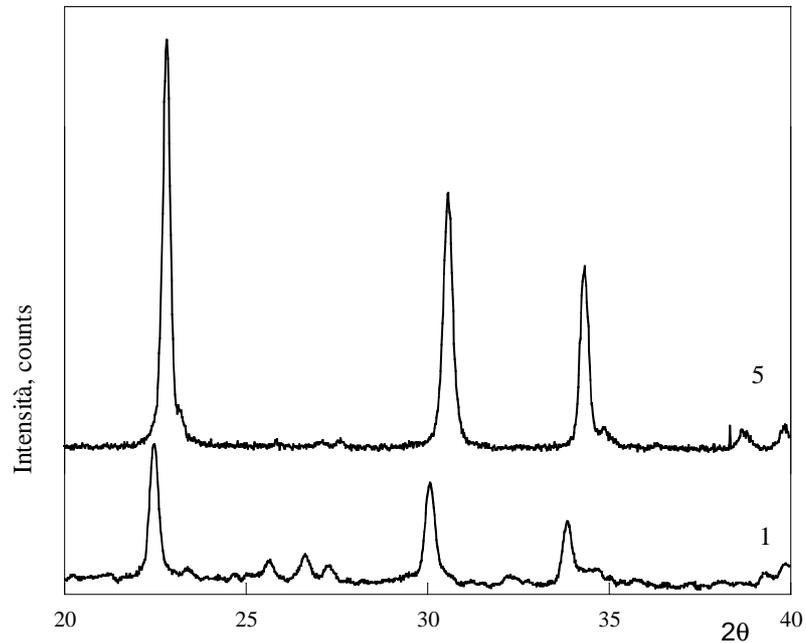
Un'altra interessante peculiarità di questo gruppo di spettri di diffrazione dei raggi X è data dal fatto che la conversione esagonale → monoclinica della soluzione solida (BAS)+(SAS) non sembra essere particolarmente influenzata dal contenuto di Ba e Sr della zeolite A, a patto che la frazione equivalente di Sr nella zeolite non sia inferiore a 0,14. Difatti un trattamento di 5 ore a 1100°C è sufficiente per ottenere la trasformazione completa in forma monoclinica per tutti i campioni da 1 a 5. Si riporta ad esempio in figura 7.16 lo spettro di diffrazione dei raggi X del campione 1 trattato per 5 ore a 1100°C.



**Figura 7.13** Spettri di diffrazione X della zeolite Ba-A, dei campioni (Ba, Sr)- A da 1 a 5 e della zeolite Sr-A, trattati termicamente per 2 ore a 200 °C.

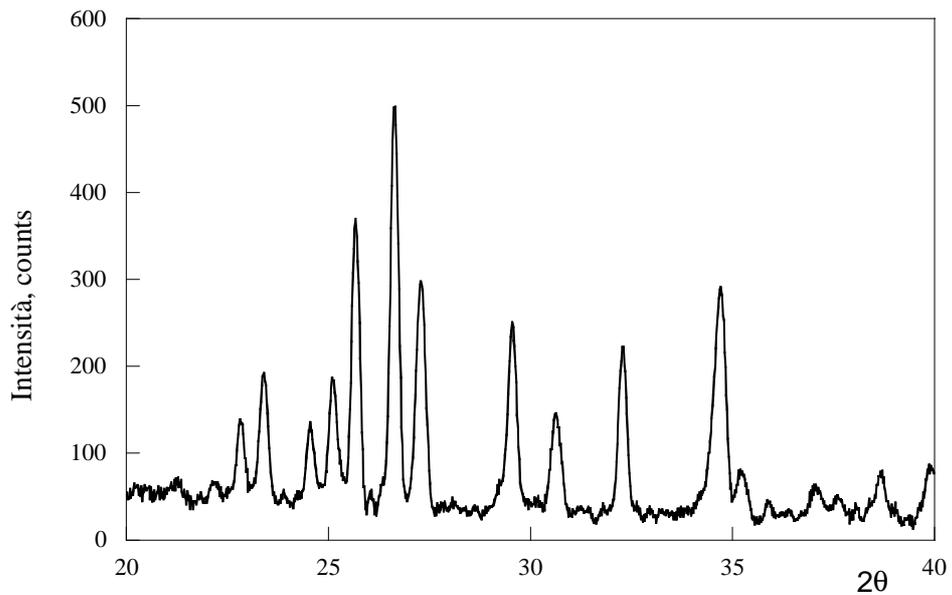


**Figura 7.14** Spettri di diffrazione dei raggi X dei campioni Ba-A, (Ba, Sr)- A da 1 a 5, Sr-A trattati termicamente per 2 ore a 500°C.



**Figura 7.15** Spettri di diffrazione con i raggi X dei campioni 1 e 5 trattati termicamente per 2 ore a  $900^\circ\text{C}$ .

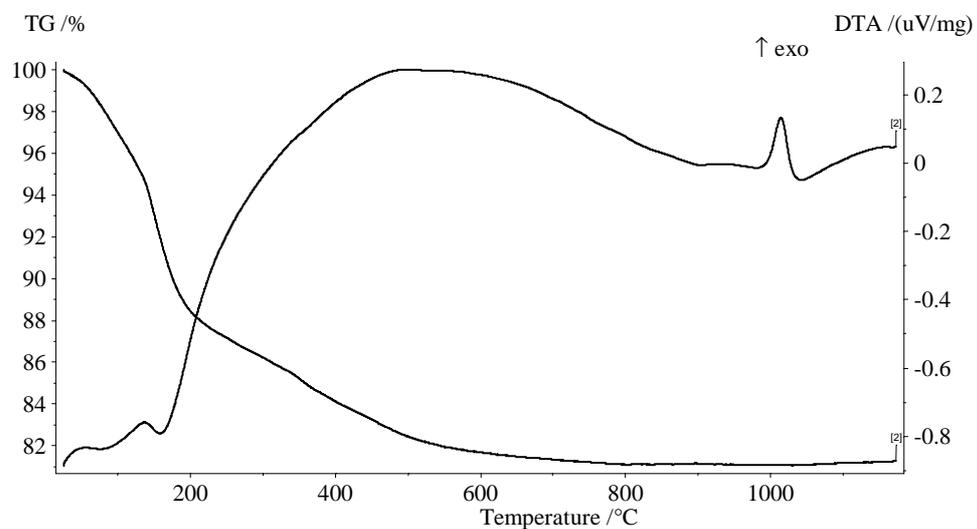
Tutti i campioni, trattati a  $1200^\circ\text{C}$ , hanno portato alla formazione della sola fase monoclinica della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .



**Figura 7.16** Spettro di diffrazione con i raggi X del campione 1 trattato termicamente per 5 ore a  $1100^\circ\text{C}$ .

L'identificazione delle fasi è stata eseguita per confronto dei valori  $2\theta$  e delle intensità relative dei picchi con i dati tabellati nelle schede JCPDS (#00-026-0183 per la forma esagonale della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  – vedi appendice).

