

ALMA MATER STUDIORUM

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DOTTORATO DI RICERCA IN

Ingegneria dei Materiali

Ciclo XXII

Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND/22

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOPOLVERI
COMPOSITE ALLUMINA-ZIRCONIA

Presentata da:

Dott.ssa Francesca Prete

Coordinatore Dottorato:

Prof. Ing. Giorgio Timellini

Relatore:

Prof. Ing. Antonio Motori

Correlatore:

Ing. Leonardo Esposito

Esame finale anno 2010

Alla mia famiglia

La verità si trova sempre nella semplicità, mai nella confusione

I. Newton

Indice

	Pag.
Abstract	1
Riassunto	3
Introduzione e obiettivi della tesi	5
Struttura del lavoro	6
 <i>Parte introduttiva</i>	
CAPITOLO 1. I MATERIALI CERAMICI NANOSTRUTTURATI	
1.1 Breve introduzione al campo delle nanotecnologie e dei nanomateriali	7
1.2 I materiali ceramici nanostrutturati	12
1.3 I nanocompositi ceramici	14
1.4 Le proprietà dei materiali alla nanoscala	16
1.5 Le proprietà dei materiali ceramici nanostrutturati	21
<i>1.5.1 Proprietà ottiche</i>	<i>21</i>
<i>1.5.2 Proprietà meccaniche</i>	<i>22</i>
<i>1.5.3 Proprietà elettriche</i>	<i>29</i>
<i>1.5.4 Proprietà catalitiche</i>	<i>30</i>
1.6 Esempi di applicazioni di materiali ceramici nanostrutturati	32
Bibliografia	36
 CAPITOLO 2. SINTESI, CONSOLIDAMENTO E SINTERIZZAZIONE DI NANOPOLVERI CERAMICHE	
2.1 Sintesi di nanopolveri ceramiche	41
2.2 Sintesi da fase gassosa	43
<i>2.2.1 Condensazione da gas inerte (IGC)</i>	<i>44</i>
<i>2.2.2 Condensazione chimica in fase vapore (CVC)</i>	<i>45</i>
<i>2.2.3 Sintesi alla fiamma (FS)</i>	<i>46</i>
2.3 Sintesi da fase liquida	48

2.3.1 Sol-gel	49
2.3.2 Precipitazione da soluzioni	51
2.3.3 Coprecipitazione da soluzioni	52
2.3.4 Processo Pechini o dei citrati	52
2.3.5 Sintesi idrotermale	54
2.4 Sintesi meccanica	55
2.5 Consolidamento di nanopolveri ceramiche	56
2.6 Tecniche di sinterizzazione di nanopolveri ceramiche	64
Bibliografia	70

CAPITOLO 3. L'USO DELLE MICROONDE NELLA FASE DI SINTESI E DI PROCESSAMENTO DI NANOPOLVERI CERAMICHE

3.1 Le microonde	75
3.2 Fondamenti del riscaldamento con le microonde	78
3.3 Differenze tra riscaldamento convenzionale e con microonde	84
3.4 Sistemi di riscaldamento a microonde	86
3.4.1 Sorgenti di microonde	87
3.4.2 Guide d'onda	90
3.4.3 Applicatori	91
3.5 Sintesi di polveri ceramiche mediante sintesi idrotermale assistita da microonde	94
3.6 Sinterizzazione di materiali ceramici mediante l'uso delle microonde	97
Bibliografia	102

Parte Sperimentale

CAPITOLO 4. SINTESI DI NANOPOLVERI ALLUMINA-ZIRCONIA MEDIANTE COPRECIPITAZIONE DA SOLUZIONI

4.1 Procedura sperimentale	105
4.2 Caratterizzazione del precipitato	108
4.3 Caratterizzazione delle polveri calcinate a 900°C	113
4.4 Consolidamento delle polveri	116

4.5 Sinterizzazione	117
4.6 Discussione dei risultati	120
Bibliografia	122

CAPITOLO 5. SINTESI DI NANOPOLVERI ALLUMINA ZIRCONIA CON IL METODO DEI CITRATI E CALCINAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE RISCALDAMENTO CON LE MICROONDE

5.1 Procedura sperimentale	123
5.2 Calcinazione convenzionale e con le microonde delle polveri	125
5.3 Effetti della calcinazione a microonde rispetto a quella convenzionale	128
5.4 Discussione dei risultati	131
Bibliografia	133

CAPITOLO 6. SINTESI DI NANOPOLVERI ALLUMINA-ZIRCONIA MEDIANTE TRATTAMENTO IDROTERMALE ASSISTITO DA MICROONDE

6.1 Procedura sperimentale	135
6.2 Caratterizzazione dei precipitati	137
6.3 Calcinazione e caratterizzazione delle polveri ottenute	140
6.4 Discussione dei risultati	153
Bibliografia	155

CAPITOLO 7. CONCLUSIONI

7.1 Conclusioni	157
-----------------	-----

Abstract

This thesis reports the synthesis of alumina-zirconia nanopowders, by means of three different routes (coprecipitation, citrate route, microwave hydrothermal synthesis), followed by thermal treatment (calcination), performed by using conventional (muffle furnace) and alternative method (microwaves furnace).

The aim of this work is to identify, over the experimented routes, the most convenient and suitable one, for the production of 95 mol% Al_2O_3 – 5 mol% ZrO_2 nanocrystalline powders and to examine the effects, on powder features, of the microwave thermal treatment respect to conventional heating.

The obtained results have shown that, among the tested routes, microwave hydrothermal synthesis is the most advantageous method, and that microwave hydrothermal heating is favourable respect to conventional treatment in the calcination step.

It has been demonstrated that microwave hydrothermal synthesis allows to obtain nanocrystalline powders with unique characteristics, that can be easily grinded because of the absence of hard agglomerates. The so obtained powders are composed, since after the synthesis stage (200°C/2 hrs), of zirconium oxide, and the crystallization of aluminium oxides was reached by using low temperature and short time (400°C/5 min) of calcination.

Furthermore, the thermal treatment, performed by using microwave source, allows the formation of the desired crystalline phases at significant lower temperature and with reduced processing time (as observed for the synthesis) respect to conventional thermal treatment.

The possibility to undergo, for the calcination steps, the powders to lower temperature and reduced time, avoid the formation of hard aggregates and contrast grain coarsening, preserving the nanostructure of the powders and their innovative properties.

Riassunto

Il presente lavoro di tesi riguarda la sintesi di nanopolveri allumina-zirconia, seguendo tre differenti metodologie (sintesi per coprecipitazione, sintesi con il metodo dei citrati, sintesi idrotermale assistita da microonde) e il trattamento termico (calcinazione) delle polveri ottenute, mediante tecniche di riscaldamento convenzionali ed alternative (microonde).

Lo scopo del lavoro è consistito nell'individuare, tra le tecniche esaminate, quella più idonea e conveniente, per la preparazione di nanopolveri cristalline 95 mol% Al_2O_3 – 5 mol% ZrO_2 e nell'esaminare gli effetti che la calcinazione condotta con le microonde, ha, sulle caratteristiche finali delle polveri, rispetto ai trattamenti termici convenzionali.

I risultati ottenuti al termine del lavoro hanno evidenziato che, tra le tecniche di sintesi esaminate, la sintesi idrotermale assistita da microonde, risulta il metodo più indicato e che, il trattamento termico eseguito con le microonde, risulta di gran lunga vantaggioso rispetto a quello convenzionale.

La sintesi idrotermale assistita da microonde consente di ottenere polveri nano cristalline poco agglomerate, che possono essere facilmente disaggregate e con caratteristiche microstrutturali del tutto peculiari. L'utilizzo di tale tecnica permette, già dopo la sintesi a $200^\circ\text{C}/2\text{ore}$, di ottenere ossido di zirconio, mentre per la cristallizzazione degli ossidi di alluminio, è sufficiente un ulteriore trattamento termico a basse temperature e di breve durata ($400^\circ\text{C}/5\text{min}$).

Si è osservato, inoltre, che il trattamento termico condotto con le microonde comporta la formazione delle fasi cristalline desiderate (ossidi di alluminio e zirconio), impiegando (come per la sintesi) tempi e temperature significativamente ridotti. L'esposizione delle polveri per tempi ridotti e a temperature più basse consente di evitare la formazione di aggregati duri nelle nanopolveri finali e di contrastare il manifestarsi di fenomeni di accrescimento di grani, preservando così la “nanostruttura” delle polveri e le sue caratteristiche proprietà.

Introduzione e obiettivi del lavoro

L'allumina (Al_2O_3) è, tra i materiali ceramici avanzati, uno dei più conosciuti e studiati, ed è comunemente impiegata in molti tipi di applicazioni, in virtù delle sue ottime caratteristiche di grande stabilità chimica e termica, eccellente biocompatibilità e buone proprietà meccaniche. Queste ultime, in particolare, possono essere ulteriormente incrementate seguendo due strade:

- utilizzando, come materie prime nel processo ceramico, polveri costituite da particelle di dimensioni nanometriche;
- disperdendo, nella matrice di allumina, particelle di una seconda fase (ad esempio, delle particelle di zirconia).

La sintesi di polveri nanometriche rappresenta oggi un settore di ricerca estremamente interessante, promettente e in via di sviluppo. La possibilità di manipolare la materia a livello atomico e molecolare, consente di ottenere materiali con caratteristiche del tutto peculiari e innovative, non riscontrabili nei materiali convenzionali. Per questo motivo, la richiesta di produzione di polveri costituite da particelle sempre più piccole è in continua crescita e l'interesse da parte delle istituzioni accademiche e delle grandi aziende a investire in questo settore è sempre maggiore.

È ormai ampiamente confermato come, polveri ceramiche di dimensioni nanometriche, presentino comportamenti del tutto differenti, rispetto a polveri di dimensioni micrometriche. Tali differenze di comportamento risultano, in genere, in un incremento nei valori di alcune proprietà dei materiali ceramici nanocristallini, rispetto a quelle dei corrispondenti materiali ceramici microcristallini, a causa del verificarsi degli effetti di confinamento quantico e della estesa distribuzione di atomi alla superficie e lungo le zone di bordo grano, legata alla dimensione degli elementi strutturali componenti le polveri (particelle, cristalliti).

Inoltre, la dispersione di particelle di seconda fase di zirconia tetragonale metastabile, all'interno di una matrice ceramica rappresenta un'ulteriore possibilità per incrementare la tenacità a frattura e la resistenza meccanica dell'allumina, sfruttando la trasformazione della zirconia tetragonale nella fase monoclinica, quando è sottoposta a condizioni di sforzo. L'espansione di volume del 3%, associata a tale trasformazione di fase, genera degli sforzi compressivi nella matrice di allumina, che si oppongono

all'apertura e all'avanzamento delle cricche, determinando così un aumento nei valori di tenacità a frattura del materiale.

Seguendo queste due linee base, ovvero la produzione di polveri di dimensioni dell'ordine del nanometro e la dispersione di una seconda fase all'interno della matrice ceramica, l'attività di ricerca del dottorato è stata focalizzata sulla sintesi di polveri composite 95 mol% Al_2O_3 -5 mol% ZrO_2 , mediante diverse metodologie e sul trattamento termico delle polveri, secondo metodi convenzionali e alternativi.

La sintesi di nanopolveri allumina-zirconia è stata condotta sperimentando le tre diverse tecniche di seguito elencate:

- sintesi per coprecipitazione;
- sintesi mediante metodo dei citrati;
- sintesi idrotermale assistita da microonde.

Il trattamento termico delle polveri (calcinazione), necessario per ottenere la formazione degli ossidi di zirconio e alluminio nelle polveri finali, è stato condotto sia utilizzando sorgenti di calore convenzionali, che alternative (microonde).

Gli effetti del tipo di sintesi e del tipo di trattamento sulle caratteristiche finali delle polveri ottenute sono stati analizzati, con lo scopo di individuare il metodo più appropriato e conveniente per la produzione di nanopolveri composite allumina-zirconia.

Struttura della tesi

Il lavoro di tesi è articolato in due parti fondamentali: una parte introduttiva ed una sperimentale.

Nella parte introduttiva vengono illustrati i concetti fondamentali legati al settore dei materiali ceramici nanostrutturati (sintesi proprietà e applicazioni) e quelli legati all'uso delle microonde nelle fasi di processamento dei materiali, con particolare riferimento ai ceramici.

Nella parte sperimentale vengono illustrati i risultati ottenuti durante l'attività di laboratorio del dottorato, suddivisi in base alla tipologia di sintesi impiegata. Al termine del lavoro viene svolta un'analisi critica volta ad operare un confronto tra le tecniche impiegate ed i risultati ottenuti nel corso del lavoro.

Parte Introduttiva

CAPITOLO 1. I MATERIALI CERAMICI NANOSTRUTTURATI

1.1 Breve introduzione al campo delle nanotecnologie e dei nanomateriali

Con il termine di nanotecnologie si intendono l'insieme dei metodi e delle tecniche che consentono la manipolazione della materia su scala atomica e molecolare e il cui obiettivo è quello di costruire materiali e prodotti con caratteristiche chimico-fisico-meccaniche del tutto peculiari.

Il prefisso *nano* deriva dal greco *ναννος*, “di piccola statura” e corrisponde nel sistema metrico internazionale al fattore di 10^{-9} . 1 nm, dunque, equivale, nella scala del metro, a 1×10^{-9} m, ovvero ad un milionesimo di metro e, tanto per avere un'idea, è pari all'incirca alla distanza tra un estremo e l'altro di 5 atomi tra loro vicini, in un solido ordinario.

Le nanotecnologie rappresentano oggi una delle aree più attive nel campo della ricerca scientifica. A partire dalla fine del XX secolo il numero di pubblicazioni nei periodici scientifici e negli atti dei congressi è in continua e incessante crescita [1].

Esse costituiscono una tematica interdisciplinare ed estremamente vasta, i cui campi di applicazione spaziano dai settori della scienza dei materiali a quello della chimica, della fisica fino ad arrivare alla biologia e alla medicina.

Di fatto, fu il fisico statunitense Richard Feynman (premio Nobel per la fisica nel 1965) a dare inizio alla ricerca mondiale nel campo delle nanoscienze. Celebre fu il suo discorso “There's a plenty of room at the bottom” [2], tenutosi al meeting annuale della Società Fisica Americana, a Pasadena (California) nel 1959, nel quale Feynman annunciava la reale possibilità di manipolare le cose su piccola scala, ipotizzando che fosse possibile, ad esempio, immagazzinare grandi quantità di informazioni in piccolissimi volumi di spazio (l'intera Enciclopedia Britannica sulla capocchia di uno spillo). Feynman iniziò il suo discorso osservando che se Godfrey Lundberg era riuscito ad incidere sulla punta di uno spillo d'oro il Padre Nostro (fig. 1.1), allora doveva essere

possibile scrivere, in quello stesso volume di spazio, l'intera Enciclopedia Britannica, miniaturizzando ulteriormente gli strumenti necessari alla scrittura.

L'introduzione del termine nanotecnologia viene fatta risalire a un ingegnere statunitense, Kim Eric Drexler, che per primo inserì ufficialmente il termine nel suo libro del 1986 "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" [3]. In realtà, il termine fu introdotto, già alcuni anni prima, dal professor Norio Taniguchi (Università di Tokyo) nel 1974, per descrivere la manipolazione precisa di atomi e molecole per la produzione di nuovi materiali.



Fig. 1.1 Capocchia dello spillo d'oro sulla quale fu inciso da Godfrey Lundberg la preghiera "Padre Nostro". Lo spillo (la cui punta aveva un diametro di 0.47 inch) fu mostrato alla Esposizione Panama-Pacifico a S. Francisco e vinse la medaglia d'oro come migliore incisione. Successivamente l'incisione girò 43 diversi paesi.

A partire dagli anni sessanta numerose importanti scoperte sono state fatte nel campo delle nanoscienze. Tra quelle fondamentali per lo sviluppo della ricerca in questo settore, vi fu la scoperta nel 1981 del microscopio a scansione ad effetto tunnel (STM) per opera di Gerard Binning e Heinrich Rohrer (vincitori del premio Nobel per la scoperta nel 1985). Questo particolare microscopio permette di ricostruire, punto per punto, la morfologia della superficie di un campione conduttore, con una precisione estremamente elevata, sfruttando la corrente dovuta al cosiddetto *effetto tunnel* (fenomeno della meccanica quantistica) e anche di manipolare e spostare singoli atomi in un materiale (fig. 1.2.) In questo strumento una sottilissima punta, in genere costituita da un filamento di tungsteno, viene posta ad una distanza estremamente ravvicinata dal campione ($\leq 10 \text{ \AA}$). Alla sonda viene applicata una piccola differenza di potenziale

sufficiente a consentire, per effetto tunnel, il passaggio di una corrente dalla punta al campione. Alla sonda è collegato un dispositivo di retroazione che mantiene costante la sua distanza dal campione e conseguentemente la corrente di tunneling. Lo spostamento della punta lungo il campione permette di compiere una sorta di scansione e di ricostruire una mappa in tre dimensioni del profilo della sua superficie sfruttando la relazione tra l'intensità della corrente e la distanza punta campione.

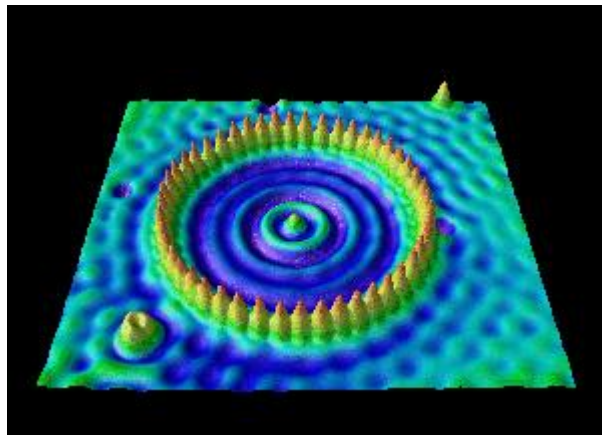


Fig. 1.2 Immagine ottenuta al microscopio a effetto tunnel (STM) che mostra atomi di ferro posizionati su una superficie di rame a formare una struttura nota come recinto quantico “quantum corral” [4]

Furono in seguito sviluppati il microscopio a forza atomica (AFM), quello a forza magnetica (MFM) e quello a forza elettrica (EFM), che sono diventati strumenti di base nella ricerca applicata al campo delle nanotecnologie.

La più celebre scoperta è, però, forse, quella, compiuta da parte di Robert F. Curl, Jr., Harold W. Kroto, e Richard E. Smalley, del *fullerene*, ovvero della terza forma oggi conosciuta del carbonio, dopo la grafite e il diamante.

Il nome di "fullerene" (più precisamente *buckminsterfulleren*) deriva dalla similitudine della morfologia della molecola, con le cupole geodesiche disegnate in precedenza dal famoso architetto americano “Buckminster Fuller”. Tecnicamente il fullerene viene indicato come carbonio C_{60} , in ragione dei sessanta atomi di carbonio che compongono la sua struttura e ha la forma di un icosaedro a cui sono stati troncati i 12 vertici. L'aspetto della molecola è del tutto simile a quello di un pallone da calcio (fig.1.3a). Assieme al C_{60} , anche altre specie di fullereni come, ad esempio, il C_{70} (con 70 atomi

di carbonio a forma di palla da rugby) il C₇₆, il C₇₈, il C₈₄ sono state in seguito individuate.

Nel 1991 Sumio Iijima della NEC Corporation (Giappone) scoprì che il carbonio poteva organizzarsi, oltre che in sfere, anche in tubi dal diametro variabile di pochi nanometri. Tali strutture sono oggi tra i nanomateriali in assoluto più conosciuti e sono note come “nanotubi”. I primi nanotubi scoperti erano essenzialmente costituiti da strati arrotolati multipli e concentrici di grafite (Fig.1.3 e) e, per tale motivo, furono denominati “Multi-walled nanotubes (MWNT)”, ovvero nanotubi a più strati.

Furono poi individuati anche i nanotubi a parete singola, denominati “single-walled nanotubes, (SWNT)”. I tubi sono chiusi a entrambe le estremità da anelli a cinque membri, una loro rappresentazione è riportata in fig. 1.3d.