Non si sono riscontrate rilevanti differenze nell'andamento delle curve di analisi termica DTA/TG relative a i campioni (Ba, Sr)-A da 1 a 5 analizzati.



**Figura 7.17** Curve DTA e TG del campione 1

In figura 7.17 si riporta, come esempio, la curva DTA e TG per il campione 1. Nella curva DTA è presente un ampio effetto endotermico alle basse temperature e un effetto esotermico alle alte temperature. Il primo effetto, che mostra un minimo a temperature minori di  $200^\circ\text{C}$ , è dovuto alla progressiva disidratazione della zeolite durante il riscaldamento. Il secondo effetto, invece, può essere messo in relazione con la cristallizzazione della forma esagonale della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  a partire dal prodotto amorfo derivante dal collasso termico della struttura zeolitica.

**Tabella 7.2** – Perdita d'acqua totale e temperatura del picco esotermico di cristallizzazione dell'esacelsiana nei campioni (Ba,Sr)-A da 1 a 5

Campione	Perdita d'acqua (%)	T <sub>Picco Eso</sub> (°C)
1	18,78	1014
2	19,17	1012
3	20,08	1013
4	20,33	1006
5	20,79	1021
6	23,07	1003

Per i campioni di zeolite scambiata al bario e allo stronzio, oggetto del presente studio, le temperature alle quali si registra questo effetto esotermico cadono nell'intervallo che va da 1003°C a 1014°C (Tab 7.2). Tali valori delle temperature di picco non sembrano dipendere dal differente contenuto di bario e stronzio nei vari campioni. Purtroppo le temperature registrate dall'analisi termica sono in sufficiente accordo con i dati ottenuti dalla diffrazione dei raggi X, dai quali si rileva che la forma esagonale nella soluzione solida inizia ad apparire chiaramente dopo due ore di trattamento a 900°C. La differenza tra i valori delle temperature di trasformazione determinate con due tecniche diverse è giustificata dal fatto che le temperature dell'analisi termica sono ottenute in condizioni dinamiche, mentre quelle ottenute nelle valutazioni diffrattometriche sono rilevate in condizioni statiche.

Le perdite d'acqua dei campioni analizzati vanno da 18,78 a 23,07% e aumentano costantemente all'aumentare del contenuto di stronzio della zeolite (Tab 7.2). Questo è in perfetto accordo con il maggiore contenuto d'acqua connesso al più piccolo catione Sr<sup>2+</sup> rispetto a Ba<sup>2+</sup>.

### *7.3 Densità e porosità dei manufatti ceramici*

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori di ritiro lineare, densità apparente, porosità e densità relativa (rapporto tra la densità apparente e la densità teorica) dei prodotti compatti ottenuti mediante i diversi processi di sinterizzazione descritti nel precedente capitolo (par. 6.5).

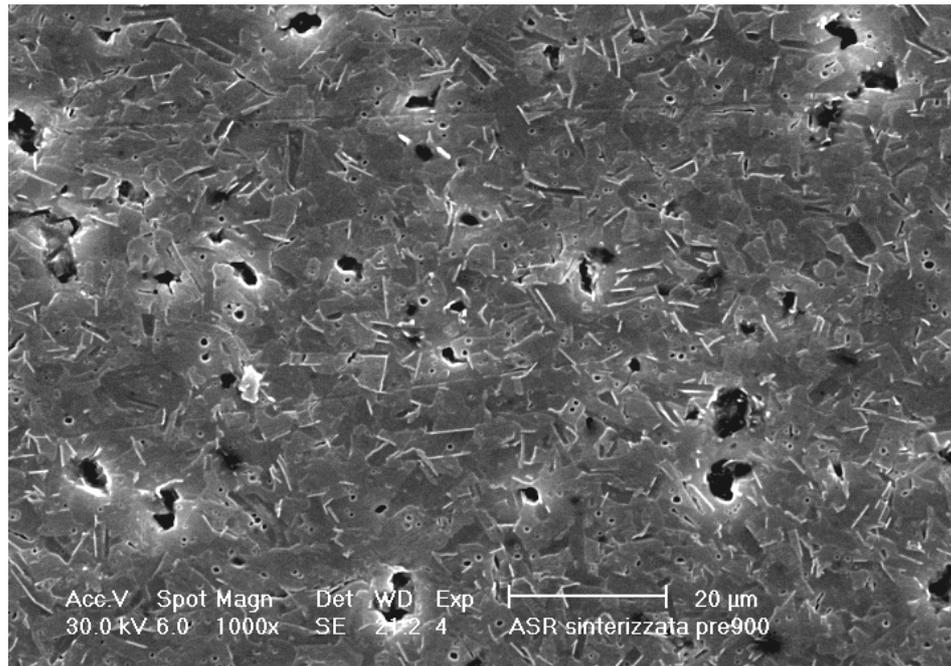
Come già riportato nel Cap. 6, il precursore Sr-A è stato pretrattato termicamente a 900°C per un tempo di permanenza nullo (campione 6a) e a 1150°C per 1 ora (campione 6b). Il compatto così ottenuto è stato trattato a 1500°C per 5 ore, secondo quanto indicato nel precedente capitolo relativamente al ciclo 10 (Par. 6.5). Temperature e tempi di trattamento sono stati scelti in base a quanto riportato in letteratura circa i processi di sinterizzazione di polveri di celsiana di stronzio (Kobayashi et al., 2004).

**Tabella 7.3** *Ritiro lineare, densità apparente, porosità e densità relativa dei campioni di Sr-A*

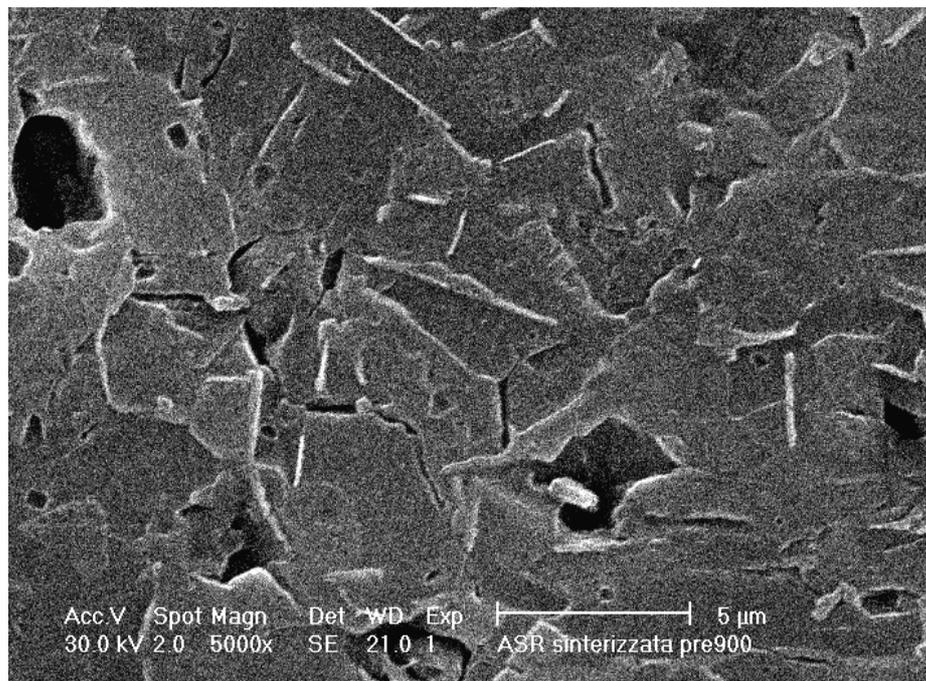
<b>Campione</b>	<b><math>\Delta d</math> [%]</b>	<b><math>d_a</math> [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>P [%]</b>	<b><math>d_a/d_t</math> [%]</b>
6a	16,7	2,82	< 0,1	91,6
6b	13,7	2,79	< 0,1	90,6