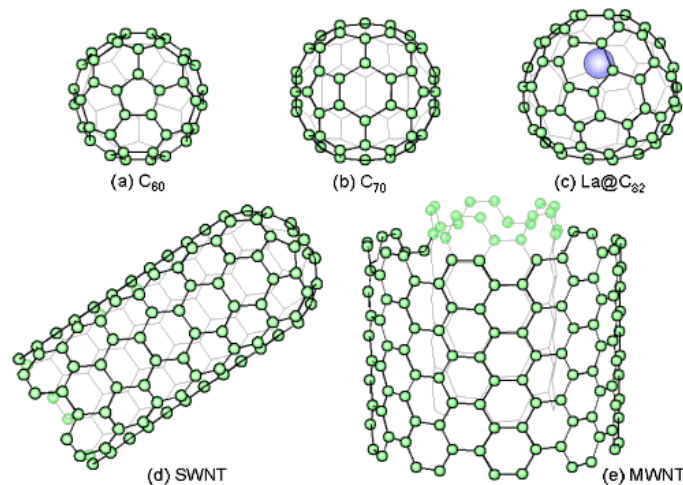


Fig. 1.3 Rappresentazioni di alcune tipologie di fullereni (a,b e c), dei nanotubi a parete singola (d) e dei nanotubi a parete multipla (e).

A seguito di queste importanti scoperte e grazie alla possibilità di disporre di strumenti che consentono uno studio approfondito alla nanoscala, i nanomateriali sono diventati un tema di ricerca in forte espansione, e le scoperte di materiali nanostrutturati caratterizzati da proprietà innovative sono in continuo sviluppo.

I nanomateriali o materiali nanostrutturati sono solidi costituiti da elementi strutturali (particelle, grani), la cui dimensione caratteristica, in almeno una delle tre direzioni, è di pochi nanometri, generalmente da 1 a 100 [5]. Sono stati classificati fino ad oggi seguendo vari criteri.

Secondo lo schema proposto da [5] (fig. 1.4), i nanomateriali possono essere classificati sia in funzione della composizione chimica sia in funzione della forma dei costituenti

microstrutturali (cristalliti e regioni a bordo grano). In base alla forma dei cristalliti, i nanomateriali possono essere distinti in: strutture laminari (*layer-shape*), strutture a bastoncino (*rod-shape*), oppure costituiti da cristalliti equiassiali (*equiaxed crystallites*). Sulla base della loro composizione chimica, i cristalliti sono distinti in quattro differenti famiglie: nella prima rientrano i nanomateriali in cui i cristalliti hanno la stessa composizione chimica delle regioni a bordo grano, nella seconda quelli in cui i cristalliti si differenziano tra loro per composizione chimica, nella terza quelli in cui la composizione dei cristalliti differisce dalle zone a bordo grano ed infine, nella quarta, i materiali per i quali i cristalliti sono immersi in una matrice di differente natura.

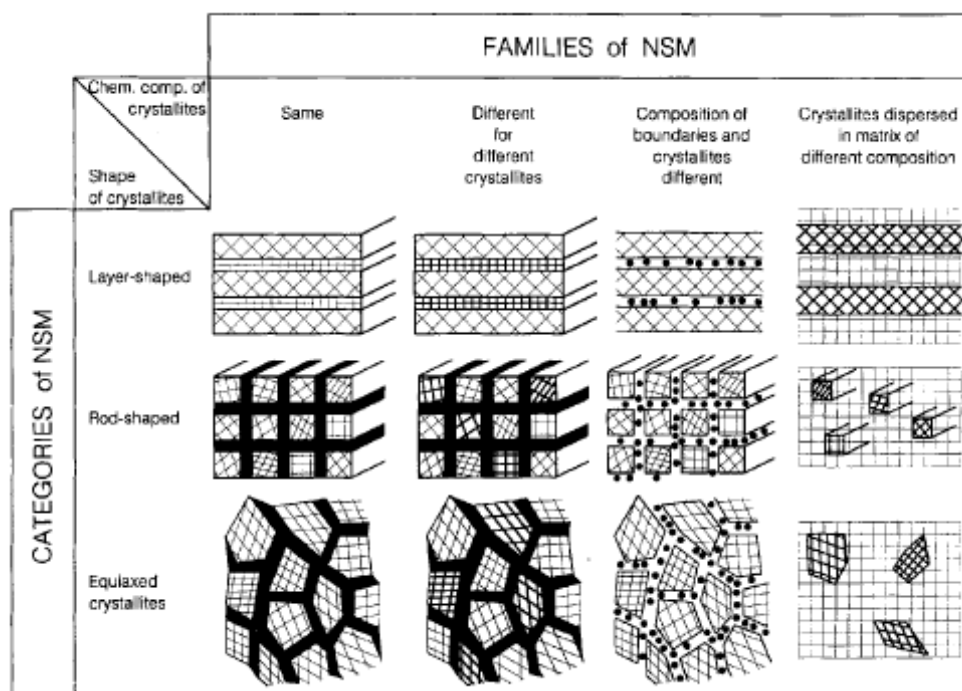


Fig.1.4 Classificazione dei nano materiali in funzione della morfologia dei costituenti microstrutturali e della composizione chimica [5].

Un'altra classificazione [6], efficace ed immediata, differenzia i nanomateriali sulla base delle loro caratteristiche dimensionali in quattro differenti classi (fig. 1.5):

- i) adimensionali, 0-D (cluster e nanoparticelle),
- ii) monodimensionali, 1-D (nanotubi e nanofili metallici);
- iii) bidimensionali, 2-D (film sottili);
- iv) tridimensionali, 3-D (materiali nanostrutturati costituiti da nanoparticelle quali blocchi costituenti).

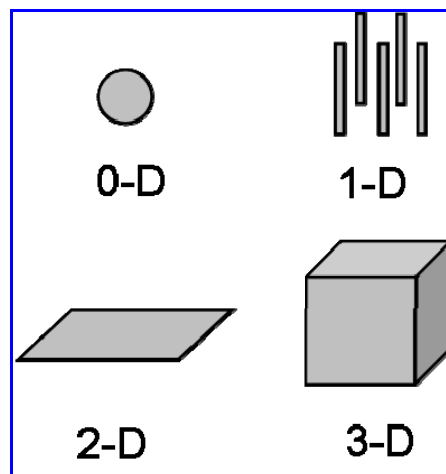


Fig. 1.5 Illustrazione schematica della dimensionalità nei materiali nanostrutturati [6]

1.2 I materiali ceramici nanostrutturati

I materiali ceramici nanostrutturati possono essere definiti come materiali ceramici in cui almeno una delle fasi costituenti è caratterizzata da elementi microstrutturali le cui dimensioni (in almeno una delle tre direzioni) sono dell'ordine del nanometro. Secondo [7] i materiali ceramici nanostrutturati possono essere classificati in tre categorie principali (fig.1.6), in base alla distribuzione, al tipo e al numero di fasi presenti:

- tipo nano, in cui vi è una unica fase di dimensioni nanometriche;
- tipo nano-nano, in cui sono presenti due o più fasi, tutte di dimensioni nanometriche;
- tipo micro-nano, nanomateriali costituiti da una fase nanometrica dispersa in una matrice micrometrica (la fase nanometrica può distribuirsi a bordo grano o anche all'interno dei grani).

Di queste tre classi, i materiali appartenenti alla seconda, ed in particolare alla terza tipologia, ovvero quelle dei nanocompositi, sono particolarmente interessanti e di gran lunga i più studiati, in virtù dei cambiamenti nei valori di alcune proprietà, in particolare quelle meccaniche, dovuti all'effetto sinergico da una parte, della dimensione dei costituenti microstrutturali e, dall'altra, dell'unione di fasi differenti.

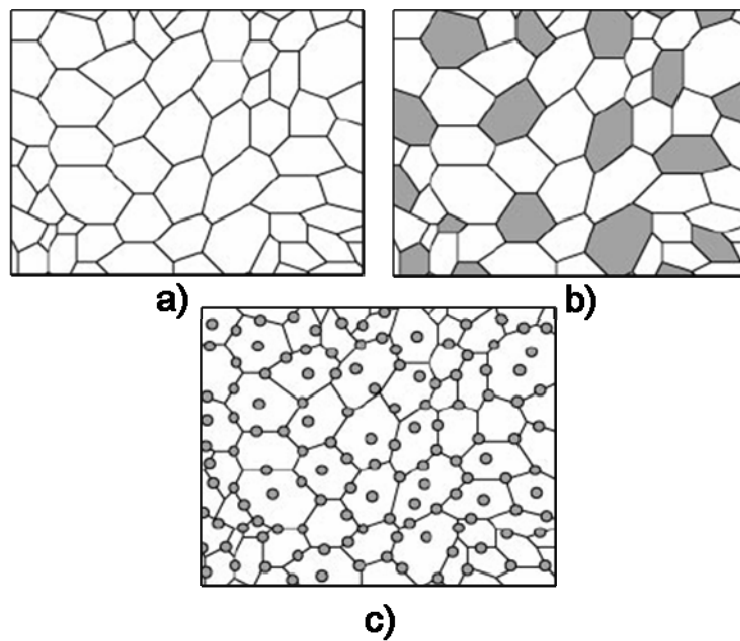


Fig.1.6 Tipologie base di nanoceramici: a) tutto nano, una sola fase b) tutto nano, due fasi c) micro-nano, la nanofase è dispersa all'interno dei grani e lungo le zone di bordo grano [7].

Oltre alla minore dimensione degli elementi microstrutturali, l'unione di due o più differenti materiali in un'unica struttura, ha il vantaggio, generalmente, di determinare proprietà superiori a quelle dei singoli componenti. Nel caso specifico dei compositi ceramici i miglioramenti riscontrati nelle proprietà meccaniche espandono l'utilizzo di questi materiali, rispetto ai ceramici monolitici, che sono caratterizzati da una estrema fragilità, caratteristica dovuta al legame chimico proprio di questa classe di materiali.

Come per i nanomateriali in generale, anche per quelli ceramici nello specifico, la microstruttura risulta significativamente differente rispetto a quella dei corrispondenti micrometrici. Ciò è dovuto alla grande quantità di atomi localizzati alla superficie e lungo le zone di bordo grano. In fig. 1.7 è riportata una rappresentazione bidimensionale di un nano materiale, dalla quale è possibile comprendere quale sia il rapporto tra gli atomi localizzati all'interno del grano e quelli presenti al bordo. Come si può osservare i due componenti, cristallo e bordo, sono comparabili in termini di rapporti in volume. Ciò fa sì che i nanomateriali possano essere considerati come materiali eterogenei, in cui diventano predominanti le proprietà superficiali rispetto a quelle di bulk.

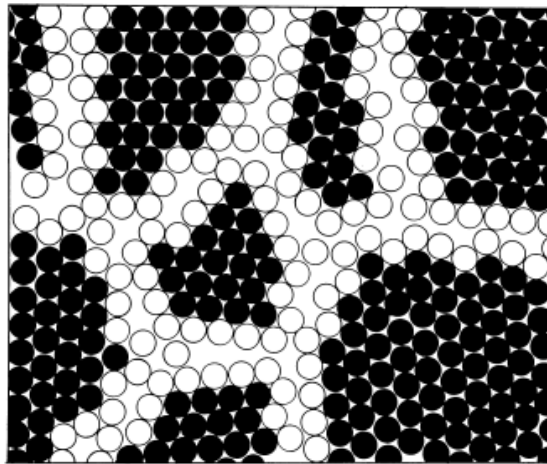


Fig. 1.7 Rappresentazione bidimensionale di un nanomateriale. Gli atomi all'interno dei grani sono rappresentati in nero. Quelli nelle zone di bordo grano in bianco [8]

La produzione di materiali ceramici nanostrutturati implica una totale revisione delle procedure e delle modalità di processamento (sintesi, formatura e sinterizzazione) rispetto ai materiali ceramici tradizionali. Le caratteristiche delle materie prime, in particolar modo la dimensione nanometrica delle particelle delle polveri di partenza, possono essere alla base di alcune problematiche, connesse con la loro produzione. L'effetto della dimensione estremamente piccola e della grande area superficiale, infatti, favorisce, da una parte, i processi di ossidazione e la possibilità di contaminazione delle polveri e, dall'altra, in modo significativo, la formazione di agglomerati nelle polveri (a causa della facilità di formazione di legami tra particelle di dimensioni estremamente piccole, in virtù della loro grande reattività). La formazione di agglomerati nelle polveri è la principale causa di basse densità nei prodotti finali ottenuti a partire da polveri nanometriche.

1.3 I nanocompositi ceramici

I compositi ceramici nanostrutturati rientrano nella più grande famiglia dei materiali compositi. Allo stesso modo, dunque, possono essere in primo luogo suddivisi nelle due componenti fondamentali che li costituiscono, ovvero, la *matrice* (detta anche fase continua) e il *rinforzo* (o fase dispersa e discontinua). Il rinforzo, che in genere è in

quantità nettamente inferiore rispetto alla matrice ed è distribuito al suo interno, può essere di due tipologie:

- fibroso (si parla in questo caso di materiali compositi rinforzati con nano-fibre, nano-whiskers, nano-tubi, nano-rods);
- particellare (si parla in questo caso di nanocompositi particellari).

Le fibre vengono spesso utilizzate perché sono estremamente leggere e conferiscono al composito una bassa densità, insieme a buoni compromessi riguardanti le proprietà meccaniche, rendendolo così questa classe dei materiali dei candidati ideali per applicazioni ad esempio nel settore aerospaziale ed automobilistico. Tra le fibre più conosciute ed utilizzate vi sono quelle di carbonio e quelle di vetro. Molto conosciuti sono, poi, i nanocompositi che prevedono l'uso, come rinforzo, dei nanotubi in carbonio, per ottenere miglioramenti nelle proprietà meccaniche ed elettriche della matrice.

Nel caso invece dei compositi di tipo particellare, il rinforzo è effettuato mediante la dispersione di particelle di una seconda fase all'interno della matrice ceramica. L'introduzione della fase nanometrica è generalmente effettuata per incrementare le proprietà di quella micrometrica e per esercitare un controllo sulla crescita dei grani. Si tratta del tipo di nanocomposito più comune nel campo ceramici, che fu per primo introdotto da Niihara *et al.* [9-11], il quale riportò dei significativi aumenti nei valori di alcune proprietà meccaniche in nanocompositi allumina-carburo di silicio, dovuti alla dispersione di circa il 5 vol% di particelle di SiC nanometrico. Il lavoro di Niihara, di cui si parlerà anche nel par. 1.4, diede poi una forte spinta nello studio dei nano compositi di tipo particellare, altri esempi sono compositi del tipo $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ [12-14] e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ [15], MgO-SiC [16], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [17].

Le caratteristiche esibite da un materiale composito, oltre che dalla struttura del tipo di rinforzo (particellare o fibroso), sono influenzate anche da altri parametri, ed in particolare dalla sua concentrazione (generalmente espressa in termini di volume del rinforzo rispetto al volume totale), dalla sua orientazione, dalla capacità o meno di formare forti legami con la matrice e soprattutto dalla sua localizzazione e distribuzione. A questo proposito Niihara [11] ha proposto una classificazione dei compositi ceramici nanostrutturati, che viene riportata in fig.1.8, che si basa sulle modalità con cui il rinforzo si distribuisce all'interno della matrice.

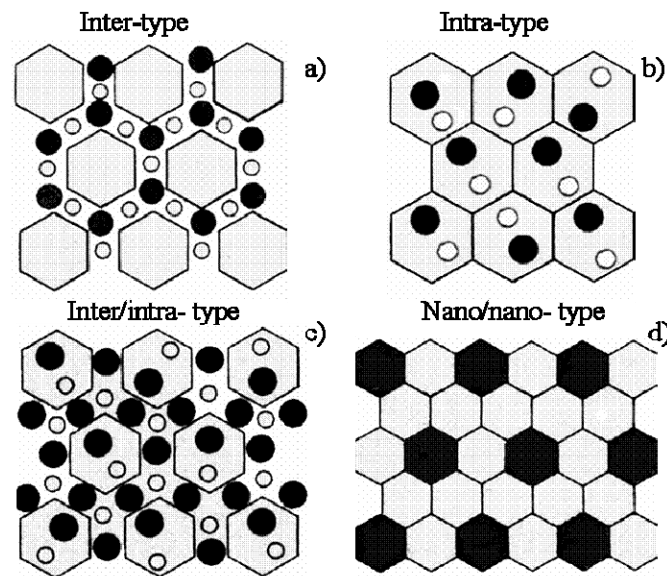


Fig. 1.8 Classificazione dei materiali nanostrutturati proposta da Niihara [11]: a) la seconda fase è disposta lungo le zone di bordo grano b) la seconda fase è dispersa all'interno dei grani c) seconda fase sia a bordo grano che nel suo interno d) compositi in cui tutte le fasi sono di dimensioni nanometriche

In questa classificazione i nanocompositi vengono suddivisi in quattro categorie principali; le prime tre comprendono nanocompositi ceramici costituiti da una matrice microcristallina, in cui viene dispersa una seconda fase nanometrica e si differenziano tra loro a seconda che la seconda fase sia localizzata a bordo grano, al suo interno, o in entrambe le posizioni. La terza categoria comprende, invece, materiali compositi in cui entrambe le fasi sono di dimensioni nanometriche. Come già anticipato i nano compositi micro/nano sono in effetti quelli più ampiamente studiati e prodotti, mentre la ricerca nel campo del tipo nano-nano è ancora in una fase iniziale, anche per le difficoltà legate al trattamento delle polveri nanometriche.

1.4 Le proprietà alla nanoscala

Numerosi studi hanno dimostrato che le proprietà dei materiali ceramici nanocristallini risultano significativamente differenti e generalmente incrementate, rispetto a quelle dei materiali ceramici micrometrici o convenzionali. Ciò è dovuto fondamentalmente a due caratteristiche peculiari tipiche dei nano materiali in generale, ovvero:

- il verificarsi dell' effetto di confinamento quantico (*quantum confinement size effect*), che si riscontra quando le dimensioni degli elementi microstrutturali che costituiscono un materiale diventano comparabili con lo stesso ordine di grandezza di alcuni fenomeni fisici (ad esempio con i percorsi liberi medi di elettroni e fononi);
- la estesa distribuzione di atomi alla superficie e lungo le zone di bordo grano, con conseguente presenza di numerose valenze insoddisfatte e coordinazioni difettose.

Riguardo al primo punto, la dimensione degli elementi strutturali che costituiscono un materiale rappresenta un aspetto fondamentale nel determinare le sue proprietà e le sue caratteristiche finali. L'effetto di confinamento quantico, tipico dei materiali nanostrutturati, determina un cambiamento evidente nelle proprietà dei materiali, in particolar modo quelle fisiche e ottiche. Ciò dipende dalla correlazione del fattore dimensione, con la variazione dei livelli energetici elettronici che caratterizzano un materiale.

Più nel dettaglio, il "continuo" delle bande energetiche, tipico dei solidi macroscopici, viene modificato dalla comparsa di livelli energetici discreti (fenomeno detto *quantizzazione*) quando si passa alla nanodimensione, inoltre gli spazi tra i livelli energetici crescono al diminuire della dimensione, come illustrato nel dettaglio in fig. 1.9.

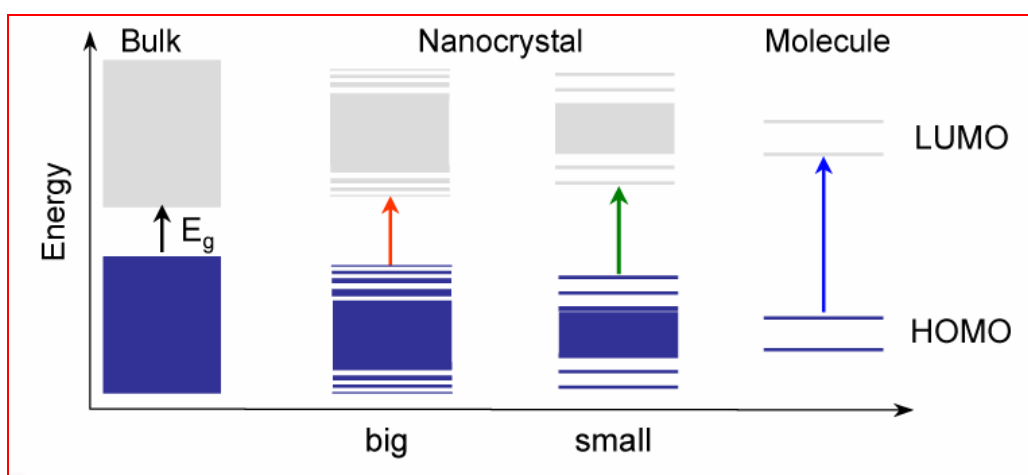


Fig. 1.9 Diagramma schematico che illustra la quantizzazione dei livelli energetici passando da un solido bulk a un nanocristallo e a una molecola.

Questa variazione può essere facilmente compresa facendo riferimento al modello della "particella in una scatola" (fig. 1.10), che descrive il comportamento di una particella libera

di muoversi in uno spazio circondato da barriere impenetrabili. Quando lo spazio nel quale la particella è libera di muoversi viene significativamente ridotto, anche il movimento della particella è fortemente confinato all'interno di tale spazio. In questo caso la particella può occupare solo alcune determinate posizioni.