La densità relativa è stata calcolata tenendo conto della densità teorica della celsiana di stronzio (3,08 g/cm<sup>3</sup>).

Di seguito viene riportata la caratterizzazione micro strutturale effettuata sui campioni 6a e b a valle del processo di sinterizzazione mediante microscopia a scansione elettronica (Figure 7.18 e 19).



**Fig. 7.18** *Campione 6a – Ciclo 10*



**Fig. 7.19** *Campione 6b – Ciclo 10*

Le micrografie, a conferma di quanto riportato in tabella 7.3, mostrano che è stata ottenuta una densificazione non ottimale. Dalle immagini è infatti possibile rilevare la presenza di pori di grosse dimensioni, responsabili dei valori di densità apparente ottenuti. Si nota inoltre una marcata disomogeneità nella distribuzione dei bordi di grano.

Nella tabella 7.4 vengono riportati i risultati ottenuti per i compatti realizzati a partire da precursori contenenti miscele solide di celsiana di bario e stronzio. In questo caso, il valore di densità teorica, utilizzato per calcolare la densità relativa, è stato calcolato tramite interpolazione lineare tra i valori di densità teorica delle due fasi monocationiche ( $3,39 \text{ g/cm}^3$  per quella di bario,  $3,08 \text{ g/cm}^3$  per quella di stronzio), “pesati” secondo le frazioni equivalenti di bario e stronzio nel precursore di partenza. In particolare sono stati ricavati i seguenti valori della densità teorica:

- )  $3,43 \text{ g/cm}^3$  per il campione 1,
- )  $3,32 \text{ g/cm}^3$  per il campione 2,
- )  $3,27 \text{ g/cm}^3$  per il campione 3,
- )  $3,24 \text{ g/cm}^3$  per il campione 4,
- )  $3,14 \text{ g/cm}^3$  per il campione 5.

I primi cicli termici sono stati necessari per ottimizzare la fase di cottura dei campioni e, di conseguenza, i livelli di densificazione raggiungibili. Si riscontrano, infatti evidenti differenze nei valori di densità apparente passando dal ciclo 1 al ciclo 10.

L’ottimizzazione non ha riguardato unicamente le temperature di trattamento, ma anche le velocità di riscaldamento/raffreddamento ed i pretrattamenti termici a cui sottoporre i precursori zeolitici, al fine di minimizzare gli effetti dovuti al ritiro lineare durante la sinterizzazione.

Dall’analisi dei dati riportati in tabella 7.3, si evince che:

- i compatti ottenuti utilizzando polveri non pretrattate (cicli 1, 2, 3 e 4) presentano un elevato ritiro lineare: i cicli 1 e 2 non consentono di ottenere una buona densificazione;
- aumentando la temperatura di pretrattamento, a parità del ciclo termico utilizzato per la sinterizzazione, è possibile portare il valore di ritiro al di sotto del 20% e, al tempo stesso, aumentare il livello di densificazione dei compatti ottenuti;

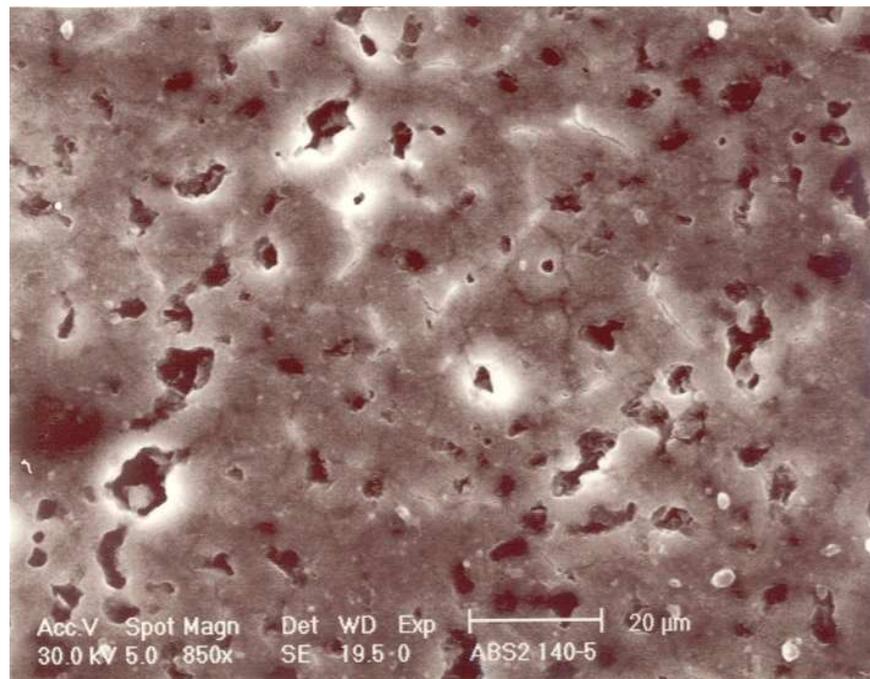
- la densificazione e la porosità dipendono, ovviamente, anche dai tempi e dalle temperature dei cicli termici utilizzati per la cottura dei manufatti. È, infatti, possibile ottenere una densità relativa pari al 95% ed una porosità apparente praticamente trascurabile ( $<0,1\%$ ), seguendo la metodologia indicata dal ciclo 10 (par. 6.5);
- a parità di ciclo termico non si rilevano differenze significative nei valori di ritiro lineare, porosità e densità apparente per i compatti ottenuti utilizzando precursori a diverse concentrazioni di bario e stronzio.