Ad esempio, in un campione esteso di materiale metallico sono presenti numerosissimi elettroni che, come le particelle di un gas che riempie una stanza, sono liberi di muoversi in ogni direzione. In queste condizioni una particella (elettrone) può assumere qualsiasi valore di energia. Se lo spazio di movimento degli elettroni (o della particella) viene significativamente ridotto, la natura ondulatoria dell'elettrone inizia a diventare determinante. In tali condizioni, secondo le leggi della meccanica quantistica, l'energia dell'elettrone può assumere solo valori discreti.

A seconda che la "scatola" di potenziale sia limitata in una, due o tre dimensioni (fig 1.10.) è possibile ricavare la densità degli stati quantici. In un solido, si ha quasi un continuo di energia e la densità degli stati elettronici, $N(E)$, è funzione di $E^{1/2}$. In un sistema bi-dimensionale ("quantum well" o pozzo quantico), cioè esteso infinitamente nelle direzioni x e y , gli effetti di quantizzazione sono dovuti al confinamento dei portatori di carica lungo la sola direzione z . In questo caso $N(E)$ ha un andamento "a gradini", per cui la densità degli stati è quasi-continua rispetto a kz (k è il vettore d'onda associato un possibile stato elettronico), ma assume solo alcuni valori indipendenti dall'energia E . In un sistema uni-dimensionale ("quantum wire" o filo quantico), si ha confinamento in due direzioni, per esempio lungo y e z ; in tal caso la densità degli stati dipende da $E^{-1/2}$. Ogni ramo d'iperbole descrive una distribuzione continua di stati k_x e una distribuzione discreta di stati k_y e k_z .

Nei sistemi zero-dimensionali ("quantum dots" o punti quantici), dove il confinamento quantico esiste in tre dimensioni, la distribuzione degli stati $N(E)$ sarà una funzione delta δ molto simile a quella di un sistema atomico. Il minor numero di stati quantici consentiti in un "quantum dot" rispetto ad un "quantum well" o ad un "quantum wire" permette una maggiore modulabilità della radiazione emessa da nanocristalli luminescenti, e delle proprietà elettromagnetiche.

In fig. 1.11 è riportato un esempio degli effetti della discretizzazione dei livelli energetici sulla fluorescenza di soluzioni colloidali di nano cristalli di selenuro di cadmio. Al variare della dimensione dei cristalli cambia il colore della soluzione.

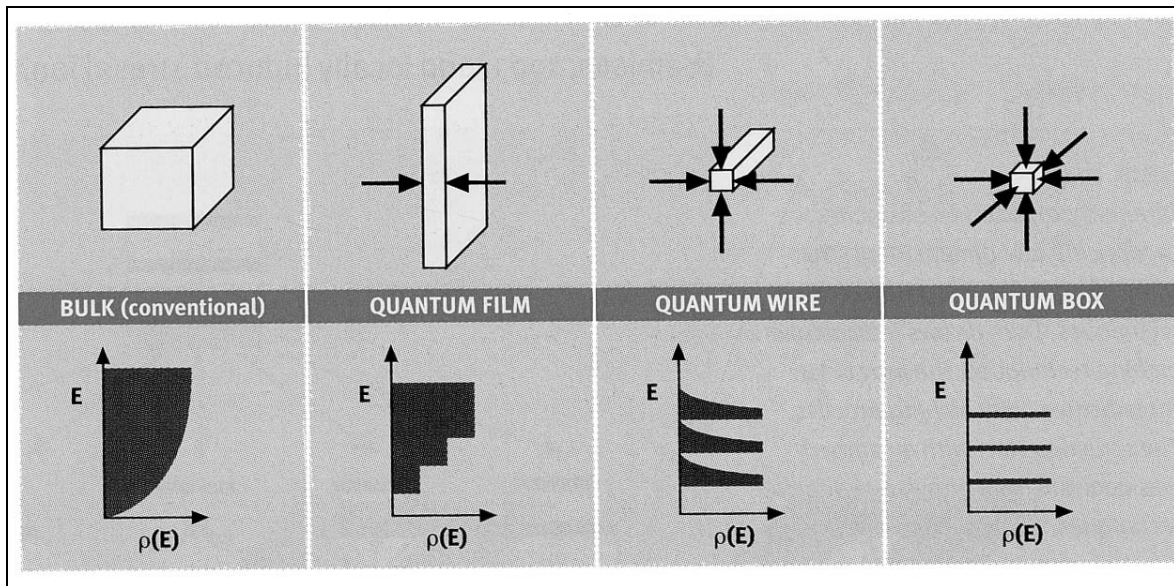


Figura 1.10 Densità degli stati elettronici di un solido esteso in 3, 2, 1 o 0 dimensioni

Riguardo il secondo punto i nanomateriali sono caratterizzati da un elevato valore del rapporto superficie/volume, il quale fa sì che una grande quantità di atomi sia localizzata alla superficie o lungo le zone di bordo grano, con la conseguente presenza di numerose valenze insoddisfatte. Tale rapporto è inversamente proporzionale alla dimensione della particella, dunque, come conseguenza, l'area superficiale cresce con il diminuire della dimensione delle particelle.



Fig. 1.11 Dipendenza dalle dimensioni, della fotoluminescenza di una soluzione colloidale di nanocristalli di CdSe passivati per mezzo della ricopertura con ZnS. La più piccola particella ($\approx 1,7$ nm) di CdSe emette nel blu, la più grande (≈ 5 nm) nel rosso [20].

Tale significativa presenza di valenze insoddisfatte influenza fortemente la reattività dei nanomateriali. Ciò si traduce ad esempio nella capacità di assorbire più facilmente gas o nella riduzione delle temperature di sinterizzazione, di almeno 200°C ad esempio nel caso dell'allumina [18] o, ancora, nella grande facilità con cui le nanoparticelle tendono a creare legami tra loro formando così agglomerati.

Si calcola che una nano particella abbia circa il 90, 40 e 10% di atomi localizzati alla superficie a seconda che la sua dimensione sia, rispettivamente 1, 5 o 20 nm [19]. In fig. 1.12 è mostrata la variazione della percentuale di atomi presenti alla superficie in relazione alla dimensione media delle nanoparticelle.

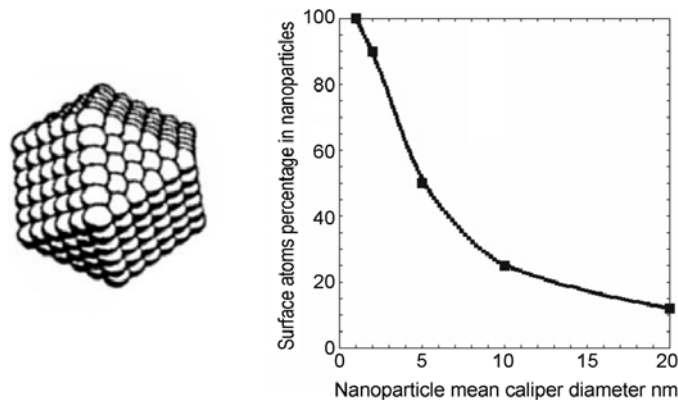


Fig. 1.12 Percentuale degli atomi alla superficie in funzione della dimensione media delle nanoparticelle [21].

Riassumendo le proprietà dei materiali alla nanoscala dipendono fortemente dai seguenti fattori:

- effetti quanto-meccanici;
- grande quantità di atomi localizzata alla superficie e nelle zone di bordo grano;
- presenza di valenze insoddisfatte e siti disponibili per le reazioni chimiche
- differenza di comportamento tra cristallo e bordo grano.

1.5 Le proprietà dei materiali ceramici nanostrutturati

1.5.1 Proprietà ottiche

Il fenomeno del confinamento quantico ha degli importanti effetti sulle proprietà ottiche dei nanomateriali in generale. Una delle conseguenze più evidenti è lo spostamento verso lunghezze d'onda minori, negli spettri di assorbimento e luminescenza, denominato *blu shift*. Quando un quanto di luce viene ad essere assorbito, un elettrone di valenza si trasferisce dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una lacuna positiva. Quando la dimensione di una particella diviene nanometrica, comparabile o inferiore alla lunghezza d'onda di de Broglie dei portatori di carica, il confinamento della funzione d'onda dell'elettrone e della vacanza esistente provoca un aumento nell'energia richiesta per creare la coppia elettrone/vacanza. Tale fenomeno provoca lo spostamento degli spettri di assorbimento/luminescenza verso lunghezze d'onda minori, blu [22]. In fig. 1.13, è riportato un esempio di tale fenomeno per ZnO.

Lo sviluppo, negli ultimi anni, delle nanotecnologie ha permesso di ottenere promettenti risultati nella produzione e nello sviluppo di ceramici trasparenti.

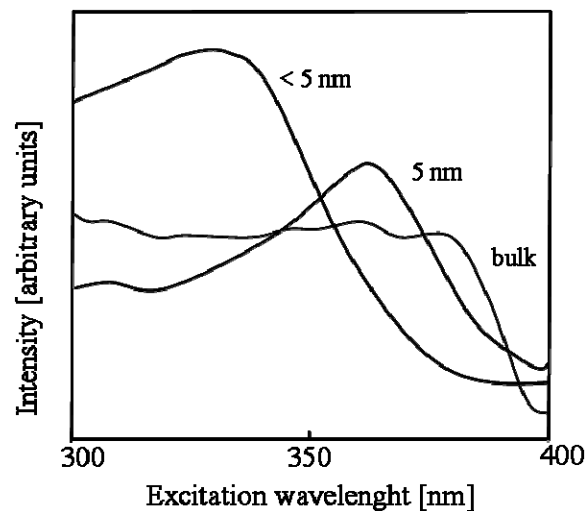


Fig. 1.13 Spettri di fotoluminescenza di ZnO nanocristallino con differenti dimensioni dei cristalliti e del materiale "bulk"[22].

In fig. 1.14 sono messe a confronto le percentuali di luce trasmessa in funzione della lunghezza d'onda, per un cristallo singolo di allumina e per un'allumina policristallina

ad elevata densità (ottenuta mediante sol-gel) la cui dimensione dei grani è inferiore ai 400 nm. Diminuendo la dimensione dei grani, la porosità residua e la dimensione dei pori, è stato possibile ottenere un campione di allumina completamente trasparente. Non si osserva trasmissione di luce per lunghezze d'onda inferiori alla dimensione del grano del materiale, mentre a lunghezze d'onda maggiori la percentuale di luce trasmessa aumenta, raggiungendo il 38% nella regione del giallo (580 nm), e circa il 50% nella regione degli infrarossi (800-1000 nm) [23].

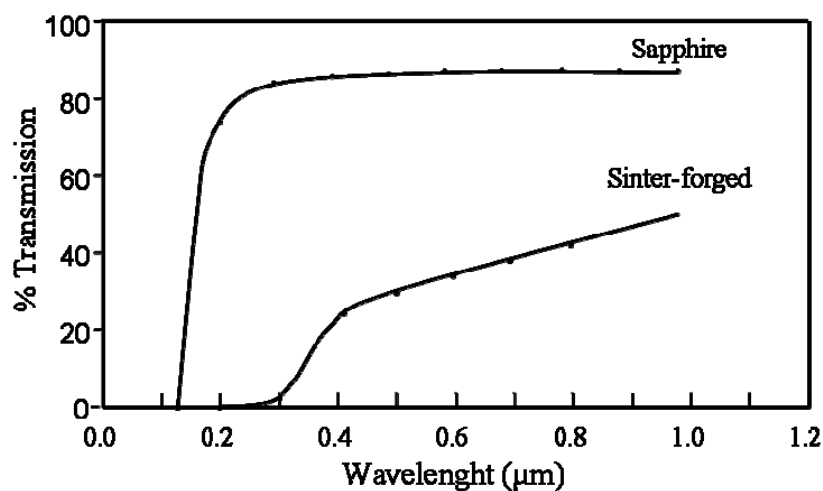


Fig. 1.14 Percentuale di luce trasmessa in funzione della lunghezza d'onda per un monocristallo di allumina e una allumina policristallina [23].

1.5.2 Proprietà meccaniche

Molti materiali ceramici nanocristallini presentano un significativo aumento della duttilità. Il termine *superplasticità* è stato impiegato per indicare il manifestarsi di questo eccezionale comportamento, osservabile quando la dimensione dei grani è ridotta ai nanometri. La superplasticità viene definita come la capacità, di un materiale cristallino, di deformarsi in maniera significativa sotto condizioni di trazione, senza presentare frattura o strizione [24]. Tale fenomeno è di grande importanza, poiché consente di ottenere componenti ceramici, anche con forme complesse, utilizzando le tecniche di formatura superplastica tipiche dei metalli, riducendo così i costi della lavorazione dei componenti dopo formatura. Tale fenomeno si verifica nei metalli e nelle leghe (quando $d < 10 \mu\text{m}$), e in alcuni materiali ceramici caratterizzati da

microstruttura fine ($d < 1 \mu\text{m}$), in condizioni di elevate temperature ($T > 0.5 T_M$ dove T_M è la temperatura di fusione) e per valori di deformazione moderati (10^{-6} - 10^{-2} s^{-1}). Il comportamento durante la deformazione di un materiale superplastico è descritto dalla equazione (1.1) [25]:

$$\varepsilon = \frac{A}{k_B T} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{E} \right) D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T} \right) \quad (1.1)$$

dove ε è il livello di deformazione, A è una costante adimensionale, k_b è la costante di Boltzmann, b è il vettore di Burger, d è la dimensione dei grani, σ è lo sforzo applicato, E è il modulo di Young, D_0 è il fattore preesponenziale per la diffusione, Q è l'energia di attivazione e T è la temperatura in gradi Kelvin, la costante n è l'esponente dello sforzo e p è l'esponente della dimensione dei grani. Sulla base di (1.1) e per un tipico valore di p pari a 2-3, una riduzione della dimensione dei grani di un fattore 10 può, in via teorica, provocare un incremento di un fattore 100-1000 nel livello di deformazione, mantenendo invariato lo sforzo applicato e la temperatura. In alternativa, la stessa diminuzione della dimensione dei grani può portare a più basse temperature di deformazione o ad una diminuzione del *flow stress* (per lo stesso livello di deformazione).

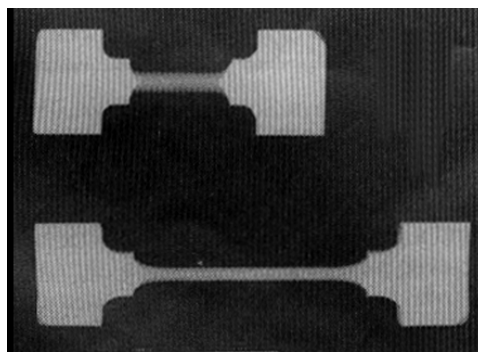


Fig. 1.15 Nancompositi $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ prima (in alto) e dopo (in basso) deformazione superplastica [11].

I ceramici nanocristallini possono, quindi, mostrare un comportamento superplastico a più basse temperature e più alti livelli di deformazione, se paragonati ai corrispondenti microcristallini. In fig. 1.15 è riportata un'immagine che mostra nanocompositi $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ prima e dopo la deformazione superplastica.

Nonostante i numerosi lavori scientifici riguardanti la superplasticità, non esiste ancora una trattazione completa ed esauriente sul suo manifestarsi. In particolare, molti degli studi, che hanno evidenziato un comportamento superplastico nei nanoceramici, si basano su test in compressione ed è importante specificare che, non necessariamente, i ceramici che mostrano un comportamento superplastico nel corso di tali tipologie di prove manifestano lo stesso comportamento sotto condizioni di trazione. Pertanto, i dati derivanti dalle prove di compressione non possono essere considerati come un'evidenza di superplasticità, ma sono ugualmente interessanti soprattutto ai fini della loro utilità nei processi di formatura.

Zhan *et al.* [25] hanno dimostrato con successo la possibilità di formare, sfruttando la superplasticità, nanocompositi $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, in condizioni di basse temperature. I compositi sono stati deformati superplasticamente mediante SPS, alla temperatura di 1000-1050°C, raggiungendo un livello di deformazione massimo superiore a 10^{-2} s^{-1} ed ottenendo una deformazione in compressione superiore al 200%, senza il manifestarsi di fenomeni di frattura.

Domínguez Rodríguez *et al.* [26] hanno sottoposto a compressione nanoceramici di MgO, a basse temperature, intorno ai 700°C (0,31 T_M). Le curve che mostrano il comportamento in compressione, a diverse temperature, per la magnesia nanocristallina sono riportate in fig. 1.16, tutte le specie nanocristalline esibiscono un perfetto comportamento elastico. Per verificare l'influenza della dimensione dei grani, sul comportamento superplastico, uno dei materiali è stato trattato a 1200°C per 2 h, così da favorire la crescita dei grani, fino ad un diametro medio di 1 μm . La corrispondente curva sforzo - deformazione, alla temperatura di 800°C, presenta un comportamento fragile, rispetto a quello superplastico, caratteristico dei nanomateriali.

Mayo [27] ha sintetizzato polveri di ZrO_2 , mediante precipitazione chimica, e le ha successivamente sinterizzate tramite forgiatura. Le prove di deformazione in compressione (fig. 1.17), dei ceramici nanocristallini ($d = 80 \text{ nm}$), hanno presentato un livello di deformazione 34 volte più elevato, rispetto a quello della zirconia convenzionale ($d = 0,3 \mu\text{m}$).

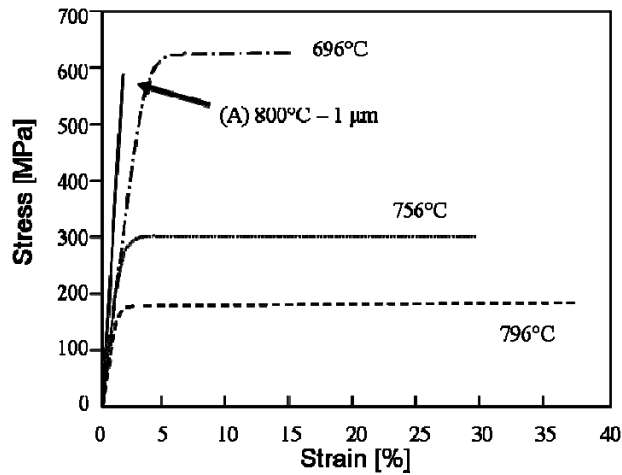


Fig. 1.16 Curve sforzo-deformazione ottenute per compressione di barre a sezione rettangolare nc-MgO a velocità di abbassamento della traversa costante e a differenti temperature. La specie A, trattata termicamente fino ad ottenere grani di $1\ \mu\text{m}$, esibisce un comportamento fragile a 800°C [26].

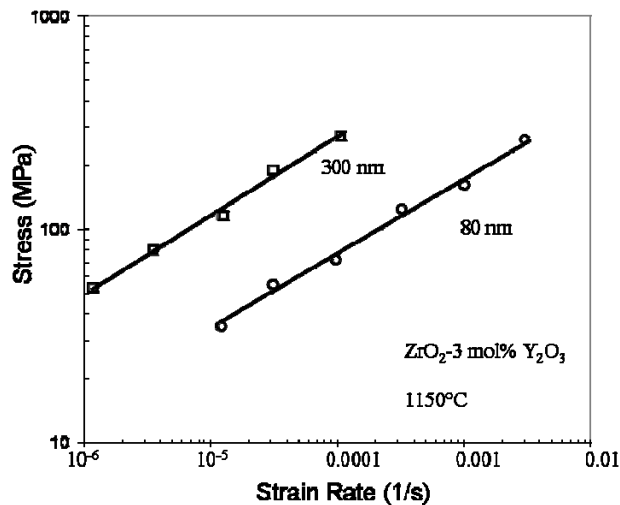


Fig. 1.17 Deformazione superplastica di $\text{ZrO}_2\text{-3 mol\% Y}_2\text{O}_3$ nanocristallino e submicronico [27].

Winnbust [28] ha mostrato come il livello di deformazione della Y-TZP nanocristallina aumenti di un fattore quattro, se la dimensione dei grani viene ad essere ridotta da 200 a 100 nm. Tali materiali mostrano un'effettiva deformazione superplastica, con livelli di deformazione $> 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, a temperature relativamente basse ($1100\text{-}1200^\circ\text{C}$).

I materiali ceramici nanostrutturati presentano significativi incrementi anche nei valori di resistenza meccanica e di durezza. Passando dal regime dei micrometri a quello dei nanometri, si osserva un aumento nel valore della tensione di snervamento secondo la relazione di Hall-Petch (1.2):

$$\sigma(d) = \sigma_0 + A * d^{-1/2} \quad (1.2)$$

dove $\sigma(d)$ è il limite elastico per una matrice policristallina con dimensione dei grani d , σ_0 è una costante che indica la tensione che si oppone al movimento delle dislocazioni e A è definita come costante di Hall-Petch. Tale relazione si basa sull'ipotesi che i bordi di grano agiscano come ostacoli allo slittamento delle dislocazioni. Per poter superare questi ostacoli, le dislocazioni necessitano di una grande quantità di energia, che causa un incremento nella resistenza del materiale. Tuttavia, una serie di studi, condotti sui materiali nanostrutturati, ha evidenziato un comportamento differente da quello predetto da (1.2), quando la dimensione dei grani è al di sotto di un valore critico. In tali condizioni, si possono osservare vari tipi di comportamenti:

- a) nessuna dipendenza da (1.2);
- b) un comportamento inverso con pendenza negativa;
- c) una variazione nella pendenza della retta iniziale.