**Tabella 7.4** Ritiro lineare, densità apparente, porosità e densità relativa dei campioni prodotti secondo i diversi cicli termici

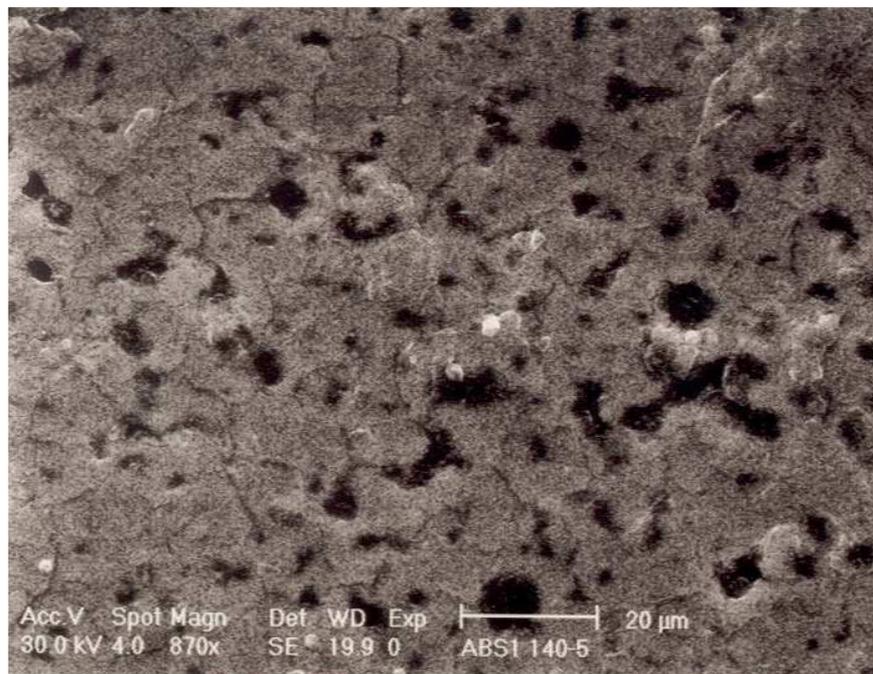
<b>Ciclo</b>	<b>Campione</b>	<b><math>\Delta d</math> %</b>	<b><math>d_a</math>, g/cm<sup>3</sup></b>	<b><math>p</math> %</b>	<b><math>d_a/d_t</math> %</b>
<b>1</b>	1	18,0	2,38	27,0	71,3
	3	21,8	2,62	16,5	80,4
<b>2</b>	1	21,2	2,70	16,3	80,8
	3	23,6	2,80	10,8	85,9
<b>3</b>	1	21,8	2,71	16,6	81,1
	3	23,0	2,76	13,7	84,7
<b>4</b>	1	23,0	3,10	0,6	92,8
	3	24,0	3,02	0,8	92,6
<b>5</b>	1	21,0	3,09	1,1	92,5
	3	21,3	3,00	1,2	92,0
<b>6</b>	1	21,8	3,13	< 0,1	93,7
	3	22,2	3,03	0,4	92,9
<b>7</b>	1	17,6	3,15	0,5	94,3
	3	17,4	2,98	2,0	91,4
<b>8</b>	2*	16,6	3,09	< 0,1	93,1
	5*	17,5	2,88	< 0,1	91,7
<b>9</b>	1	15,4	3,13	1,2	93,7
	3	16,3	2,99	2,4	91,7
	4	15,6	3,03	1,2	93,5
<b>10</b>	1**	16,3	3,13	< 0,1	93,7
	1*	12,5	3,18	< 0,1	95,2
	1***	14,7	3,16	< 0,1	94,6
	3*	14,0	3,10	< 0,1	95,1
	3***	13,7	3,05	< 0,1	93,6
	4*	14,8	3,08	< 0,1	95,1
	4***	15,2	3,02	< 0,1	93,2
	2*	14,7	3,16	< 0,1	95,2
5*	13,6	2,92	< 0,1	92,9	

*Campioni realizzati aggiungendo, in fase di formatura, quantità d'acqua pari al 5% (\*), 4% (\*\*) e 6% (\*\*\*)*.

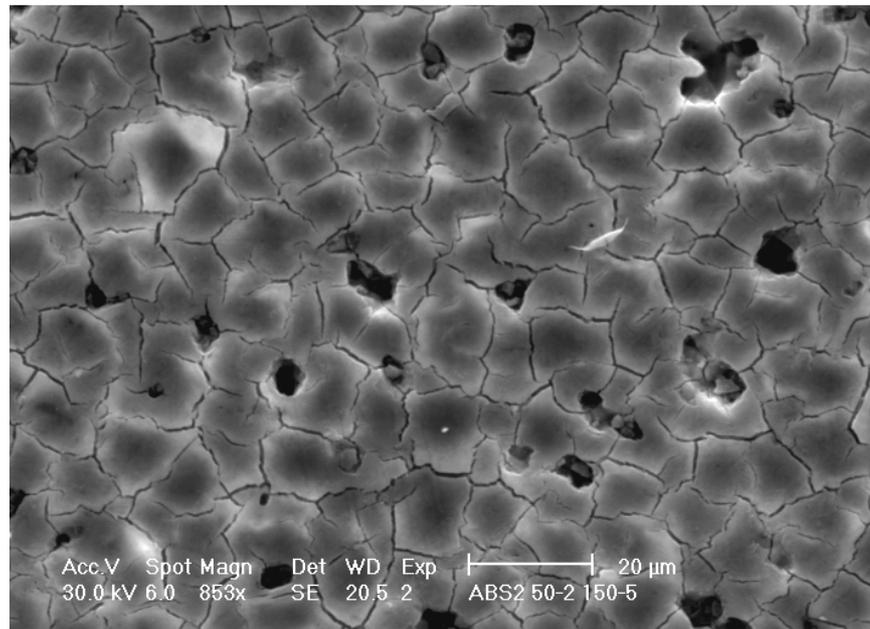
Di seguito vengono riportate, a titolo di esempio, le immagini SEM più significative effettuate sui compatti ottenuti a valle dei vari cicli di trattamento riportati nel precedente capitolo.