Quando la dimensione dei grani diminuisce, infatti, la distanza tra le dislocazioni diventa comparabile a d , ed ogni singolo grano non è in grado di sopportare più di una dislocazione. A questo punto la relazione cessa di essere valida. Ad esempio, studiando il limite di snervamento di TiO_2 nanocristallina, alcuni autori [29-31] riportano che la pendenza, nel diagramma di Hall-Petch, decresce, quando la dimensione dei grani è inferiore a 200 nm.

La durezza spesso segue lo stesso andamento definito dall'equazione (1.2), aumentando al diminuire della dimensione di grano (fig. 1.18) secondo la relazione (1.3):

$$H_v = H_0 + k * d^{-1/2} \quad (1.3)$$

dove H_v è la durezza Vickers e d è la dimensione dei grani. La fig. 1.19 mostra come l'andamento della durezza Vickers in funzione della dimensione dei grani per SiC segua la relazione di Hall-Petch, per il carburo di silicio [33].

L'incremento delle proprietà meccaniche nei ceramici nanostrutturati è particolarmente evidente nei nanocompositi ceramici, come conseguenza della dispersione di nanoparticelle all'interno di una matrice ceramica. In questo ambito meritano particolare attenzione i lavori di Niihara riguardanti nanocompositi a base di allumina con dispersione di particelle di SiC che diedero il via ad una serie di lavori e pubblicazioni su nano compositi per applicazioni strutturali.

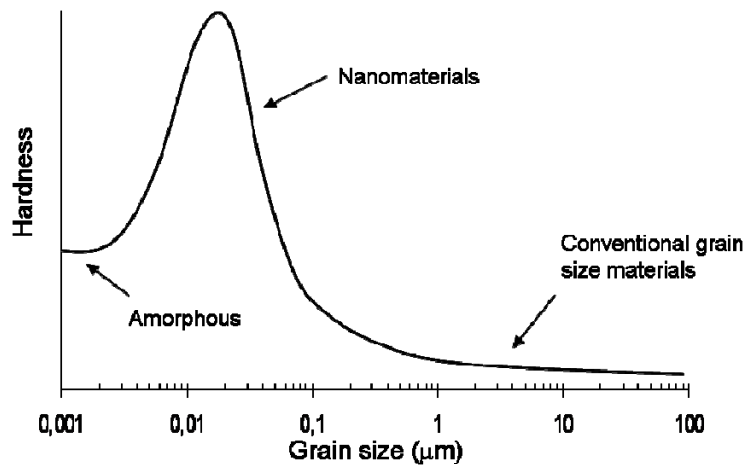


Fig. 1.18 Schematizzazione dell'effetto della dimensione di grano sulla durezza [32].

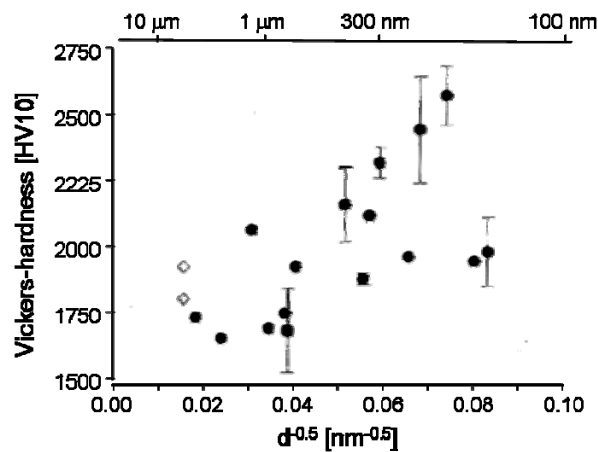


Fig. 1.19 Andamento della durezza Vickers in funzione della dimensione dei grani per SiC, accordo con la relazione di Hall-Petch [33].

La dispersione di particelle di seconda fase di SiC ha evidenziato degli incrementi significativi nei valori della resistenza e dei lievi incrementi nei valori di tenacità a frattura rispetto ai materiali monolitici [9-11].

Vari modelli sono stati proposti per spiegare tali incrementi:

- l'effetto dovuto alla dimensione estremamente piccola degli elementi microstrutturali. L'introduzione di una seconda fase, finemente dispersa, all'interno di una matrice ceramica esercita uno stretto controllo sulla crescita del grano, limitandola. Tale effetto, denominato *pinning*, si concretizza nel fatto che la

particella di rinforzo, localizzata a bordo grano della fase primaria, ne limita o impedisce il movimento e, di conseguenza, la relativa crescita.

Secondo Zener [34] esiste una dipendenza della dimensione del grano, del materiale che costituisce la matrice, dal diametro e del volume della seconda fase (nel caso di particelle sferiche, rigide, insolubili e distribuite in modo casuale) secondo l'equazione (1.4):

$$R = 4r/3f \quad (1.4)$$

dove R è la dimensione del grano della matrice, r e f il raggio e la frazione della seconda fase. Sulla base di questa equazione, le particelle nanometriche sono più efficaci nel controllare la crescita dei grani e tale fenomeno aumenta progressivamente al diminuire di r .

- Il cambiamento della modalità di propagazione della frattura da intergranulare a transgranulare (fig. 1.20) che provoca la tenacizzazione del materiale poiché la resistenza alla propagazione della frattura è maggiore all'interno dei grani, rispetto alle zone di bordo. Per spiegare tale fenomeno sono state avanzate due ipotesi in particolare: nel primo caso la mancata propagazione della frattura lungo il bordo grano viene attribuita a un rafforzamento di quest'ultimo dovuto alla creazione di forti legami tra allumina e carburo di silicio. Nel secondo caso, invece, il cambiamento nella modalità di propagazione della frattura viene attribuito alle tensioni residue: la particella di SiC, a coefficiente di dilatazione termica minore rispetto all'allumina, provoca un campo di tensioni di trazione e compressione in direzione tangenziale e radiale. La conseguenza diretta, propagandosi la frattura più facilmente se sottoposta a tensione è la presenza di percorsi di tipo trans granulare.

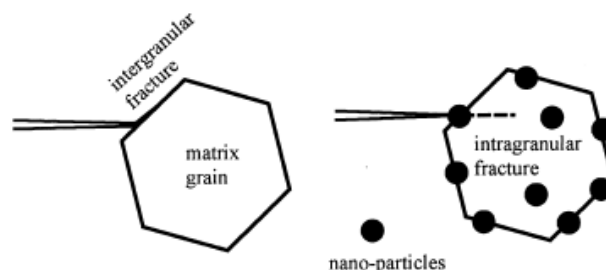


Fig. 1.20. Modalità di frattura intergranulare (a sinistra) e transgranulare (a destra). Le nanoparticelle lungo il bordo grano deviano la propagazione della frattura al suo interno [35].

- Propagazione della cricca lungo un percorso non rettilineo (fig. 1.21): gli stress residui, provocati dalla presenza di nanoparticelle, causano la continua deviazione del percorso della cricca. Nel caso della fig.1.21 le particelle perturbano il percorso di propagazione della frattura comportando così un incremento nel valore della tenacità.

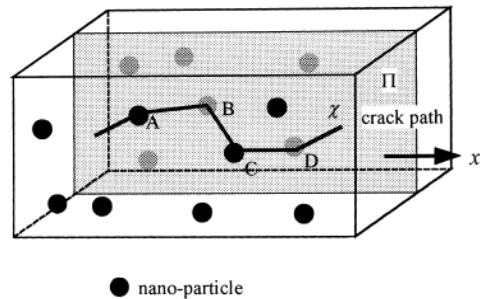


Fig. 1.21 Traiettoria di propagazione di una frattura trans-granulare deviata dalle particelle di SiC disperse in una matrice di allumina [35]

1.5.3 Proprietà elettriche

Alcuni materiali ceramici nanocristallini mostrano valori di conducibilità elettrica superiori rispetto ai loro corrispondenti microcristallini. L'aumento della conducibilità elettrica viene attribuito alla maggiore concentrazione di regioni di bordo grano, che favorisce l'aumento della “non stechiometria” e la cinetica delle reazioni chimiche, rispetto ai materiali convenzionali.

Questa caratteristica costituisce una grande opportunità per quelle applicazioni in cui è richiesta una elevata conducibilità elettrica come ad esempio per le batterie, le celle a combustibile, i sensori a gas e le membrane ioniche.

CeO₂ è un esempio di conduttore misto elettronico - ionico, la cui conducibilità dipende dalle impurità e dall'attività dell'ossigeno in ambiente ossidante e che viene spesso impiegato come elettrolita solido in celle a combustibile. Studi recenti hanno dimostrato che la dimensione degli elementi microstrutturali può influenzare sensibilmente le proprietà elettriche dei materiali. Più nel dettaglio è stato dimostrato che un aumento di circa 4 ordini di grandezza nel valore della conducibilità elettrica si verifica per CeO₂ nanocristallino (10 nm) rispetto a CeO₂ microcristallino (5 μm) [36, 37] (fig. 1.22).

Particolarmente interessanti sono anche i risultati ottenuti dallo studio delle proprietà elettriche di film sottili di CeO₂, e ZrO₂-16% Y (YSZ) [38, 39]. Le proprietà elettriche di tali film sono state studiate in funzione della dimensione dei grani, della temperatura

e della attività dell'ossigeno. Si è osservato un significativo aumento nel valore della conducibilità elettrica, con la diminuzione della dimensione dei grani.

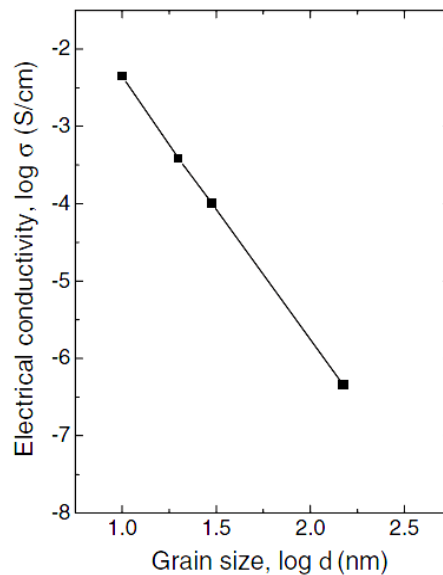


Fig 1.22. Conducibilità elettrica (σ) in funzione della dimensione dei grani (d) per CeO_2 nanocristallino [37].

1.5.4 Proprietà catalitiche

L'utilizzo di materiali ceramici nanostrutturati trova un'ampia applicazione nel campo della catalisi, in particolare in quello della fotocatalisi eterogenea. Molti composti organici volatili (VOCs), immessi nell'atmosfera dagli scarichi industriali e civili, sono noti per essere carcinogeni (come ad esempio il benzene), o per avere effetti negativi interagendo con l'organismo. La richiesta per lo sviluppo di metodi efficaci per la loro distruzione è dunque un argomento di ricerca in forte espansione. La catalisi eterogenea è un processo di ossidazione avanzata (AOP) rivelatosi estremamente utile per il trattamento dell'inquinamento, che permette di distruggere facilmente molecole organiche a costi relativamente bassi.

E' stato ampiamente provato che l'impiego di materiali nanocristallini come catalizzatori, favorisce significativamente l'eliminazione di sostanze nocive inquinanti sia dall'aria che dall'acqua. L'elevata area superficiale caratteristica di nanomateriali, infatti, fa sì che un gran numero di atomi sia localizzato in superficie e lungo le zone di

bordo grano, con conseguente elevata quantità di valenze insoddisfatte, che agiscono da siti attivi disponibili favorendo le reazioni chimiche.

L'intensificazione dell'attività catalitica è stata riscontrata in numerosi casi. L'esempio più noto è quello del biossido di titanio nanocristallino (TiO_2), ormai ampiamente impiegato nei processi di fotocatalisi, il quale consente l'eliminazione di numerose specie nocive dai sistemi acquosi [40-42] e di sostanze organiche volatili dall'aria e da flussi gassosi [43-44]. In tab.1.1 è riportata la concentrazione di composti organici volatili a vari intervalli di esposizione ai raggi UV utilizzando un catalizzatore a base di TiO_2 [43]. I risultati ottenuti nel lavoro evidenziano che è facilmente possibile ottenere un'efficienza di conversione maggiore del 90%.

L'ossido di cerio nanocristallino ed i materiali a base di ceria come nano cristallina in generale, manifestano interessanti proprietà catalitiche in diversi tipi di reazioni, come la riduzione degli ossidi di azoto da parte di monossido di carbonio [45-46] e l'ossidazione di composti organici volatili (VOCs)[47-48]. Inoltre, l'ossido di cerio è molto utilizzato in combinazione con altri ossidi [49], per il trattamento di composti nocivi come SO_2 , originati dai flussi gassosi provenienti da produzioni industriali e dalle automobili.

Klabunde et al.[50] hanno studiato le capacità adsorbenti di alcuni ossidi metallici nei confronti di composti organici presenti come inquinanti dell'aria. Grazie alla loro elevata area superficiale, e corrispondente reattività superficiale, alcuni ossidi nanocristallini, quali MgO , CaO e Al_2O_3 , sono risultati particolarmente adatti ad adsorbire chimicamente tali composti organici, con capacità di adsorbimento superiori a quelle del carbone attivo, generalmente utilizzato per tali applicazioni.

	Benzene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Toluene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<i>m, p</i> -Xylene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	<i>o</i> -Xylene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Blank (inactive UV-lamps)	701.2	1170.4	-	-
1 min UV	674.8	773.0	-	-
2 min UV	518.6	175.8	-	-
3 min UV	288.7	40.15	-	-

Tab. 1.1 Concentrazione dei composti organici volatili (VOCs) in funzione del tempo di irraggiamento ai raggi UV [43].

1.6 Esempi di applicazioni di materiali ceramici nanostrutturati

Come già anticipato nel paragrafo 1.5, le innovative proprietà riscontrate nei materiali ceramici nanostrutturati, rendono quest'ultimi particolarmente interessanti in molti tipi di applicazioni le più importanti delle quali sono di seguito elencate:

- sensori di gas;
- catalizzatori;
- celle a combustibile;
- dispositivi biomedicali;
- utensili da taglio.

Una delle più rilevanti applicazioni dei ceramici nanostrutturati consiste nel loro impiego per la realizzazione di dispositivi che rilevano la presenza di specie gassose nell'ambiente, denominati "sensori di gas". Il rilevamento di specie gassose in un ambiente è di fondamentale importanza per la prevenzione dei rischi correlati all'esposizione dell'organismo umano a sostanze nocive, che si può verificare, ad esempio, quando avvengono fughe di gas all'interno di un sito industriale. Le recenti scoperte nel campo dei nanomateriali hanno permesso di incrementare notevolmente le prestazioni dei dispositivi, a base di ossidi metallici semiconduttori, già impiegati per questa funzione, mediante l'utilizzo degli stessi materiali nella loro forma nanocristallina, dal momento che la loro resa è strettamente collegata con il volume dell'area superficiale.

Gli ossidi metallici semiconduttori sono ampiamente utilizzati come sensori di gas grazie alla loro facile reperibilità, alla facilità di utilizzo e poiché consentono di svolgere contemporaneamente le due funzioni principali di un sensore, che sono la sensibilità e la selettività. La sensibilità implica la quantificazione della concentrazione di un gas, mentre la selettività riguarda il rilevamento di una specifica specie gassosa da un flusso misto. Il meccanismo che consente il rilevamento di un gas si basa, in larga parte sulle reazioni che avvengono alla superficie del sensore, che risultano in un cambiamento nella concentrazione dell'ossigeno adsorbito. Gli ioni ossigeno adsorbiti sulla superficie rimuovono elettroni dal suo interno e creano una barriera potenziale che limita il movimento degli elettroni e la conducibilità. Quando dei gas reattivi si combinano con l'ossigeno, l'altezza della barriera è ridotta, aumentando la conducibilità. Il cambiamento nella conducibilità è direttamente correlato con la quantità di una specifica specie gassosa presente nell'ambiente. È stato dimostrato che la sensibilità

degli ossidi nano cristallini semiconduttori cresce con il diminuire della dimensione delle particelle. Un esempio è rappresentato da SnO₂ la cui sensibilità nei confronti di H₂ è stata riscontrata aumentare drasticamente per particelle inferiori ai 10 nm (fig. 1.23).

Ossidi semiconduttori nanocristallini sono utilizzati, oltre che per il rilevamento di sostanze nocive, anche per il loro abbattimento dall'aria e dall'acqua. I semiconduttori nanocristallini furono introdotti per la prima volta nel 1976 [51] e a partire da allora le loro promettenti potenzialità hanno ricevuto grande attenzione e sono state approfonditamente investigate. In particolare il loro utilizzo nei processi di fotocatalisi ha dimostrato grande efficacia nella degradazione di alcuni tipi di inquinanti e nella loro trasformazione in sostanze non pericolose.

Il biossido di titanio costituisce l'esempio di fotocatalizzatore tra i più diffusi in virtù della capacità di degradare diversi tipi di sostanze inquinanti, fig.1.24 (vedi par. 1.5.4) connessa ad altre caratteristiche proprietà, come quella di essere un materiale autopulente.

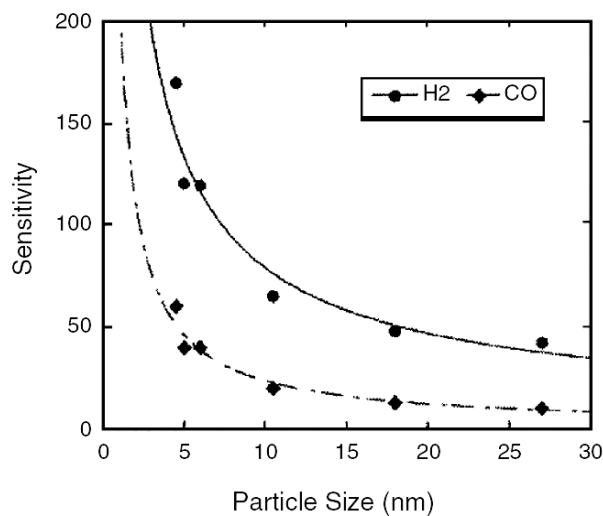


Fig. 1.23 Effetto della dimensione delle particelle sulla sensibilità di sensori di gas a base di SnO₂ [52].

Ancora, alcuni ossidi semiconduttori nanocristallini sono candidati ideali per la produzione di celle a combustibile ad ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), ovvero dispositivi elettrochimici che convertono l'energia chimica di reazione direttamente in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termodinamico. In questi dispositivi l'elettrolita è spesso costituito da un ossido ceramico come la zirconia (in genere stabilizzata con Yttria) o da biossido di Cerio.

L'impiego di questi ossidi nella loro forma nano cristallina ha mostrato degli evidenti incrementi (vedi par. 1.5.3) nei valori della conducibilità elettrica, rendendo così questi dispositivi ancora più efficienti rispetto a quelli già impiegati. Il loro sviluppo e la loro ottimizzazione è oggetto di ricerca in virtù della maggiore resa di questi dispositivi, rispetto, ad esempio, alle pile tradizionali o ai motori a combustione e del ridotto impatto ambientale dovuto alla natura dei gas reflui, composti fondamentalmente da vapore acqueo, nel caso delle celle alimentate ad H₂O.

Le applicazioni dei ceramici nanostrutturati sono in rapida espansione anche nel settore biomedicale, visti i benefici dovuti all'effetto congiunto della loro elevata biocompatibilità e delle nuove proprietà riscontrate alla nanoscala. L'idrossiapatite è un materiale ceramico bioattivo molto conosciuto a causa della sua struttura cristallina, molto simile a quella delle ossa umane e dei denti. Il suo utilizzo ha generato grande interesse nel campo della ricerca di materiali destinati alla realizzazione di impianti ortopedici e dentali, purtroppo però il suo utilizzo è spesso limitato dalla sua porosità e dalle ridotte proprietà meccaniche.