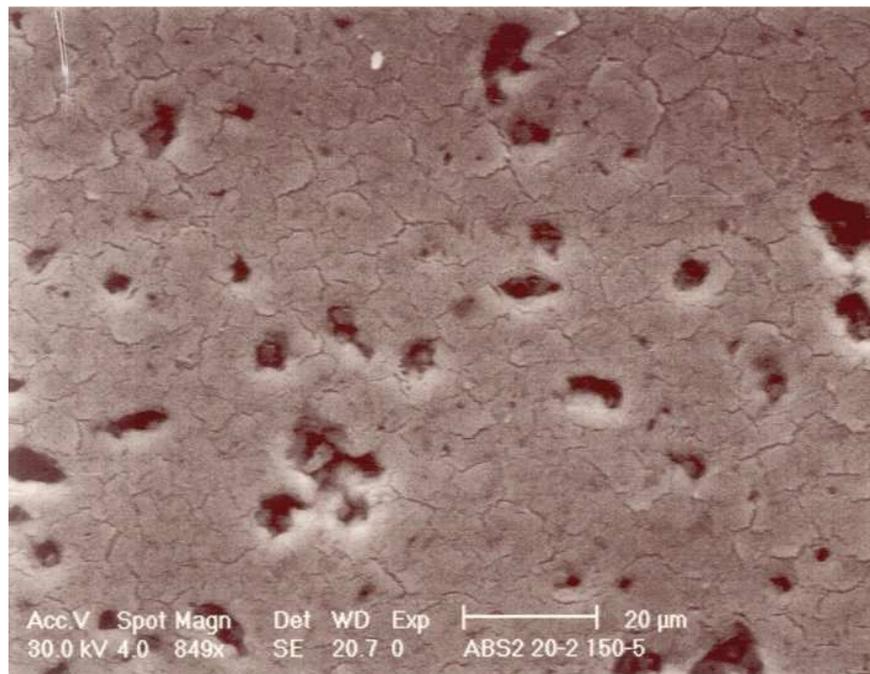
*Fig. 7.20 Campione 1 – Ciclo 2*



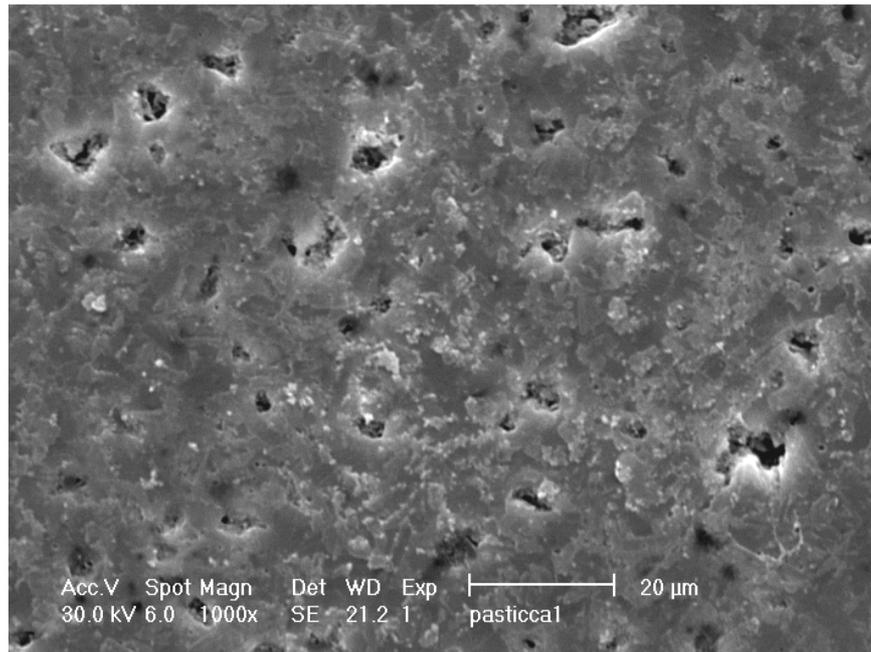
*Fig. 7.21 Campione 2 – Ciclo 2*



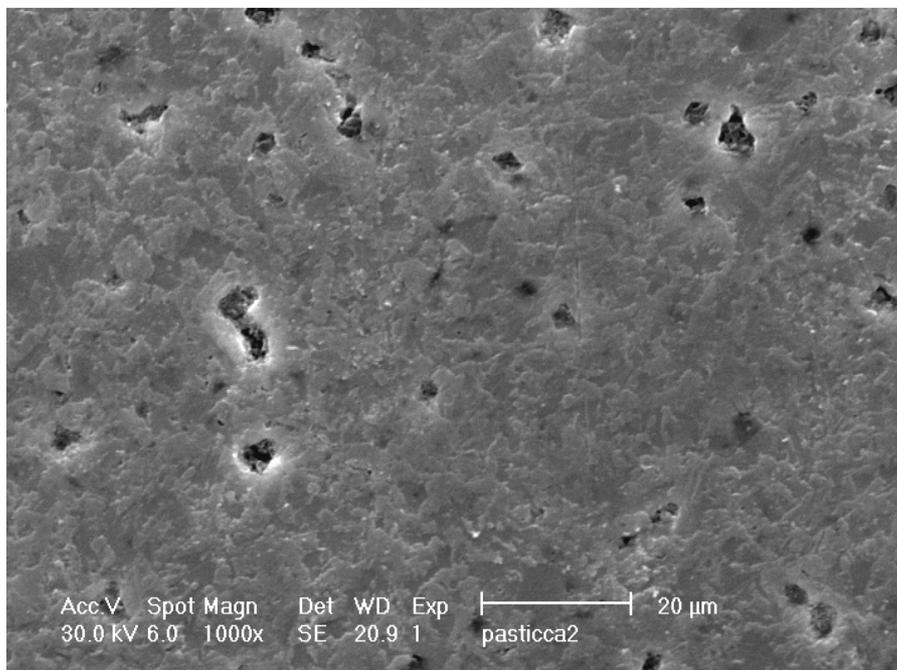
**Fig.7.22** *Campione 1 – Ciclo 6*



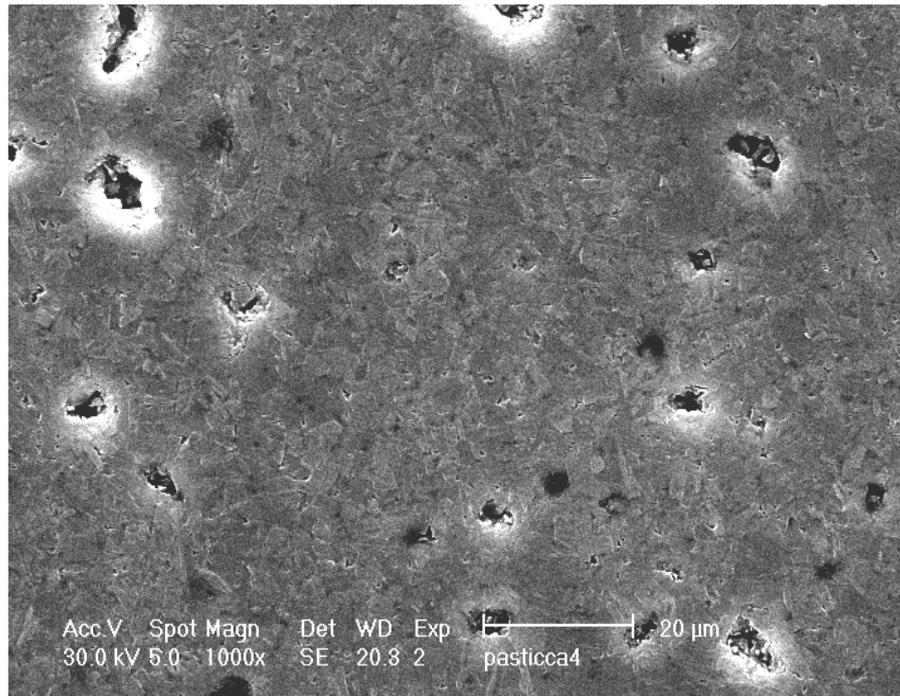
**Fig.7.23** *Campione 1 – Ciclo 7*



**Fig.7.24** *Campione 2 – Ciclo 8*



**Fig.7.25** *Campione 2 – Ciclo 10*



**Fig.7.26** *Campione 5 – Ciclo 10*

Dalle micrografie riportate è possibile rilevare quanto abbia influito l'ottimizzazione dei cicli termici sui risultati ottenuti in termini di densificazione dei compatti.

Si passa infatti da manufatti caratterizzati da un'elevata porosità (figg. 7.20 e 7.21) a campioni in cui è possibile rilevare un buon grado di compattezza, segno che il processo di sinterizzazione ha favorito la coalescenza dei grani cristallini (figg. 7.25 e 7.26). Le microfratture superficiali sono dovute al processo di mordenzatura, effettuato con acido fluoridrico diluito. Tale procedura è necessaria per la valutare forma e dimensione dei grani di celsiana monoclina, che risulta essere compresa tra 1 e 2  $\mu\text{m}$ .

Nella tabella 7.4 sono riportati a confronto i risultati relativi alle prove di microdurezza Vickers (par. 6.6), effettuate sui compatti ottenuti utilizzando come precursori i campioni 1 e 3.

**Tabella 7.5 Durezza Vickers (HV10)**

<b>Ciclo termico</b>	<b>Campione 1</b>	<b>Campione 3</b>
<b>3</b>	<b>225</b>	<b>207</b>
<b>4</b>	<b>425</b>	<b>280</b>
<b>5</b>	<b>440</b>	<b>330</b>
<b>6</b>	<b>470</b>	<b>500</b>
<b>7</b>	<b>380</b>	<b>450</b>

Osservando i valori ottenuti si evince che:

- in tutti i campioni la durezza aumenta con la temperatura di sinterizzazione e quindi con la densificazione del materiale. La riduzione della porosità fa presumibilmente migliorare anche l'omogeneità di risposta del materiale alla sollecitazione meccanica, visto che vengono a ridursi le zone di vuoto casualmente distribuite;
- il miglioramento nella durezza è decisivo nel passaggio da 1400°C (ciclo 3) a 1500°C (ciclo 4), anche se meno marcato per il campione 3. Quest'ultimo però sembra risentire di più dei pre-trattamenti sulle polveri operati per le sinterizzazioni a 1500°C; ciò è in linea con quanto detto prima sulla densificazione, visto che i compatti ottenuti a partire dal campione 3 presentano il più alto valore di densità apparente (95% della teorica);
- confrontando i valori relativi ai cicli termici 6 e 7 si rileva che, rallentando il raffreddamento, la durezza del materiale aumenta. Anche questo risultato è plausibile e coerente con quanto osservato nell'analisi micrografica, in cui la riduzione delle microfratture è indice di un minore stato tensionale, con un miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale.

## *7.4 Discussione dei risultati*

### *7.4.1 I precursori*

L'analisi dei dati riportati nei precedenti paragrafi ci consente di formulare alcune considerazioni. In primo luogo, l'ottenimento di un campione di zeolite A completamente scambiato al bario si è dimostrato molto più arduo di quello di un

campione scambiato solo allo stronzio e di quello scambiato sia al bario che allo stronzio, a parità di contenuto di sodio residuo. Infatti dalla letteratura si evince che per ottenere un campione di Ba-A con un contenuto di sodio di 0,2 meq/g sono necessari otto cicli di scambio con un rapporto solido/liquido variabile da 1/25 a 1/50, utilizzando sali estremamente puri (purezza > 99.999%). Nel presente lavoro di tesi è stato invece dimostrato che campioni di Sr-A e di (Ba, Sr)-A a differente contenuto cationico e con lo stesso ammontare di sodio residuo, necessitano, a parità di numero di cicli, di rapporti solido/liquido più alti ( $S/L = 1/20$ ) senza l'uso di sali particolarmente puri. Una possibile spiegazione di questa differenza nel comportamento di scambio cationico può ritrovarsi nella figura 7.3: dall'analisi degli spettri di diffrazione ai raggi X appare evidente che lo scambio con il bario porta ad una marcata distorsione del reticolo della zeolite e si può, quindi, ipotizzare che tale distorsione inibisca nella parte finale del processo, lo scambio  $Ba^{2+} \rightarrow 2Na^+$ .

In secondo luogo, dal momento che precedenti lavori hanno dimostrato che la trasformazione termica della zeolite Ba-A in celsiana monoclinica è fortemente influenzata dal contenuto di sodio residuo nella zeolite (Ferone *et al.*, 2006), per formulare ipotesi plausibili sul ruolo dello stronzio nelle trasformazioni termiche delle miscele solide (BAS) + (SAS), appare essenziale il fatto che i campioni analizzati presentino lo stesso contenuto di sodio residuo.

Difatti tutti i campioni (Ba, Sr)-A, oggetto di questo studio, sono caratterizzati da un contenuto di sodio residuo compreso tra 0,14 a 0,23 meq/g (la differenza non supera lo 0,09 meq/g) e risulta 0,20 meq/g e 0,15 meq/g per i campioni Ba-A e Sr-A, rispettivamente.

Il contenuto di bario e stronzio nella zeolite sembra influenzare in modo rilevante non solo la stabilità termica del termine stesso, ma anche il suo comportamento termico fino a temperature superiori a 800°C. Infatti per i campioni contrassegnati con i numeri da 1 a 4 si è registrato il collasso termico della struttura microporosa della zeolite a 200°C, la cristallizzazione di una piccola quantità di forma monoclinica della soluzione solida  $BaAl_2Si_2O_8 - SrAl_2Si_2O_8$  a 500°C e l'assenza di altre trasformazioni termiche fino a 800°C. Tale comportamento termico in pratica coincide con quello della zeolite A scambiata al bario. Il campione 5, invece, conserva tracce della struttura cristallina della zeolite fino a temperature

maggiori di 700°C. Inoltre tale campione, nel quale peraltro non si evidenzia la iniziale cristallizzazione di  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  monoclina a 500°C, non appare mai completamente amorfo, in quanto già a 500°C comincia a rilevarsi nello spettro di diffrazione dei raggi X la forma esagonale della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Tali risultati suggeriscono le seguenti considerazioni:

- 1) un contenuto di bario nei campioni (Ba, Sr)-A non inferiore a 0,48 porta ad un comportamento analogo a quello della zeolite Ba-A per trattamenti termici fino a 800°C;
- 2) un contenuto di stronzio nei campioni (Ba, Sr)-A non inferiore a 0,78 si traduce in una struttura con una resistenza termica superiore ai 700°C. In queste condizioni la forma esagonale della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  inizia a cristallizzare dalla fase amorfa, formatasi in seguito del progressivo collasso termico della zeolite, iniziato a temperature di circa 500°C.