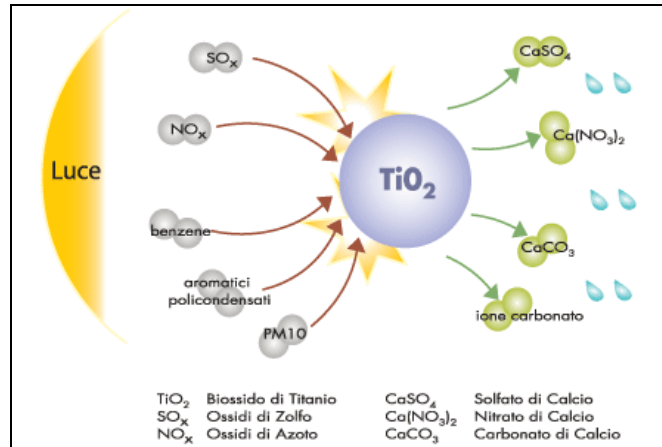


Fig. 1.24 Schematizzazione dell'attività fotocatalitica del biossido di titanio (TiO₂) e di alcuni esempi di sostanze degradabili.

È stato dimostrato che per polveri nano cristalline di idrossiapatite la capacità di densificazione è notevolmente incrementata, grazie alla forte reattività delle nanopolveri. Ciò comporta conseguentemente una minore porosità, una microstruttura più compatta e conseguentemente degli incrementi nei valori di tenacità a frattura e di altre proprietà meccaniche [53] che ne garantiscono una maggiore durabilità. La

possibilità di utilizzare questo materiale nella sua forma nanocristallina rappresenta una importante potenziale applicazione che permetterebbe di progettare una nuova generazione di protesi e dispositivi destinati all'industria biomedicale.

Altri impieghi dei materiali ceramici nanostrutturati prendono spunto dai lavori di Niihara (vedi par.1.4, 1.5) e si basano sull'incremento di alcune proprietà meccaniche nei nanoceramici rispetto ai ceramici convenzionali. Tali incrementi ne estendono l'utilizzo in quelle applicazioni che richiedono una resistenza meccanica elevata e una elevata tenacità a frattura, come ad esempio la produzione di utensili da taglio. L'utilizzo di nanocompositi a matrice ceramica permetterebbe infatti di superare gli inconvenienti connessi con l'uso di utensili da taglio a base di Al_2O_3 micrometrica, ovvero la bassa resistenza, la fragilità, la bassa resistenza agli shock termici che rende questi materiali suscettibilità alla rottura o scheggiamento quando svolgono la funzione portandoli così ad una ridotta vita.

Bibliografia

- [1] I.A. Guz; A.A. Rodger; A.N. Guz and J.J. Rushchitsky – *Developing the mechanical model for nanomaterials*. Composites: Part A 38, 1234-1250, 2007.
- [2] R.P. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*. In: H.D. Gilbert, Editor, Miniaturization, Reinhold Publishing Corporation, 282–296, New York, 1961.
- [3] K. E. Drexler. *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. John Brockman Associates Inc., New York, 1986.
- [4] <<<http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html>>>, data di ultima consultazione 01 Marzo 2010.
- [5] H. Gleiter, *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*, Nanostructured Materials, 6, 3-14, 1995.
- [6] K.R. Jayadevan, T.Y. Tseng, *Oxide nanoparticles*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 8 (2004), 333-376.
- [7] M. Cain, and R. Morell, *Nanostructured ceramics: a review of their potential*, Appl. Organometal. Chem., 15, 321-330, 2001.
- [8] H. Gleiter, *Nanocrystalline materials*, Prog. Mater. Sci., 33, 223, 1989.]
- [9] K. Niihara, A. Nakahira, G. Sasaki, and M. Hirabayashi, “*Development of strong Al₂O₃-SiC composites*”, MRS Int. Mtg. on Advanced Mater, 4, 129-134, 1989.
- [10] A. Nakahira and K. Niihara, “*Sintering behaviors and consolidation process for Al₂O₃-SiC nanocomposites*”, J. Ceram. Soc. Jpn, 100, 448-453, 1992.
- [11] K. Niihara, *New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites*. J. Ceram. Soc. Jpn, 99, 974-982, 1991.
- [12] L. Hegedúsová, M. Kašiarová, J. Dusza, M. Hnatko, P. Šajgalík, *Mechanical properties of carbon-derived Si₃N₄+SiC micro/nano-composite*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 27(2), 438-442, 2009
- [13] D.-S. Cheong, K.-T. Hwang, C.-S. Kim, *Fabrication, mechanical properties and microstructure analysis of Si₃N₄/SiC nanocomposite*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 30(4), 425-427, 1999
- [14] M. Balog, J. Kečkéš, T. Schöberl, D. Galusek, F. Hofer, J. Křest'an, Z. Lenčėš, J.-L. Huang, P. Šajgalík, *Nano/macro-hardness and fracture resistance of Si₃N₄/SiC composites with up to 13 wt.% of SiC nano-particles*. Journal of the European Ceramic Society, 27(5), 2145-2152, 2007.

- [15] J. Li, L. Gao, J. Guo, *Mechanical properties and electrical conductivity of TiN–Al₂O₃ nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, 23, (1), 69-74, 2003.
- [16] E. Yasuda, Q. Bao, K. Niihara, *The effects of fine SiC particles on the creep of MgO at high temperatures*. J. Ceram. Soc. Jpn, 100, 514-519, 1992.
- [17] K. Niihara, J. Zeng, A. Nakahira, T. Sekino, Y. Miyamoto, H. Ohnishi, T. Kawanami, *HIPing effects for ZrO₂ strengthened Al₂O₃ based nanocomposites*. Hot Isostatic Pressing. Theory and Applications, M. Koizumi ed., Elsevier Applied Science, 413-418, 1992.
- [18] Z. L. Wang, Y. Liu, and Z. Zhang, eds., *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Kluwer Academic/Plenum. Publishers, New York, 2003.
- [19] X. Feng, M. Z. Hu, *Ceramic Nanoparticle Synthesis*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. H.S. Nalwa, 1, 687-726.
- [20] <<http://www.physik.unimuenchen.de/sektion/feldmann/fieldsoi/qdot/qdhome_b.htm>>, data di ultima consultazione 12 Ottobre 2009.
- [21] G. Jimbo, Proc. 2nd. World Congress on Particle Technology, Kyoto, Japan, 19-22, 1990.
- [22] G. McMahon, Ph.D. Thesis Universitat des Saarlandes, FB 15, 66041 Saarbrücken, Germany, 1994.]
- [23] H. Kwon, C.S. Nordahl, G.L. Messing, Submicronic transparent alumina by sinter forging seeded γ -Al₂O₃ powders, J. Am. Ceram. Soc., 78, 491-494, 1995.
- [24] A. Li Bassi, C.E. Bottani, *Mechanical Behavior of Nanomaterials*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 53-71, 2004.
- [25] G.D. Zhan, J.E. Garay and A.K. Mukherjee, *Ultralow-Temperature Superplasticity in Nanoceramic Composites*, Nano Lett., 5, 2593-2597, 2005.
- [26] A. Dominguez-Rodríguez, D. Gomez-García, E. Zapata-Solvas, J.Z. Shen, R. Chaim, *Making ceramics ductile at low homologous temperatures*, Scripta Materialia, 56 89-91, 2007.
- [27] M.J. Mayo, *Synthesis and applications of nanocrystalline ceramics*, Mater. Des., 14, 323-329, 1993.
- [28] A.J.A. Winnubst, M.M.R. Boutz, Y.J. He, A.J. Burggraaf and H. Verweij, *Plasticity of Nanocrystalline Zirconia Ceramics and Composites*. Ceram. Int., 23, 215-221, 1997.

- [29] R.S. Averback, H.J. Höfler, H. Hahn, J.C. Logas, *Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics*, Nanostruct. Mater., 1, 173-178, 1992.
- [30] M. Guermazi, H.J. Höfler, H. Hahn, R.S. Averback, *Temperature Dependence of the Hardness of Nanocrystalline Titanium Dioxide*, J. Am. Ceram. Soc., 74, 2672-2674, 1991.
- [31] H.J. Höfler and R.S. Averback, *Grain growth in nanocrystalline TiO₂ and its relation to Vickers hardness and fracture toughness*, Scripta Metall. Mater., 24, 2401-2406, 1990.
- [32] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu and H. Du, *Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review*, 167, 113-119, 2003.
- [33] R. Vassen and D. Stöver, *Processing and properties of nanophase ceramics*, J. Mater. Process. Tech., 92-93, 77-84, 1999.
- [34] C. Zener, *Grains, phases, and Interfaces: an interpretation of microstructure*, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Soc., 175, 15-51, 1948.
- [35] H. Tan, W. Yang, *Toughening mechanism of nanocomposite ceramics*. Mechanics of Materials, 30, 111-123, 1998.
- [36] A. Tschöpe, E. Sommer, R. Birringer, *Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide. I. Experiments*. Solid State Ionics, 139, 255–265, 2001.
- [37] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, *Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films*. J. Am. Ceram. Soc., 84 (9), 2007–14, 2001.
- [38] I. Kosacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. U. Anderson, *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*. Solid State Ionics 136–137, 1225–1233, 2000.
- [39] I. Kosacki and H.U. Anderson, *Microstructure - Property Relationships in Nanocrystalline Oxide Thin Films*. Ionics, 6, 294-311, 2000.
- [40] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis*, Appl. Catal. B: Environ., 26, 207-215, 2000.
- [41] D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin, *Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles*, Appl. Catal. B: Environ., 36, 161-169, 2002.

- [42] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano, M. Schiavello, *Preparation, characterization, and photoactivity of polycrystalline nanostructured TiO₂ catalysts*, J. Phys. Chem. B, 108, 3303-3310, 2004.
- [43] D.S. Tsoukleris, T. Maggos, C. Vassilakos, P. Falaras, "Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules", *Catalysis Today*, 129, 96-101, 2007.
- [44] C-C.Wang, Z. Zhang, J.Y. Ying, *Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titaniⁿ*", *Nanostructured Materials*, 9, 583-586, 1997.
- [45] S.H. Oh, *Effects of cerium addition on the CO-NO reaction kinetics over alumina-supported Rhodium catalysts*, J. Catal., 124, 477-487, 1990.
- [46] R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, P. Rumori, G. Gubitosa and M. Graziani, *Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ as advanced materials for three-way catalysts. Part I. Catalyst characterization thermal stability catalytic activity in the reduction of NO by CO*, *Appl. Catal. B Env.*, 24, 157-167, 2000.
- [47] R.J. Farrauto, K.E. Voss, R.M. Heck, *Ceria-alumina oxidation catalyst*. US Patent 5, 627,124, 1997.
- [48] C. De Leitenburg., A. Trovarelli., J. Llorca., F. Cavani and G. Bini, *The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutene*. *Applied Catalysis. A. Gen.*, 139, 161-173, 1966.
- [49] A. Trovarelli, C. De Leitenburg, M. Boaro and G. Dolcetti, *The utilization of ceria in industrial catalysis*, *Catalysis Today*, 50, 353-367, 1999.
- [50] A. Khaleel, P.N. Kapoor and K.J. Klabunde, *Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purifications*, *Nanostruct. Mater.*, 11, 459-468, 1999.
- [51] J.Y.Yinga, *Design and synthesis of nanostructured catalysts*, *Chemical Engineering Science*, 61, 1540 – 1548, 2006.
- [52] F. Cosandey, G. Skandan, A. Singhal, *JOM-e*, 52, Internet Edition of the Publication of the Minerals, Metals and Materials Society, October 2000.
- [53] S. J. Kalita, A. Bhardwaja, H. A. Bhatta, *Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering*. *Materials Science and Engineering: C*, 27 (3), 441-449, 2007.

CAPITOLO 2. SINTESI, CONSOLIDAMENTO E SINTERIZZAZIONE DI NANOPOLVERI CERAMICHE

2.1 Sintesi di nanopolveri ceramiche

L'impulso a sperimentare nuove metodologie di sintesi nel settore delle nanopolveri ceramiche, ha ricevuto particolare attenzione negli ultimi anni, a causa delle peculiari e inaspettate proprietà, riscontrate a livello nanometrico e della richiesta sempre crescente di polveri di dimensioni estremamente fini con cui ottenere prodotti ceramici innovativi. Nonostante la grande richiesta di nanopolveri, però, ancora alcuni fondamentali passi devono essere compiuti, affinché sia possibile ottenere nanopolveri con caratteristiche ideali, che consentano la produzione di ceramici nanostrutturati estremamente densi e compatti, a costi relativamente bassi e che possano essere commercializzati su larga scala.

Nei processi di sintesi delle nanopolveri è di cruciale importanza il controllo di alcune caratteristiche, quali:

- dimensione delle particelle;
- forma delle particelle;
- distribuzione granulometrica;
- purezza;
- agglomerazione delle nanoparticelle.

Come per i materiali ceramici in generale, le proprietà di quelli nanostrutturati dipendono, infatti, in modo rilevante dalle caratteristiche delle materie prime impiegate, oltre che dai processi di formatura e sinterizzazione. Un problema comune a tutti i processi di sintesi è la produzione di polveri che, generalmente, tendono ad essere fortemente agglomerate. A causa, infatti, della loro elevata area superficiale e della grande quantità di atomi localizzati lungo le zone di bordo grano e alla superficie, le nanoparticelle sono estremamente reattive e tendono con facilità a formare legami tra di loro, dando vita così alla formazione di agglomerati. Tale fenomeno rappresenta la

principale causa di basse densità ed elevate porosità nei prodotti finiti, compromettendo così i benefici connessi all'uso di nanostrutture. Pertanto, tra gli obiettivi che vengono perseguiti, attualmente, nella produzione di nanoceramici, vi è la messa a punto di tecniche e metodi di produzione, sempre più accurati, che permettano di sfruttare appieno le innovative proprietà di tali materiali, superando gli inconvenienti relativi alla loro produzione.

La sintesi di nanopolveri avviene seguendo due principali strategie (fig. 2.1):

- *bottom up strategy*, in cui rientrano tutti i metodi mediante i quali la sintesi di nanoparticelle avviene atomo per atomo o molecola per molecola, sfruttando le forze chimiche o fisiche operanti a livello nano, per assemblare unità base in più grandi strutture;
- *top down strategy*, che comprende i metodi mediante i quali la sintesi di nanoparticelle avviene riducendo progressivamente, fino alla scala dei nanometri, uno o più materiali di partenza.

Nella prima categoria rientrano i metodi di sintesi di nanoparticelle a partire da precursori gassosi o liquidi, nella seconda categoria rientrano essenzialmente i processi di macinazione meccanica il cui impiego è piuttosto limitato, rispetto al primo caso.

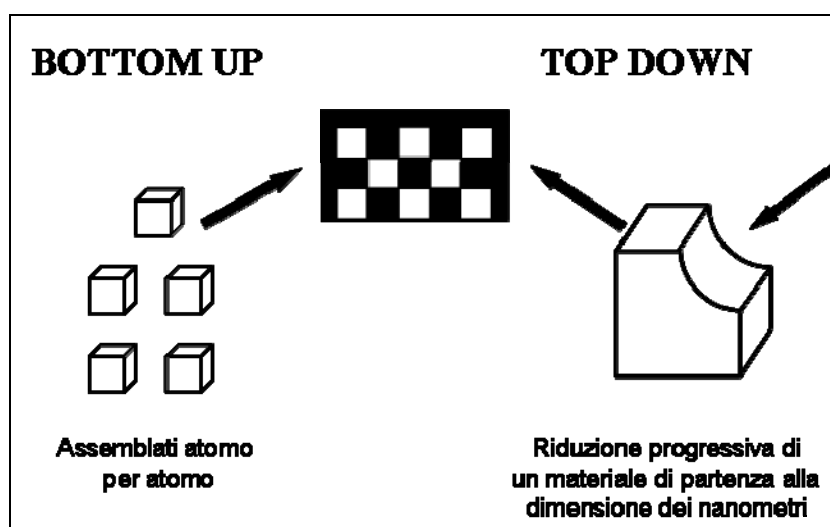


Fig. 2.1 Tipi di strategie per la sintesi di nanopolveri

2.2 Sintesi da fase gassosa

I processi di sintesi da fase gassosa comportano la conversione di precursori in forma gassosa, in nanoparticelle. Si tratta di tecniche particolarmente interessanti, in quanto non coinvolgono i prodotti intermedi tipici dei processi chimici per via umida e le particelle, così ottenute, possono essere facilmente separate dal flusso gassoso, e non necessitano di ulteriori trattamenti. Inoltre le nanopolveri così sintetizzate, non necessitando di passaggi intermedi, sono generalmente caratterizzate da un'elevata purezza.

Tali metodi vengono utilizzati sia per la produzione di piccoli quantitativi in laboratorio, che, sempre più frequentemente, per la produzione di quantità maggiori a livello industriale. Essi si dimostrano idonei soprattutto per la produzione di polveri monofasiche, mentre quelli per via umida sono preferibili per la sintesi di polveri composite.

Le nanoparticelle possono essere sintetizzate in fase vapore mediante due meccanismi fondamentali [1] che si differenziano sulla base delle caratteristiche fisiche del materiale di partenza utilizzato e che sono (fig. 2.2):

- conversione da gas a particelle (*gas to particle conversion*);
- conversione da particelle a polvere (*particle to powder conversion*).

Nel primo caso i materiali precursori sono sotto forma di vapore e le loro molecole reagiscono per formare minuscoli nuclei della fase desiderata, che si accrescono poi mediante fenomeni di collisione e coalescenza con altre particelle. Nel secondo caso i materiali precursori, si presentano sotto forma di particelle solide o goccioline liquide e vengono convertiti nei prodotti desiderati, mediante reazioni con i gas [2,3] o mediante pirolisi [4]. In questi processi il controllo delle caratteristiche delle particelle prodotte può essere operato variando tempi, temperature e tipologia dei precursori coinvolti. Nel paragrafo seguente verranno passate in rassegna alcune delle principali metodologie per la produzione di nanopolveri da fase vapore.

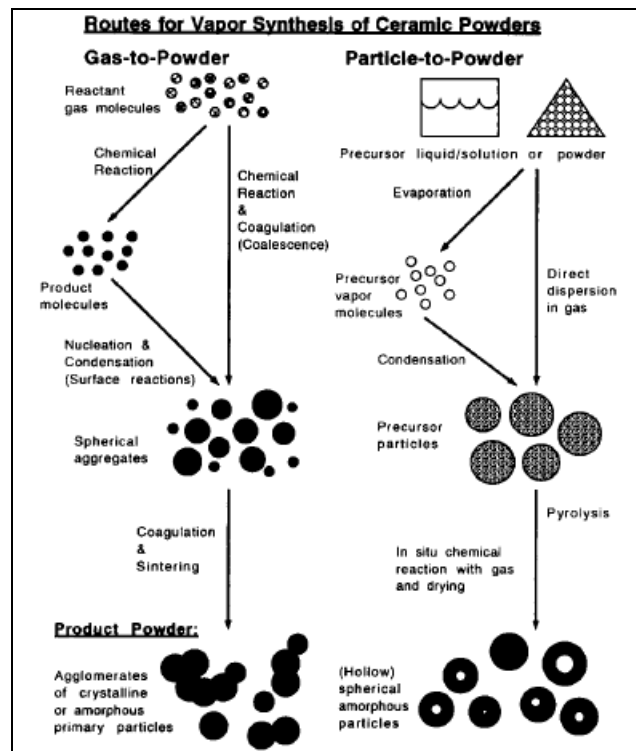


Fig. 2.2 Metodi di sintesi di nanopolveri ceramiche da fase vapore [1]

2.2.1 Condensazione da gas inerte (IGC)

Uno dei primi metodi utilizzati per la produzione di nanoparticelle in generale è stata la condensazione da gas inerte, che consente la produzione di nanoparticelle, direttamente da un vapore metallico supersaturo. Tale tecnica consiste nel far evaporare un materiale in un gas freddo inerte, generalmente He o Ar, in condizioni di basse pressioni, dell'ordine di 1 mbar [5]. Il materiale di partenza, che può essere metallico o inorganico, viene vaporizzato, utilizzando un'apposita sorgente, in una camera ad alto vuoto nel quale fluisce il gas. Grazie all'interazione tra le specie in fase vapore calde e gli atomi freddi del gas inerte all'interno della camera, si formano cluster vicino alla sorgente di evaporazione, mediante nucleazione omogenea nella fase gassosa. Tali cluster si accrescono per coalescenza ed incorporazione di atomi dalla fase gassosa. Le nanoparticelle così formate e trasportate dal gas, vengono poi raccolte su di un substrato raffreddato da N₂ liquido. La dimensione dei cluster o delle particelle dipende dal

tempo di permanenza delle stesse nel regime di accrescimento ed è influenzata dalla pressione del gas, dal tipo di gas inerte, He, Ar o Kr e dal rapporto tasso di evaporazione-pressione di vapore del materiale che sta evaporando. È stato osservato che con l'aumentare della pressione del gas, della pressione di vapore e della massa del gas inerte impiegato, la media della dimensione delle particelle aumenta [5]. È perciò possibile, variando i parametri di sintesi, controllare le caratteristiche delle particelle ottenute.