Il comportamento termico dei campioni analizzati nell'intervallo di temperature 900-1000°C non sembra, invece, essere particolarmente legato al contenuto di bario e stronzio nella zeolite. Infatti trattamenti termici in questo intervallo di temperature, a prescindere dal contenuto di bario e stronzio nella miscela solida di partenza, portano alla progressiva cristallizzazione della forma esagonale della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  dalla fase amorfa derivante dal collasso termico della struttura microporosa.

La presenza dello stronzio nel reticolo della zeolite A sembra avere un ruolo cruciale nella trasformazione esagonale → monoclina della soluzione solida  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Infatti tale trasformazione polimorfa ha luogo nell'intervallo di temperatura 1000-1100°C e la conversione totale dalla forma esagonale a quella monoclina si ottiene in 5 ore di trattamento a 1100°C per tutti i campioni considerati nei quali è presente lo stronzio. Si noti che la trasformazione in celsiana monoclina per il campione contenente solo bario si completa dopo 22 ore di trattamento a 1300°C.

Un comportamento termico così diverso può essere dovuto ad una rilevante differenza della barriera energetica relativa alla nucleazione dell'esacelsiana e della celsiana monoclina. In realtà la nucleazione di una struttura semplice e di alta simmetria come la forma esagonale prevede una barriera energetica di

nucleazione inferiore a quella della forma monoclina (*Chen, et al., 1991*). La sostituzione di parte del bario con lo stronzio riduce tale barriera per entrambe le forme cristalline, a causa della maggiore mobilità del catione stronzio rispetto al bario in dipendenza della sua minore dimensione. Tuttavia, l'effetto della riduzione della barriera energetica è significativo solo per la trasformazione che mostra una barriera energetica maggiore, ovvero la nucleazione della forma monoclina.

Quello che appare sorprendente è che già un contenuto di stronzio di 0,14 è sufficiente ad abbassare la temperatura di trasformazione e il tempo del trattamento termico necessari alla completa conversione della forma esagonale in quella monoclina, da 1300 a 1100°C e da 22 a 5 ore, rispettivamente.

#### *7.4.2 Sinterizzazione dei manufatti ceramici*

I risultati raggiunti da *Andreola et al. (2007)*, circa la densificazione di manufatti ceramici prodotti a partire da zeolite A completamente scambiata al bario, sono relativamente modesti se confrontati con quelli ottenuti a valle di questo lavoro di ricerca. I valori di porosità ottenuti dai suddetti autori sono del 50% per manufatti formati tramite pressatura uni assiale, poi trattati termicamente a 1300°C per 5 ore, a testimonianza di bassi livelli di densificazione. Ciò è probabilmente dovuto all'uso di una pressa uniassiale, invece che isostatica per la formatura dei manufatti ceramici. Solo la pressatura isostatica può infatti assicurare una compattazione ottimale delle polveri di precursore, in modo da superare le difficoltà legate all'utilizzo di un materiale intrinsecamente microporoso e ad alto contenuto d'acqua come il precursore zeolitico (*Bernache-Assolant et al., 1998*).

Alla luce dei risultati ottenuti con i cicli termici 1 e 2, ovvero bassa densificazione e notevole ritiro lineare, dovuto al collasso termico della struttura microporosa della zeolite (*Ferone et al., 2007*), si è pensato, con i cicli successivi, di diminuire la velocità di riscaldamento, in modo da minimizzare gli effetti del ritiro. In tal modo è stato possibile evitare che i campioni si fratturassero in maniera più o meno evidente, senza però che si riuscissero ad ottenere miglioramenti in termini di densificazione del compatto, cosa che è stata conseguita solo pretrattando termicamente le polveri di precursore e portando la temperatura di cottura a 1500°C. In particolare, alzando progressivamente le temperature raggiunte in fase

di pretrattamento, in modo da favorire il collasso termico della struttura zeolitica e la conseguente cristallizzazione della celsiana monoclina già per il precursore, è stato possibile abbattere drasticamente la porosità apparente e, conseguentemente, ottenere valori di densità apparente prossimi a quelli di densità teorica.

Al fine di ottimizzare il processo di sinterizzazione dei compatti è dunque risultata fondamentale la fase di pretrattamento: trattando termicamente le polveri a temperature via via crescenti si induce, come già accennato, il collasso termico della zeolite, conseguente alla perdita d'acqua, fino ad arrivare alla formazione del feldspato monoclinico. Producendo il compatto a partire da un precursore nel quale risulti assente la fase zeolitica, è dunque possibile limitare il ritiro lineare, che risulta infatti minimo nel caso di polveri trattate a 1200°C, nelle quali è presente solo celsiana quale fase cristallina, cosa che ovviamente favorisce la stabilità termica del compatto in fase di cottura. Come si evince dalla tabella 7.3, per questi campioni è stata necessaria l'aggiunta di acqua per migliorare la compattazione delle polveri in fase di pressatura: ciò però non ha influito sulla resa dei compatti in termini di densificazione.

Le differenti quantità di stronzio presenti nelle polveri di precursore non sembrano influenzare in maniera determinante il livello di densificazione dei compatti: la leggera inflessione nei valori di densità apparente riscontrata per i campioni a più alto contenuto di stronzio (e in particolare per i campioni di Sr-A) è dovuta al conseguente aumento di SAS all'interno della soluzione solida. Ciò determina un abbassamento del massimo valore di densità apparente raggiungibile, dato che la celsiana di stronzio è caratterizzata da una densità più bassa se confrontata con quella di bario. La densità relativa, comunque, si mantiene al di sopra del 90%.

## **Riferimenti bibliografici**

Ames, L.L. Jr. (1965), Zeolite cation selectivity, *Can. Miner.* **8**, p. 325;

Andreola, F., Romagnoli, M., Siligardi, C., Manfredini, T., Ferone, C., Pansini, M. (2007), Densification and Crystallization of Ba-Exchanged Zeolite A Powders. *Ceramics International*, **34** (3) 2008, p. 543;

Bernache-Assolant, D., Montanaro, L. (1998), La sinterizzazione di compatti di polvere – Parte II, *Ceramurgia*, n. 2, p. 94;

Chen, M., Lee, W., James, P. (1991), Preparation and Characterisation of Alkoxide-Derived Celsian Glass-Ceramics, *J.Non-Cryst. Solid*, 130, p. 322;

Colella, C. (1996), Ion exchange equilibria in zeolite minerals, *Miner. Depos.* 31 p. 554;

Colella, C. (1998), Characterization Techniques of Glasses and Ceramics, ed. by J. Ma. Rincon, M. Romero, Springer-Verlang, Berlin Heidelberg, Germany, p. 112;

Dell'Agli, G., Ferone, C., Mascolo, M. C., Pansini, M. (2000), Thermal transformation of Ba-exchanged A and X zeolites into monoclinic celsian, *Solid State Ionics*, 127, p. 309;

Dell'Agli, G., Ferone, C., Mascolo, M. C., Pansini, M. (2002), New Insight into the Thermal Transformation of Barium-Exchanged Zeolite A to Celsian, *Chem. Mat.* 14, p. 797;