2.2.2 Condensazione chimica in fase vapore (CVC)

Si tratta di una variante del metodo precedentemente descritto, in cui la sorgente di evaporazione originaria è sostituita da un reattore caldo tubolare (*hot wall reactor*), fig.2.3. Il precursore, introdotto nel reattore grazie ad un gas “trasportatore”, si decompone formando un flusso continuo di cluster e nanoparticelle. Questo processo è noto come *Chemical Vapour Condensation (CVC)*, con riferimento alle reazioni chimiche che avvengono all'interno del reattore. Fattori critici per la buona riuscita del processo sono:

- una bassa concentrazione del precursore nel gas trasportatore;
- una rapida espansione del flusso di gas attraverso il reattore caldo tubolare;
- rapido raffreddamento dei cluster o delle nanoparticelle che si formano appena escono dal reattore;
- bassa pressione nella camera di reazione.

I cloruri sono tra i precursori più utilizzati, sia per la produzione di ossidi ceramici che per i materiali non ossidici, a causa della loro bassa temperatura di vaporizzazione e basso costo. Un esempio di produzione di nanopolveri ceramiche con questa tecnologia è mostrato in fig. 2.4; si tratta di TiO_2 costituita da una miscela di nanoparticelle sferiche di circa 20 nm di diametro e particelle sfaccettate più grandi di circa 60-70 nm. Le particelle sferiche sono costituite da anatasio metastabile mentre quelle sfaccettate da rutilo[7]. Questa metodologia è stata ampiamente utilizzata per produrre differenti materiali ceramici che non possono essere ottenuti mediante IGC, a causa dei loro alti punti di fusione e delle basse pressioni di vapore [6].

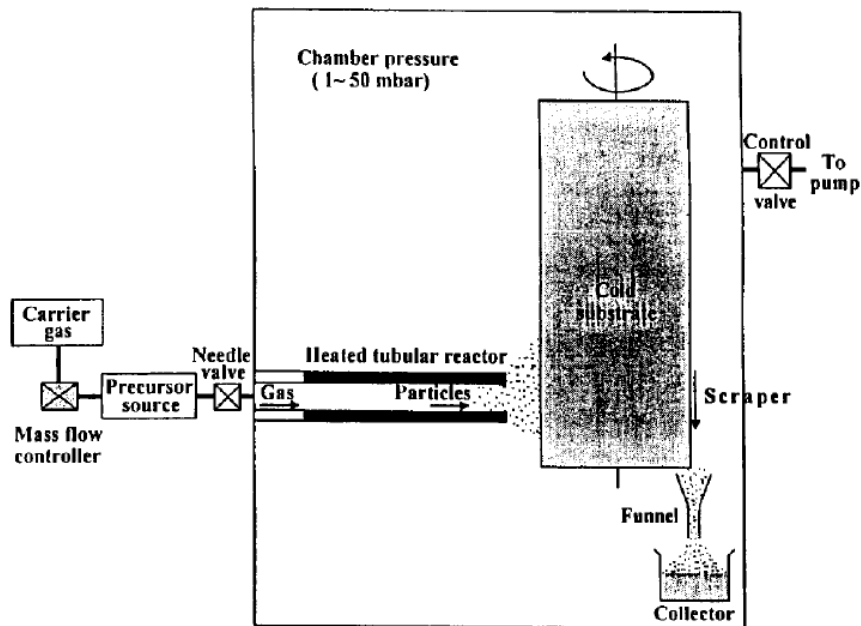


Fig. 2.3 Schema di un apparato per condensazione chimica in fase vapore [6].

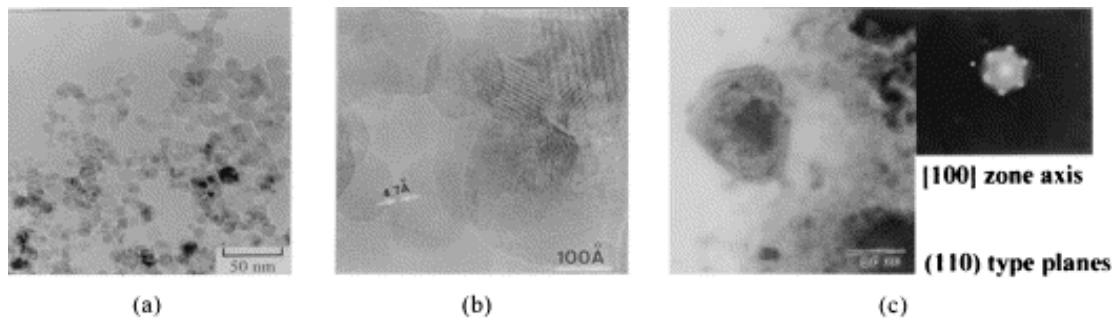


Fig. 2.4 Micrografie TEM della polvere di TiO_2 sintetizzata mediante condensazione chimica in fase vapore (a) morfologia delle particelle costituenti la polvere, (b) immagine del reticolo cristallino delle particelle più fini, (c) pattern di diffrazione delle particelle sfaccettate più grandi [7].

2.2.3 Sintesi alla fiamma (FS)

La sintesi alla fiamma (*Aerosol Flame Synthesis, AFS*) è stata per decenni utilizzata per la produzione di materie prime semplici come il nero fumo, titania per pigmenti, silice colloidale. I tassi di produzione di questi tipi di materiali possono essere dell'ordine di

25t/h e i corrispondenti reattori possono essere di dimensioni estremamente grandi [8]. Nel processo di sintesi alla fiamma, si ha la decomposizione e la successiva ossidazione di un materiale precursore all'interno di una fiamma. L'energia necessaria per decomporre il precursore viene fornita dalla combustione di una miscela costituita da aria, combustibile (acetilene o metano) e precursore. Il precursore, convogliato nel bruciatore sotto forma di gas o di spray liquido, si decompone, si ossida e successivamente, si ha la nucleazione delle particelle, con accrescimento progressivo, mediante processi di coalescenza ed agglomerazione. Questo metodo è spesso preferito ai processi di sintesi per via umida, poiché permette di ottenere le nanopolveri in grandi quantità direttamente in un solo passaggio, evitando così i processi di calcinazione, necessari per ottenere la formazione delle fasi ossidiche desiderate.

La sintesi alla fiamma comprende differenti metodologie che possono essere suddivise sulla base dello stato del precursore che viene convogliato nella fiamma e delle modalità con cui avviene la formazione delle particelle (fig. 2.5), in:

- VAFS, quando il precursore è sottoforma di vapore. Un precursore metallico viene fatto evaporare e condotto nella fiamma dove viene convertito in un ossido metallico e inizia a formare particelle mediante nucleazione dalla fase gassosa.
- LAFS, quando il precursore è in forma liquida. Un precursore liquido viene disperso in goccioline estremamente piccole, che vengono vaporizzate e pirolizzate mediante una fiamma esterna. In genere si tratta di soluzioni acquose di sali metallici che vengono spruzzate nella fiamma esterna, dove il solvente evapora dalle goccioline e avviene la conversione dei precursori metallici negli ossidi richiesti.
- FSP, quando il precursore è in forma liquida e guida il processo alla fiamma (cioè contribuisce per più del 50% alla produzione di energia necessaria al processo). In questo caso il precursore metallico è un combustibile liquido che viene spruzzato e infiammato producendo così nanoparticelle.

Tale metodo permette di ottenere un prodotto ad elevata purezza e consente di variare facilmente le caratteristiche delle particelle finali, mediante il controllo di parametri di processo, quali la miscelazione dei precursori e dei reagenti, la composizione, la durata, la temperatura e le modalità di raffreddamento del flusso di gas e particelle. Attraverso questa metodologia viene, ad esempio prodotto, dalla Degussa uno dei fotocatalizzatori attualmente più conosciuti ed impiegati come il biossido di titanio (TiO_2).

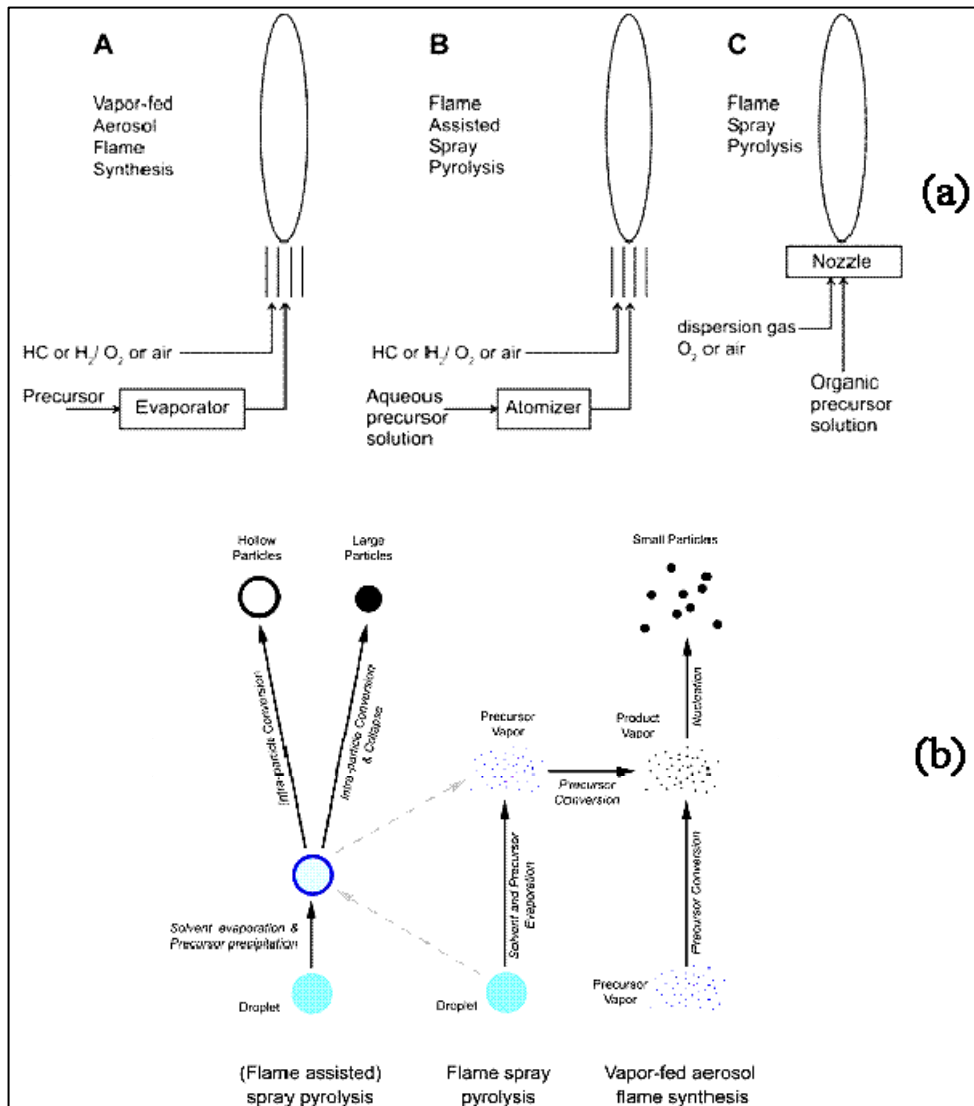


Fig. 2.5 Schematizzazione dei processi di sintesi alla fiamma (a) e delle rispettive modalità di formazione delle nanoparticelle (b) [8].

2.3 Sintesi da fase liquida

I processi di sintesi da fase liquida prevedono la preparazione di una soluzione iniziale, in cui i materiali precursori sono intimamente miscelati a livello atomico e/o molecolare, tutto ciò garantisce un'elevata omogeneità dei prodotti finali. Altri vantaggi, che si ottengono dall'utilizzo di tale tecnica, sono: basse temperature di processo, basso costo della attrezzatura utilizzata e possibilità di preparare materiali in forma diversa (es. film sottile, gel, aerogel). Tuttavia, la necessità di tempi lunghi di

processo e l'alto costo delle materie prime, rendono tale metodo molto utilizzato a livello di laboratorio e non per la preparazione di grandi quantitativi di materiale. Inoltre, i diversi passaggi necessari per il completamento del processo comportano spesso la contaminazione del materiale e pongono il problema dello smaltimento dei prodotti intermedi.

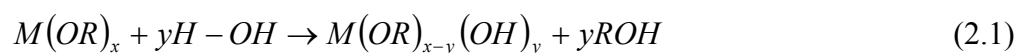
2.3.1 Sol-gel

Numerosi sono i lavori che riportano la sintesi di nanoparticelle ceramiche attraverso questo metodo [9-14]. La sintesi di nanopolveri via sol-gel è un processo comunemente utilizzato nella produzione di ossidi ceramici, in particolare per piccoli quantitativi. Questo metodo ha il vantaggio di consentire la preparazione, oltre che di nanoparticelle, anche di materiali in forma diversa, come ad esempio film, aerogel e fibre. In fig. 2.6 è riportata una schematizzazione dei vari prodotti che si possono ottenere attraverso il processo.

Si tratta di un metodo facilmente riproducibile, a bassa temperatura, che consente un elevato grado di omogeneizzazione quando vengono coinvolte fasi differenti, che, tuttavia, presenta gli svantaggi tipici dei processi per via umida, tra cui i numerosi passaggi necessari per l'ottenimento dei prodotti finali, i tempi generalmente medio-lunghi di processo, la possibilità di contaminazione dei materiali durante le varie fasi, l'elevato costo dei materiali di partenza.

Il metodo prevede la formazione di un "sol" (particelle solide sospese all'interno di una fase liquida continua), che successivamente gelifica (particelle liquide intrappolate all'interno di una fase solida continua). I precursori sono generalmente materiali organo-metallici (es. alcossidi) che, disciolti in un adeguato solvente, attraverso reazioni di idrolisi, sono convertiti nei corrispondenti idrossidi. Il successivo passaggio consiste nell'eliminazione del solvente, che provoca la condensazione degli idrossidi e la formazione di un reticolo tridimensionale, il gel. Tramite trattamento termico a basse temperature, il gel, si trasforma in un ossido ceramico poroso.

Le reazioni coinvolte [15] comportano, inizialmente, l'idrolisi dell'alcossido secondo (2.1) dove R è un gruppo alchilico



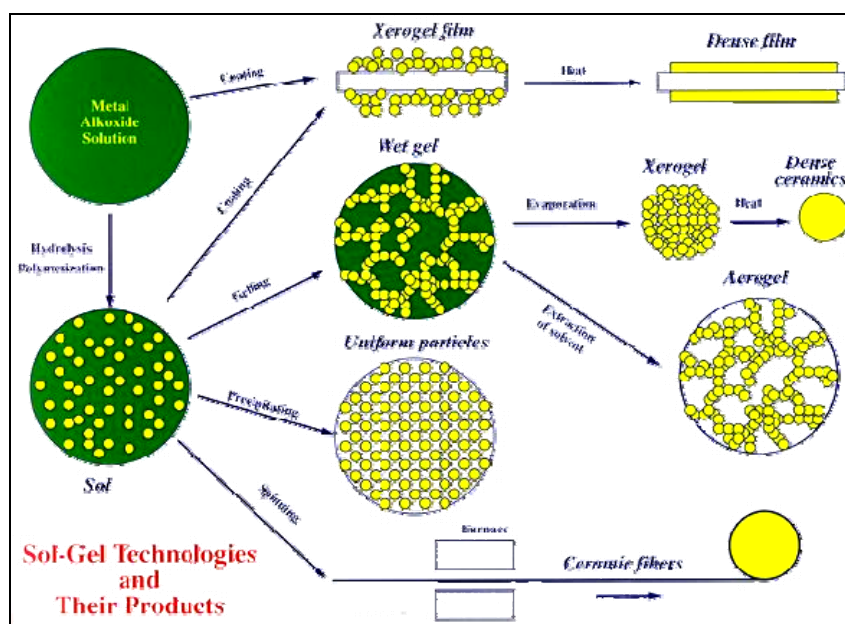
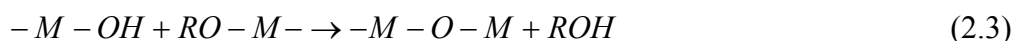
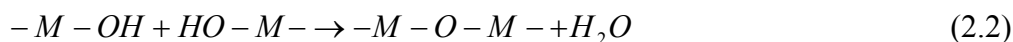


Fig. 2. 6 Schematizzazione delle tecniche sol-gel e dei rispettivi prodotti.

e proseguono con la formazione, da parte delle specie idrolizzate, di legami del tipo M-O-M, attraverso processi di condensazione per eliminazione di molecole d'acqua (2.2) o di alcool (2.3):



I fattori che influenzano le reazioni di idrolisi e condensazione e dunque le caratteristiche dei prodotti ottenuti sono:

- pH;
- caratteristiche dei materiali di partenza;
- tipologia del catalizzatore impiegato;
- temperatura;
- tempo di reazione;
- concentrazione dei reagenti;
- temperatura e modalità di essiccamento.

Se il processo è condotto a partire da una miscela di alcossidi con differenti velocità di idrolisi e condensazione, l'elevata omogeneizzazione che viene raggiunta nel primo passaggio può essere compromessa.

La velocità di idrolisi, che influenza la formazione delle particelle, la loro crescita ed aggregazione può essere ottimizzata variando il legante OR e cambiando le condizioni di reazione.

Un esempio di preparazione di nanopolveri ceramiche di TiO_2 è riportato nel lavoro di Vorkapic e Matsoukas [16], nel quale si sottolinea come la tipologia di alcossido e le temperature di idrolisi e peptizzazione hanno un ruolo determinante sulla dimensione finale delle particelle.

Anche la modalità con cui avviene l'essiccamento influisce in maniera significativa sulle caratteristiche del prodotto finale. La fase di essiccamento del gel è lo stadio in cui tendono a formarsi delle cricche. Ciò avviene perché l'evaporazione del solvente dai pori di dimensioni maggiori, avviene più rapidamente, rispetto a quanto avviene nei pori più piccoli, a causa della maggior velocità di evaporazione. Si instaurano, quindi, delle tensioni differenziali tra le pareti dei pori più piccoli, riempiti ancora di liquido e quindi soggetti a tensioni superficiali, e quelle dei pori di dimensioni maggiori, già asciutti e quindi non più soggetti a tali tensioni. I pori più grandi agiscono dunque come difetti microscopici che portano a vere e proprie rotture, quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono sufficientemente grandi da causare la frattura delle pareti che li separano da quelli grandi. Per limitare la formazione di cricche occorre che l'essiccamento sia accuratamente controllato ed avvenga molto lentamente.

2.3.2 Precipitazione da soluzioni

Questo metodo estremamente semplice è utilizzato, in particolare, nella produzione di polveri di ossidi monofasici. Esso consiste nella preparazione di una soluzione, contenente i cationi desiderati (generalmente sali metallici, quali cloruri, ossicloruri e nitrati), seguita dalla miscelazione con un agente precipitante, in genere costituito da una soluzione basica. Una volta raggiunti i valori di pH richiesti, si ha la formazione e la precipitazione dei corrispondenti idrossidi metallici, che vengono poi separati dal liquido mediante filtrazione. Le caratteristiche morfologiche dei prodotti finali sono fortemente influenzate dai parametri di preparazione, quali pH, temperatura e velocità di miscelazione.

In fig. 2.7 è mostrato un campione di nanopolvere di ceria (CeO_2) sintetizzato mediante precipitazione omogenea, partendo da nitrato di cerio in soluzione acquosa [17]. Nello stesso lavoro viene mostrato come la scelta del tipo di solvente impiegato influenzi in maniera significativa la dimensione delle particelle di polvere ottenute.

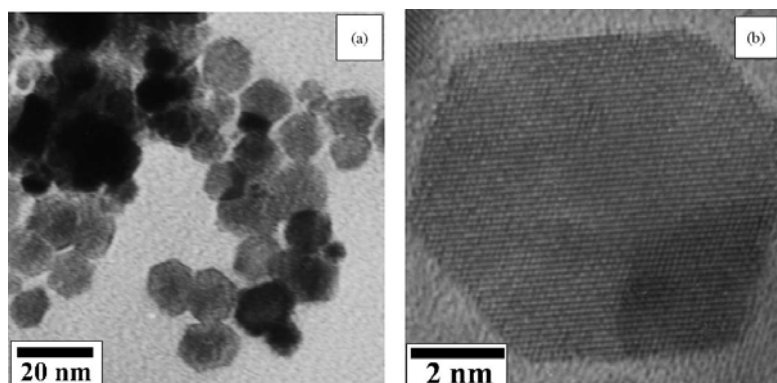


Fig. 2.7 Micrografia TEM che illustra la dimensione e la morfologia della polvere di ceria ottenuta per precipitazione omogenea in acqua [17].

2.3.3 Coprecipitazione da soluzioni

Per la preparazione di nanopolveri polifasiche o multicomponenti si parla di coprecipitazione. Come per la tecnica precedentemente descritta, nella soluzione di partenza sono miscelati i cationi che daranno origine alle fasi ossidiche finali, nelle proporzioni stechiometriche desiderate. In genere è preferibile procedere con la precipitazione contemporanea, e non sequenziale, di tutti i cationi presenti in modo da garantire l'omogeneità della nanopolvere. Come per il metodo sol gel, si tratta di una tecnica estremamente semplice che consente una ottima omogeneizzazione delle fasi ed facilmente riproducibile, per contro però è utilizzata in genere per la produzione di piccoli quantitativi di polvere in laboratorio.

2.3.4 Processo Pechini o dei citrati

In tutti i casi in cui non sia possibile o non sia conveniente utilizzare alcossidi, sono stati sviluppati metodi sol-gel alternativi che permettono la formazione di sospensioni colloidali e gel tramite l'aggiunta di cosiddetti agenti gelificanti. Il più utilizzato è senza

dubbio il metodo dei citrati, in particolare per la sintesi di ossidi a struttura perovskitica. È da notare, infatti, che questo metodo è facilmente adattabile alla sintesi di un numero illimitato di ossidi misti, essendo di facile reperimento i sali di partenza (solitamente nitrati).

In questo metodo, l'acido citrico è usato come agente complessante in soluzioni acquose di sali metallici, generalmente nitrati. I sali sono sciolti in acqua ed alla soluzione iniziale viene aggiunto acido citrico nella concentrazione desiderata. La soluzione viene concentrata per evaporazione dell'acqua ($75^{\circ}\text{C} \div 90^{\circ}\text{C}$) fino alla formazione di un sol che, viene poi sottoposto a trattamento termico per eliminare ($200^{\circ}\text{C} \div 400^{\circ}\text{C}$). Il prodotto così ottenuto viene in genere macinato e infine calcinato a temperature comprese tra 650°C e 1200°C a seconda del tipo di materiale sintetizzato e delle fasi cristalline che si vogliono ottenere.

Di questa metodologia di sintesi è stata proposta una variante, denominata "metodo di Pechini" in onore del suo inventore[18]. In questo tipo di sintesi, vengono usati acido citrico e glicole etilenico facendo avvenire una poliesterificazione. La formazione di un reticolo polimerico rigido previene eventuali segregazioni e precipitazioni, assicurando l'omogeneità del composto finale. Gli studi sul metodo Pechini hanno dimostrato che l'impiego di un agente polimerizzante garantisce una maggiore omogeneità e una più elevata area superficiale delle polveri.

I parametri di sintesi che, in questa procedura, hanno una maggiore influenza sulle proprietà dei prodotti finali sono il pH e il rapporto molare tra l'acido citrico e gli ioni metallici. Solitamente viene scelto un rapporto Citrato/Metalli > 1 per assicurare la completa complessazione degli ioni metallici ed evitare la precipitazione di solidi (ossidi o idrossidi). La scelta del pH dell'ambiente di reazione è guidata dalla necessità di evitare la precipitazione prima che si sia formato il sol; deve essere scelto, quindi, tenendo conto del tipo di metalli presenti in soluzione e della dissociazione dell'acido citrico (un pH attorno a 9-10 assicura la dissociazione dell'acido). Infine, la valutazione della temperatura di calcinazione e della durata stessa del trattamento termico sono importanti per ottenere materiali con un alto grado di cristallinità, mantenendo contemporaneamente un'elevata area superficiale.

2.3.5 Sintesi idrotermale

Il termine “idrotermale” deriva direttamente dalle Scienze della Terra dove viene impiegato per indicare un regime di alte pressioni e temperature insieme alla presenza di acqua. La sintesi idrotermale si riferisce al trattamento di soluzioni acquose di sali metallici o metallorganici a temperature elevate, generalmente comprese tra i 100 e i 400°C e pressioni di circa 1 atm [19]. Dunque, in questa metodologia polveri ceramiche possono essere prodotte attraverso reazioni chimiche in soluzioni acquose mediante la simultanea applicazione di calore e pressione, in presenza di un catalizzatore acido o alcalino [20].

La sintesi idrotermale viene generalmente condotta in un dispositivo che consente alte pressioni e temperature, chiamato autoclave o bomba e di cui esistono differenti tipologie in modo da ricoprire differenti range di pressione, temperatura e volume [21].

Variando le caratteristiche delle soluzioni iniziali (pH, solventi, concentrazione degli ioni) e le condizioni di processo (temperatura, durata, modalità di agitazione) è possibile effettivamente controllare la forma e la dimensione delle nanoparticelle e le fasi cristalline ottenute. La particolarità di questo processo sta nel fatto che in condizioni idrotermali l'acqua può essere considerata come un solvente ancora più efficace, che può dissolvere anche entità non polari. Questa particolare caratteristica abbassa l'energia di attivazione necessaria alla formazione delle fasi finali, che altrimenti si formerebbero soltanto se trattate ad elevate temperature nel caso di reazioni convenzionali allo stato solido. In fig. 8 è mostrato un tipico diagramma che mostra le varie fasi del processo.

Una variante di questa tipologia di sintesi è costituita dalla *Sintesi Solvotermale* in cui oltre all'acqua, possono essere utilizzati vari tipi di solventi tra cui ad esempio quelli organici come etanolo, metanolo e simili. Sebbene il metodo idrotermale sia estremamente versatile per la produzione di nanopolveri ceramiche, uno dei suoi principali svantaggi è costituito dalla bassa cinetica di reazione. Per incrementare la cinetica delle reazioni chimiche è possibile condurre il riscaldamento utilizzando una sorgente a microonde. Tale applicazione, denominata *Sintesi Idrotermale Assistita da Microonde* (MW/HY) verrà ampiamente discussa nel capitolo 3 (par 3.5), in quanto oggetto fondamentale della parte sperimentale di questo lavoro.

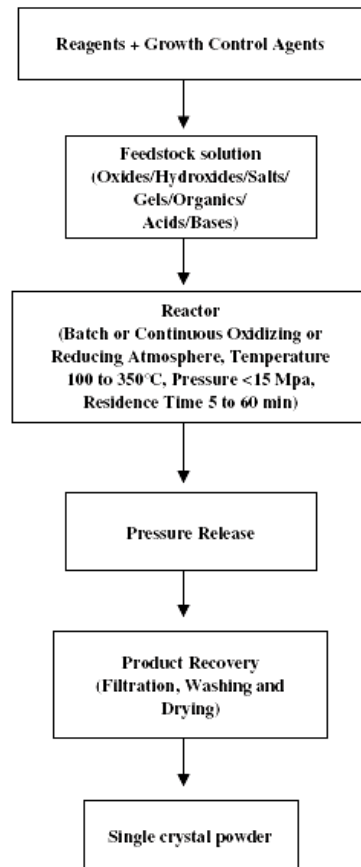


Fig. 2.8 Diagramma che mostra i vari passaggi tipici di una sintesi idrotermale [22].

2.3 Sintesi meccanica

La sintesi mediante macinazione meccanica è una tecnica semplice e poco costosa, che permette di ottenere polveri nanocristalline di vario tipo, mono e polifasiche e in grandi quantità. Questa tipologia di sintesi sfrutta le forze meccaniche per frantumare e macinare, in condizioni di elevata energia, il materiale di partenza, fino a ridurlo alla dimensione dei nanometri (fig. 2.9). Da Monte *et al.* [23] hanno applicato tale metodologia per ottenere particelle di ZnO, con dimensioni inferiori a 20 nm, partendo da polveri più grossolane (500 nm). Altri esempi interessanti riguardano la sintesi di nanoparticelle di Al₂O₃ [24], CeO₂, SnO₂, ZnO [25].

Una variazione di tale processo è la sintesi mecanochimica, in cui l'energia di macinazione viene sfruttata, non solo per la riduzione fisica della dimensione dei grani, ma anche per iniziare le reazioni chimiche [19].

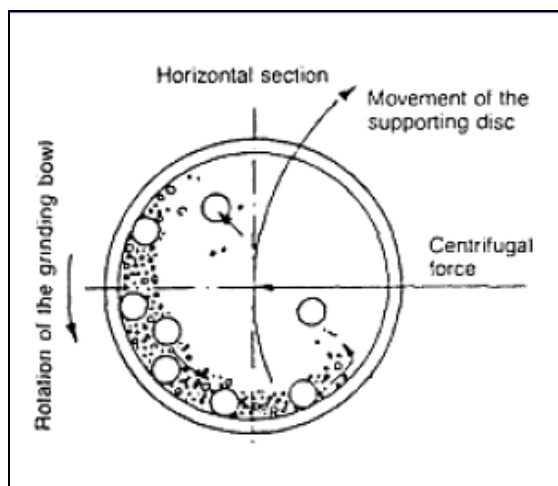


Fig. 2.9 Schematizzazione di un mulino planetario a sfere.

Tale metodologia coinvolge due o più reagenti solidi. L'energia per attivare le reazioni chimiche viene ad essere fornita dalle forze meccaniche, senza la necessità di dover utilizzare una fonte di calore esterno. Le reazioni chimiche, che richiederebbero elevate temperature, vengono ad essere attivate dall'energia fornita dalle forze meccaniche.

Uno svantaggio, per tale tecnica, risiede nella possibile contaminazione da parte dei mezzi macinanti e dei contenitori nei quali avviene la macinazione e nella introduzione di difetti nei materiali, conseguente al processo di macinazione.

2.5 Consolidamento di nanopolveri ceramiche

Nel caso delle nanopolveri ceramiche, il consolidamento deve avere come risultato finale quello di ottenere un "verde" caratterizzato da una elevata densità, da una microstruttura estremamente fine, che consenta il manifestarsi delle proprietà dovute alla "nanostruttura" e che non subisca l'intervento di trasformazioni indesiderate.

Mentre i processi di consolidamento e densificazione delle polveri ceramiche convenzionali sono ben conosciuti, sia dal punto di vista teorico che pratico, quelli che riguardano il consolidamento di polveri nanocristalline, rimangono tutt'oggi ancora non del tutto chiariti e necessitano di essere ulteriormente investigati e sperimentati.

In generale, è stato finora dimostrato che, per le nanopolveri, è estremamente difficile ottenere densità in verde elevate, utilizzando le pressioni tipiche dei processi di compattazione a freddo, come quelle utilizzate per il consolidamento di polveri micrometriche. I dati presenti in letteratura evidenziano, infatti, che pressioni elevate

associate ad elevate temperature sono generalmente richieste per ottenere una buona compattazione e conseguentemente una buona densificazione.

I principali problemi che compromettono il raggiungimento di elevate densità del verde durante la fase di consolidamento sono:

- formazione di agglomerati e conseguente formazione di porosità;
- incremento delle forze di attrito tra le nanoparticelle e conseguentemente difficoltà a scorrere all'interno dello stampo;
- elevata reattività;
- facilità di contaminazione.

Il verificarsi di queste problematiche, che tutt'oggi limitano fortemente la produzione di componenti ceramici nanostrutturati, comporta la perdita delle potenziali proprietà tipiche dei nanomateriali, ed è dunque necessario individuare nuove tecniche, sia di sintesi che di processamento, che permettano di risolvere le problematiche esposte.

I primi due punti in particolare, ovvero la formazione di agglomerati e l'attrito che si genera tra le nanoparticelle, si rivelano di cruciale importanza nel determinare le modalità con cui avviene il riarrangiamento delle particelle e la loro compattazione.

La formazione di agglomerati è una caratteristica tipica delle nanopolveri ed è dovuta alla estrema facilità con cui le nanoparticelle tendono a creare legami tra di loro, a causa della loro grande area superficiale e della loro elevata reattività. Questa caratteristica compromette un impacchettamento ottimale delle polveri durante le fasi di consolidamento, poiché comporta la formazione di porosità tra gli agglomerati di particelle primarie, che si rivelano particolarmente difficili da eliminare [26]. È generalmente accettato che, nel caso di polveri agglomerate, è la dimensione degli agglomerati, e non quella delle singole particelle, che domina il comportamento durante la compattazione e la densificazione e che, più grandi sono gli agglomerati, più grandi sono le porosità presenti tra gli agglomerati [27]. Maggiori dimensioni dei pori incrementano, inoltre, la distanza di diffusione e causano un abbassamento del livello di densificazione. Per compensare questa riduzione è necessario, quindi, utilizzare più alte temperature e tempi più lunghi durante la fase successiva della sinterizzazione. Per contro però, l'applicazione di più alte temperature comporta l'accrescimento dei grani del materiale, che pone delle difficoltà nel mantenimento della nano struttura e delle relative proprietà.

In fig. 2.10 (a) è riportata una rappresentazione schematica di una polvere agglomerata, in cui è possibile individuare sia i pori che si formano tra gli agglomerati di particelle,

che quelli presenti all'interno delle particelle stesse, in fig. 2.10 (b) è riportato un esempio di polvere di SiC fortemente agglomerata. Mentre i pori piccoli presenti all'interno delle particelle vengono facilmente chiusi durante la fase di sinterizzazione, quelli più grandi, presenti tra i vari agglomerati necessitano, come già specificato, di più alte temperature o tempi più lunghi, per essere eliminati e sono generalmente la causa fondamentale delle basse densità nel verde e nel prodotto sinterizzato.

Riguardo, invece la seconda problematica, quando la dimensione delle particelle diventa sempre più piccola, il numero di particelle per unità di volume diventa maggiore ed aumenta considerevolmente anche il numero totale dei contatti tra le particelle di una nanopolvere. L'incremento del numero di contatti e, conseguentemente, la necessità di un numero più elevato di particelle di scorrere contemporaneamente, l'uno accanto all'altra, all'interno di uno stampo, risulta in un aumento delle forze di attrito durante la compattazione. Di conseguenza, lo scorrimento delle nanopolveri all'interno di uno stampo è fortemente sfavorito e un loro ideale impacchettamento ne risulta fortemente compromesso.

Affinché le problematiche sopra esposte vengano il più possibile contrastate e sia possibile ottenere prodotti con elevate densità è possibile seguire due strade:

- individuare tecniche di consolidamento e sinterizzazione che permettano di distruggere definitivamente gli agglomerati;
- individuare tecniche di sintesi e trattamento che consentano di ottenere polveri non agglomerate o polveri costituite da agglomerati deboli, con morfologie idonee ad una ottimale compattazione.

Secondo la prima strada, dunque, per poter distruggere gli agglomerati è necessario, ricorrere a pressioni estremamente elevate, oppure ricorrere all'uso combinato di pressione e temperatura durante il consolidamento e la sinterizzazione.

L'uso di pressioni estremamente elevate è necessario poiché, come già specificato, le tecniche di consolidamento a freddo, che utilizzano pressioni simili a quelle impiegate per le polveri ceramiche tradizionali, non si mostrano particolarmente efficaci e portano a valori di densità in verde generalmente bassi, poiché gli agglomerati non vengono tendenzialmente distrutti. Tuttavia l'utilizzo di elevate pressioni comporta degli inconvenienti importanti, tra cui il fatto che queste possono causare un'elevata concentrazione di tensioni residue nel verde, che può poi risultare nella rottura dei prodotti durante i successivi trattamenti.

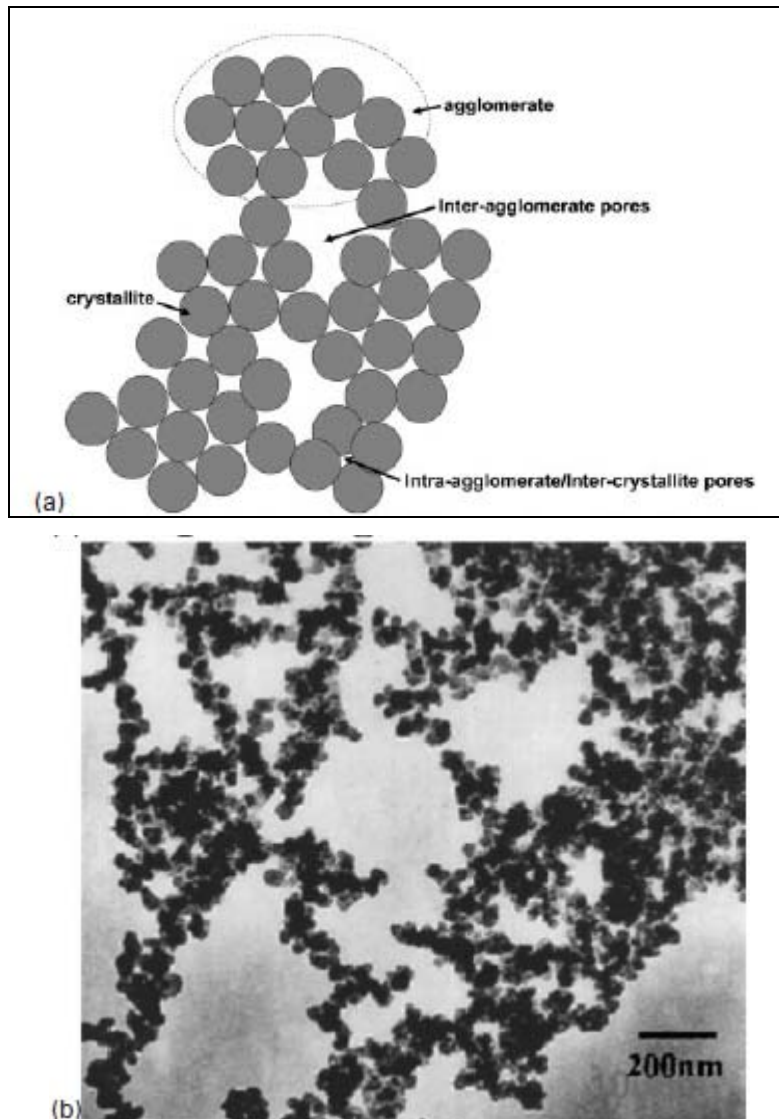


Fig. 2.10 (a) Illustrazione schematica di una polvere agglomerata [27], (b) micrografia TEM di una nano polvere di SiC in cui si osserva il risultato della agglomerazione delle particelle [28].

Per poter rompere gli agglomerati è necessario raggiungere un valore critico della pressione, al di sopra del quale avviene la rottura. In un diagramma densità-pressione, il punto di transizione, P_y , in cui si verifica un cambiamento nella pendenza della retta, viene interpretato come il punto in cui si verifica la rottura degli agglomerati. Al di sopra di P_y gli agglomerati deboli si rompono. Quando gli agglomerati sono estremamente duri e densi, questo punto di rottura non si osserva e conseguentemente non è possibile individuare nessun valore critico al di sopra del quale avviene la transizione. In fig. 2.11 sono messi a confronto i due comportamenti, utilizzando alcuni

dati presenti in letteratura che riguardano dei campioni di zirconia stabilizzata con ittria (vedi rif.). La curva 2 rappresenta un caso frequente nel comportamento delle nanopolveri.

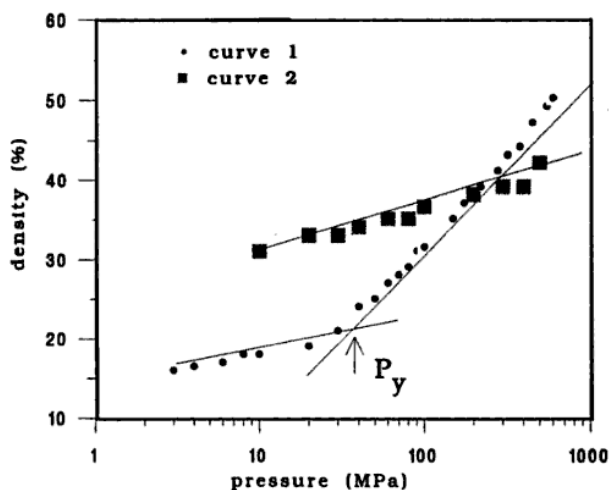


Fig. 2.11 Comportamento durante compattazione di polveri ceramiche: curva 1, $ZrO_2 - 17\%$ Y_2O_3 con deboli agglomerati, curva 2 agglomerati duri in 5%Y-TZP [29].

Mediante pressatura isostatica a freddo a pressioni elevate (5.6 GPa) sono stati raggiunti da Gallas *et al.* [30] valori di densità di circa il 90% per Al_2O_3 nanocristallina e 80% per SiO_2 . Mentre, con l'applicazione di una pressione superiore a 1GPa, una densità in verde pari al 65% per particelle di TiO_2 è stata ottenuta da [31].