Ferone, C., Liguori, B., Marocco, A., Anaclerio, S., Pansini, M., Colella, C. (2007), Thermal Conversion of (Ba, Sr)-exchanged zeolite A in of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  solid solutions, in *Proc. of 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society* (CD-Rom), Berlin, June 17-21, 2007, 7 pp;

Ferone, C., Pansini, M., Andreola, F., Barbieri, L., Siligardi, C., Manfredini, T. (2006), Non Conventional Synthesis of Monoclinic Celsian from Ba-Exchanged Zeolite A: Study of the Effect of residual Na and Forming Pressare, *Advances in Sciences and Tecnology*, 45, p. 963;

Hoghooghi, B., McKittrick, J., Helsel, E., Lopez, O. (1998), Microstructural Development, Densification, and Hot Pressing of Celsian Ceramics from Ion-Exchanged Zeolite Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [4], p.845;

Kobayashi, Y., Inagaki, M. (2004), Preparation of reactive Sr-celsian powders by solid-state reaction and their sintering, *J. Eur.Ceram. Soc.* 24, p. 399;

Liguori, B., Cassese, A., Colella, C. (2005), Chromophore-bearing zeolite materials as precursors of colored ceramics, in *Oxide Based Materials: New sources, novel phases, new application*, *Studies in Surface Science and Catalysis* 155, p. 367;

Mascolo, M. C., Dell'Agli, G., Ferone, C., Pansini, M., Mascolo, G. (2003), Thermal crystallization of ion-exchanged zeolite A, *J. Eur.Ceram. Soc.* 23, p. 1705;

Pál-Borbély, G. (2007), Thermal Analysis of Zeolites in “*Molecular Sieves 5, Characterization II*”, H.G. Karge, J. Weitkamp, (Eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p. 65;

Sherry, H.S., Walton, H.F. (1967), The ion-exchange properties of zeolites. II. Ion exchange in the synthetic zeolite Linde 4A, *J. Phys. Chem.* 71, p. 1457;

Subasri, R., Matovic, B., Näfe, H., Aldinger, F. (2003), A low cost synthesis process for vitreous  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  using sodium zeolite, *J. Non-Cryst. Solids* 331, p. 177.

## CONCLUSIONI

Nonostante gli innegabili successi quali materiali microporosi, un carattere delle zeoliti ancora non adeguatamente sfruttato è quello della loro essenza di materiali ceramici, ancorché funzionali. È quasi naturale, infatti, immaginare le zeoliti come possibili materie prime per l'ottenimento di ceramici strutturali, sia convenzionali che avanzati. Lo suggerisce, tra l'altro, il fatto che, potendo variare la loro composizione cationica attraverso processi di scambio, si possano ottenere dei precursori ceramici, di natura chimica modulabile a seconda delle esigenze e per di più con il vantaggio dell'uniforme distribuzione elementare.

La letteratura, in realtà, è ancora piuttosto carente in questo settore, in quanto le zeoliti hanno lo svantaggio, rispetto alle usuali materie prime ceramiche, di essere meno lavorabili e presentare l'ulteriore inconveniente dell'acqua di costituzione, che viene rimossa a temperature critiche ai fini dell'integrità del manufatto ceramico.

Con il convincimento che il giudizio su un possibile impiego delle zeoliti in campo ceramico debba scaturire da una valutazione complessiva di vantaggi e svantaggi, si è considerato di grande interesse affrontare uno studio che consentisse di valutarne l'applicabilità.

Lo scopo del presente lavoro di dottorato ha dunque riguardato la possibilità di ottenere materiali ceramici avanzati a partire da precursori zeolitici opportunamente prescambiati, proponendo una metodica alternativa a quelle tradizionali.

Lo studio effettuato è stato articolato in più fasi distinte:

- 1) ottimizzazione dei processi di scambio cationico, al fine di ottenere i precursori effettuando il minor numero di cicli possibile;
- 2) caratterizzazione chimico-fisica dei precursori ottenuti a valle dei processi di scambio;

3) realizzazione di piccoli manufatti ceramici a partire dai precursori zeolitici, diversificando i trattamenti e pre-trattamenti termici effettuati, in modo da massimizzare le caratteristiche del prodotto finito;

4) caratterizzazione dei compatti ceramici, in termini di densità e porosità al fine di valutare il livello di densificazione ottenuto.

I risultati conseguiti sono decisamente incoraggianti. A partire da una zeolite sintetica (zeolite Linde A) di facile reperibilità e basso costo è stato possibile produrre precursori per materiali ceramici avanzati, proponendo in tal modo una valida alternativa ai metodi tradizionali di sintesi a partire da miscele di ossidi, i quali presentano non poche difficoltà, legate sia alle elevate temperature da raggiungere che alla lentezza delle trasformazioni termiche, sia ai costi talvolta eccessivi dei reagenti utilizzati. Con l'impiego di precursori di natura zeolitica è infatti possibile ottenere il feldspato monoclinico a temperature e tempi sensibilmente più bassi.

L'utilizzo della zeolite assicura, inoltre, un'elevata uniformità nella distribuzione elementare, consentendo di ottenere prodotti ceramici caratterizzati da un grado di purezza molto elevato, da cui non si può prescindere nel campo delle applicazioni funzionali avanzate (si pensi ad esempio alla componentistica elettronica).

Risultati incoraggianti sono stati conseguiti anche nella seconda fase di questo lavoro di dottorato, ovvero quella relativa alla sinterizzazione di manufatti ceramici. E' stato infatti possibile raggiungere valori di densità apparente prossimi a quelli teorici, ottenendo compatti caratterizzati da una porosità praticamente trascurabile.

Quanto ottenuto nel presente lavoro di dottorato rappresenta senza dubbio un buon punto di partenza nel campo della produzione di materiali ceramici avanzati con metodi alternativi a quelli tradizionali.

La ricerca futura dovrà essere incentrata sugli aspetti applicativi, che in questo lavoro sono stati affrontati in maniera parziale, focalizzando l'attenzione sulla sintesi dei precursori piuttosto che sulle possibili applicazioni dei prodotti ceramici ottenuti a partire dai precursori stessi. La celsiana, come già anticipato nel cap. 3, trova attualmente larghissimo impiego in molti campi: non solo nell'ambito dei materiali refrattari, ma anche nell'elettronica e nella realizzazione di materiali compositi a matrice ceramica (in cui la celsiana può fungere sia da

matrice che da riempitivo). Appare dunque chiaro quanto possa rivelarsi forte l'interesse nei confronti di una nuova metodologia di sintesi di prodotti a base di celsiana, la quale non solo offre la possibilità di ottenere il feldspato in tempi decisamente più brevi, ma risulta anche essere sensibilmente più economica rispetto alle tecniche tradizionali.

Sarebbe quindi interessante valutare le proprietà della celsiana, ottenuta a partire da precursori zeolitici negli ambiti applicativi sopracitati, al fine di verificare l'effettiva possibilità di sostituzione del prodotto ottenuto con tecniche tradizionali.