In alternativa, per ottenere un consolidamento efficace è necessario combinare l'effetto della pressione con quello della temperatura. Tra le tecniche di consolidamento che utilizzano elevate temperature e pressioni, quella che è forse la più conosciuta è la *Pressatura Isostatica a Caldo (HIP)*. Questa tecnica prevede l'applicazione di una elevata pressione, durante l'esposizione del campione a elevate temperature. Alcuni interessanti dati sono stati ottenuti a seguito di pressatura isostatica a caldo, a temperature comprese tra i 1300 e i 1325°C e una pressione applicata di 150 MPa per 30 min, di provini verdi di allumina submicronica (0,3 μm). Si è osservato che i valori di densità raggiungevano valori superiori al 98% di densità relativa [32].

L'altra strada da percorrere per implementare le densità ottenute mediante consolidamento consiste nel partire da polveri costituite da agglomerati deboli, che abbiano caratteristiche morfologiche tali da garantire un loro impacchettamento ottimale all'interno dello stampo, oppure di partire direttamente da polveri non agglomerate.

Interessanti risultati riguardo il primo punto sono stati ottenuti all'Università di Loughborough (UK) [33], dove l'attenzione è stata focalizzata sulla possibilità di partire da polveri ceramiche nanometriche costituite da agglomerati deboli ottenuti mediante *Spray Freeze Drying (SFD)*. Il materiale di partenza, una nano polvere di zirconia stabilizzata con yttria, sottoforma di nano sospensione commerciale caratterizzata dal 5 vol% di contenuto in solido, è stata utilizzata come materiale di partenza. Lo spray freeze drying consente di ottenere agglomerati di dimensione sferica, la cui morfologia agevola significativamente il processo di impacchettamento delle particelle, durante le operazioni di pressatura, consentendo così il raggiungimento di elevate densità in verde.. Il vantaggio che questa tecnica garantisce, rispetto alla atomizzazione convenzionale è che non si verifica ritiro dei granuli durante il trattamento, poiché l'umidità viene rimossa per sublimazione. Le polveri ottenute con questa metodologia hanno mostrato densità in verde comprese tra il 50 e il 55%, dopo compattazione a secco.

Attraverso lo spray freeze drying, un liquido criogenico (come ad esempio l'azoto liquido) in cui viene dispersa la sospensione di partenza, viene atomizzato, formando così piccole goccioline che vengono rapidamente congelate in un flusso di aria fredda. Le goccioline ottenute vengono poi essicate e raccolte. In fig. 2.12 è mostrato lo *spray freeze dryer* dell'Università di Loughborough. I granuli prodotti e raccolti all'interno del beaker di vetro vengono trasferiti in un essiccatore a vuoto, che opera alla pressione di 13.3 Pa, a -50°C. L'essiccamento dei granuli attraverso sublimazione dell'acqua impiega all'incirca 2 giorni. I risultati ottenuti in questo lavoro sono estremamente interessanti, tanto che ne è stato ottenuto un brevetto. E' stato osservato che la capacità di scorrimento (*flowability*) e la capacità dei granuli di essere distrutti dipendono dal contenuto in solido delle sospensioni di partenza. In generale, più alto è il contenuto in solido nelle sospensioni di partenza, più alta è la densità di particelle che vanno a formare un agglomerato e più efficiente è la modalità con cui i granuli scorrono nello stampo e si ri-arrangiano. In fig. 2.13 è mostrata la microstruttura degli agglomerati ottenuti mediante spray freeze drying all'università di Loughborough, in relazione al diverso contenuto in solido.

Più precisamente, in termini di densità in verde valori di 0.22, 0.65 e 1.24g cm⁻³ sono stati ottenuti rispettivamente per il contenuto in solido del 5, 14 e 28 vol%. Ciò suggerisce che le polveri ottenute dal 28 vol% sono quelle che garantiscono la performance più adeguata.



Fig. 2.12 Spray freeze dryer (VirTis Benchtop 2K) utilizzato da [33] (previa autorizzazione dell'Istituto di Tecnologia dei Polimeri e ingegneria dei Materiali, IPTME, Loughborough University).

Per contro, però, è stato verificato che più i granuli diventano densi, per contenuti in solido pari e maggiori del 14 vol%, più essi diventano duri e non facili da distruggere pur utilizzando pressioni intorno ai 400 MPa. Per questo motivo per ottenere contemporaneamente uno scorrimento ottimale dei granuli all'interno di uno stampo insieme con una facile rottura degli agglomerati, è necessario operare a valori intermedi tra quelli mostrati, individuando il giusto compromesso.

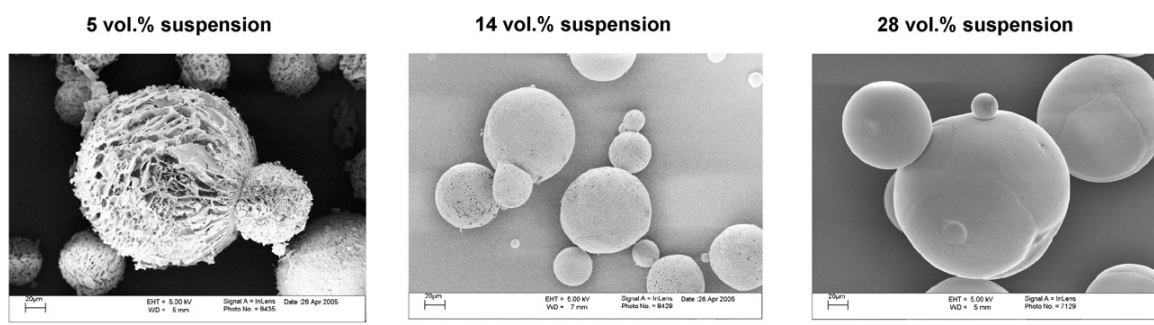


Fig. 2.13 Struttura degli agglomerati prodotti mediante SFD al variare del contenuto in solido delle sospensioni di partenza [33].

Ottimi risultati sono stati ottenuti sempre utilizzando le stesse sospensioni di partenza, ma operando il consolidamento mediante *slip casting*. Si è osservato che in questo

modo è possibile ottenere dei verdi estremamente omogenei, caratterizzati da valori di densità del 54% circa. La tecnica di formatura ad umido presenta alcuni vantaggi rispetto a quelle a secco, a causa della elevata facilità con cui le particelle possono scorrere l'una rispetto all'altra e riassetarsi. Tuttavia, alcune problematiche esistono e sono connesse alla propagazione di fratture nei provini, che si verificano durante l'essiccamento o durante la rimozione dei composti organici, in particolare per quelli ottenuti da sospensioni con più alto contenuto in solido.

Altra possibilità per raggiungere elevate densità in verde è quella di partire direttamente da polveri nanocristalline non agglomerate. Per fare ciò diverse sono le possibilità per ottenere una "de agglomerazione" delle polveri di partenza. Un esempio è riportato da [34] in cui viene evidenziata la differenza nei valori di densità in verde di polveri di allumina non trattate e polveri macinate in un mulino planetario per 10 min (fig 2.14), per eliminare gli agglomerati. È evidente che le polveri di allumina macinate (fig. 2.15, immagine di destra) sono significativamente meno agglomerate e di conseguenza tendono ad impacchettarsi meglio, durante le operazioni di pressatura a freddo, portando al raggiungimento di valori di densità in verde più elevati.

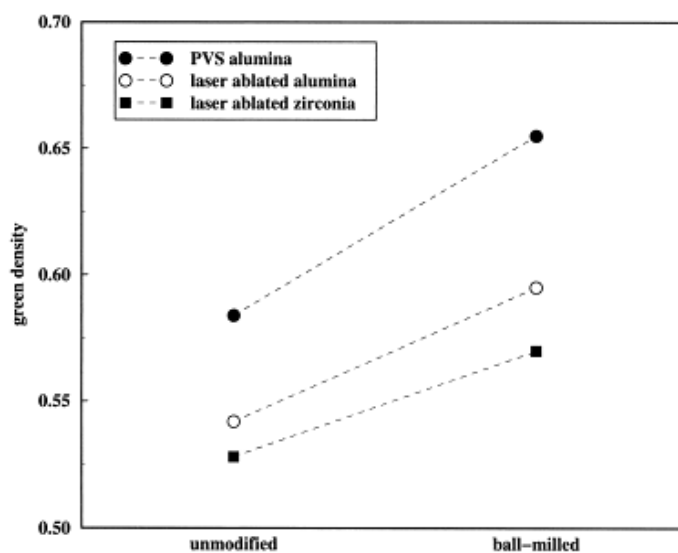


Fig. 2.14 Densità in verde di polveri di allumina tal quali e macinate dopo pressatura uni assiale a freddo [34].

Il processo di de-agglomerazione può essere anche eseguito ad umido, come per alcune polveri di zirconia stabilizzata con ittria preparate mediante sintesi idrotermale e successivamente trattate con un ultrasonicatore, dopo essere state disperse in etanolo assoluto [35]. La tecnica si è mostrata particolarmente efficace ed

ha consentito di ottenere polveri scarsamente agglomerate, poi consolidate e sinterizzate fino a raggiungere densità superiori al 99%.

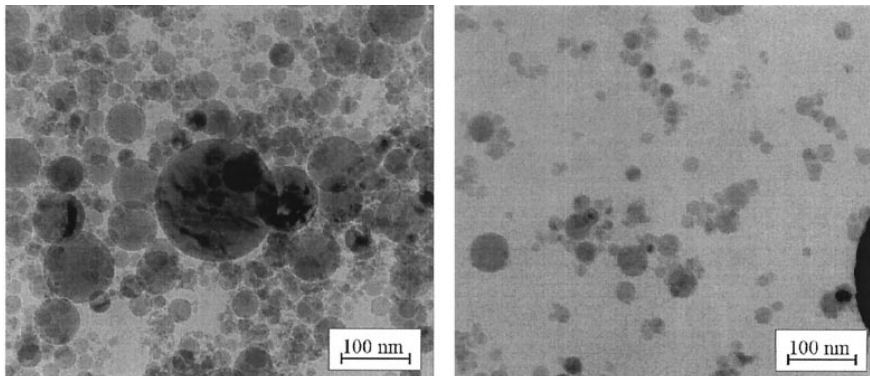


Fig. 2.15 Micrografie TEM delle polveri di allumina prima (a sinistra) e dopo macinazione (a destra) [34].

2.6 Tecniche di sinterizzazione di nanopolveri ceramiche

La sinterizzazione di materiali nano cristallini, nota come “nanosinterizzazione” (*nanosintering*) presenta, come per la fase di consolidamento, delle sfide alternative rispetto alla sinterizzazione delle polveri convenzionali. La presenza di agglomerati, la elevata reattività e la facile contaminazione delle nanopolveri, costituiscono, infatti, dei punti problematici ancora da risolvere.

Il problema più importante è rappresentato, anche in questa fase, dalla presenza di porosità, che non vengono eliminate durante il consolidamento e devono essere necessariamente eliminate durante la fase di cottura, se si vogliono ottenere prodotti finali con buone caratteristiche. Tendenzialmente, più grandi sono gli agglomerati, maggiori sono le porosità tra questi ultimi e maggiore è la temperatura di sinterizzazione necessaria a chiudere le porosità e a garantire la totale densificazione, il che è in contrasto con la cinetica di densificazione delle polveri nanocristalline.

Come già anticipato nel capitolo 1, infatti, la cinetica di densificazione dei nanomateriali è significativamente incrementata rispetto ai materiali convenzionali. Ciò si traduce nel fatto che le polveri nanometriche tendono a sinterizzare a temperature nettamente inferiori rispetto a quelle convenzionali, necessitando anche di tempi più ridotti di trattamento. La cinetica di densificazione è in relazione con la dimensione delle particelle, secondo l'equazione (2.4)[36]:

$$d\rho/dt = \gamma_s / d^3 kT [(F_b(\rho)D_b\delta_b / d)] + F_v(\rho)D_v \quad (2.4)$$

in cui γ_s è l'energia superficiale, d la dimensione di grano, $D_b\delta_b$ il prodotto tra lo spessore del bordo di grano e la diffusività del bordo di grano, D_v la diffusività di bulk e F_b e F_v sono funzioni della densità ρ . Da tale espressione si ricava che, diminuendo la dimensione dei grani di tre ordini di grandezza (dai micron ai nanometri), la velocità di densificazione aumenta di 12 ordini di grandezza. Come esempio di questo particolare comportamento, in fig.2.16 è riportato un diagramma in cui vengono confrontate le curve di densificazione di una zirconia micrometrica rispetto ad una nanometrica, si osserva una riduzione significativa della temperatura di inizio densificazione (T_{onset}) per la zirconia nanometrica rispetto a quella micrometrica.

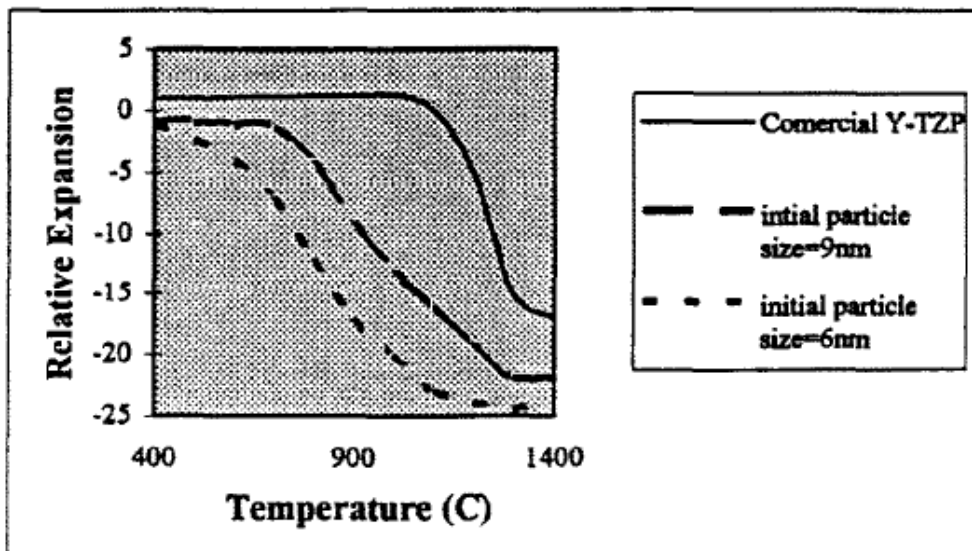


Fig. 2.16 Confronto tra le temperature di inizio sinterizzazione in una zirconia convenzionale e in polveri di zirconia nanometriche [37].

La potenziale applicazione di più basse temperature di sinterizzazione comporta alcuni vantaggi, tra cui:

- il mancato sviluppo di trasformazioni di fase indesiderate;
- la possibilità di non utilizzare additivi per favorire la densificazione;
- l'opportunità di combinare materiali caratterizzati da differenti temperature di fusione, come metalli e ceramici.
- un ridotto dispendio di energia.

Basse temperature di sinterizzazione, tuttavia, possono essere utilizzate soltanto in quei casi in cui il materiale in verde è caratterizzato da densità elevate, mentre nella realtà si ricorre spesso a temperature più elevate per ottenere una buona densificazione.

L'utilizzo di temperature elevate e tempi di sinterizzazione lunghi, può comportare l'accrescimento dei grani nella microstruttura. Per evitare che ciò accada preservando le proprietà della nanostruttura, esistono alcuni metodi che permettono di operare un controllo sulla microstruttura, tra cui:

- la dispersione nel materiale di partenza di particelle di seconda fase che mediante processi di *pinning* limitano l'accrescimento;
- una sinterizzazione estremamente rapida, che però richiede verdi estremamente omogenei e densi;
- l'uso di tecniche che prevedano contemporaneamente alle alte temperature anche l'intervento di elevate pressioni, come sinterizzazione a plasma pulsato (*Spark Plasma Sintering, SPS*) o la sinterizzazione per forgiatura (*Sinter Forging*);
- l'uso della sinterizzazione a due stadi, conosciuta come *Two Step Sintering*.

Tra i metodi elencati l'uso della sinterizzazione a plasma pulsato e della sinterizzazione in due stadi hanno condotto a risultati interessanti.

Nella sinterizzazione a plasma pulsato, il cui funzionamento è simile a quello della pressatura a caldo (HP), il trattamento termico non viene effettuato mediante una fonte esterna di calore, ma mediante il passaggio di una corrente pulsata diretta. L'impianto consiste di una parte meccanica che serve per l'applicazione della pressione necessaria al consolidamento e di una parte elettrica che consente il passaggio della corrente. Le polveri vengono collocate all'interno di un crogiuolo costituito da materiale conduttore, che consente alla corrente pulsata di raggiungere il campione. Quando si verifica una scarica elettrica nel punto di contatto tra le particelle vengono raggiunte elevate temperature (dell'ordine di migliaia di gradi centigradi) che causano la fusione della superficie delle particelle e la formazione di colli nell'area di contatto tra le particelle. In questo processo la densificazione avviene molto velocemente non consentendo così un accrescimento eccessivo dei grani durante il trattamento come osservato in [38] per nanopolveri di $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , and SrTiO_3 .

La sinterizzazione a due stadi fu introdotta da [39], ma divenne largamente nota a seguito del lavoro di Chen *et al.* [40], fig. 2.17, che riguardava la sinterizzazione di ceramici a base di Y_2O_3 . In questo lavoro, dei provini verdi venivano prima sinterizzati

ad una temperatura T_1 variabile tra 1250 e 1310°C, per un tempo estremamente ridotto e successivamente raffreddati molto rapidamente ad una temperatura inferiore T_2 (1150°C). Alla temperatura T_2 i campioni venivano poi mantenuti fino a che non veniva raggiunta la completa densificazione, il che avveniva in un tempo tipico di 20 ore. I dati ottenuti mostravano che durante lo stadio in cui il campione veniva mantenuto alla temperatura T_2 non veniva registrata alcuna crescita dei grani.

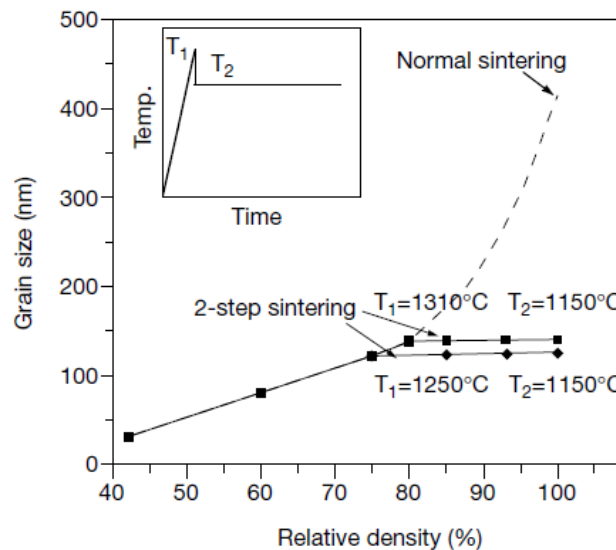


Fig. 2.17 Dimensione dei grani di Y_2O_3 durante la sinterizzazione a due stadi. La dimensione dei grani rimane costante durante il secondo stadio, nonostante l'aumento di densità [40].

Si pensa che questa mancanza di accrescimento (una sorta di microstruttura congelata) sia riconducibile al fatto che i bordi di grano subiscono una sorta di effetto di “pinning” da parte dei punti tripli, che possiedono più alte energie di attivazione di migrazione, rispetto ai bordi di grano stessi [33].

Un'altra promettente tecnica per riuscire ad evitare l'accrescimento dei grani in un materiale nanostrutturato consiste nel condurre la sinterizzazione mediante l'uso di un dispositivo a microonde, il che si traduce nella possibilità di esporre il campione a temperature più basse e per tempi minori. In questo paragrafo verranno brevemente riportati i risultati ottenuti in alcuni lavori e il principio di funzionamento, che saranno poi approfonditi nel capitolo successivo.

L'uso delle microonde nella fase di sinterizzazione dei materiali ceramici rappresenta una tecnica all'avanguardia ancora poco utilizzata, sebbene conosciuta già a partire dagli anni 80, ma in via di sviluppo. Le differenze principali rispetto ad una sintesi convenzionale vengono di seguito discusse.

In un trattamento termico convenzionale, le temperature necessarie alla densificazione delle polveri, vengono raggiunte esponendo il campione ad una sorgente di calore convenzionale (elettrica o a gas) che trasmette, per conduzione, il calore al campione.

In una sinterizzazione a microonde, invece, l'energia associata alla radiazione elettromagnetica delle microonde viene convertita in calore, a causa dello sviluppo di fenomeni di conduzione ionica e polarizzazione elettrica in alcune tipologie di materiali, tra cui appunto numerosi materiali ceramici. Lo sviluppo del calore che si attiva a partire dall'interno del materiale è immediato e va ad interessare principalmente il volume del campione e non l'ambiente esterno. Dunque il riscaldamento interessa immediatamente il campione ed è simultaneo con l'accensione e lo spegnimento della sorgente di produzione delle microonde, necessitando così di tempi nettamente minori per raggiungere le temperature desiderate.

Uno degli svantaggi di questa tecnica è tuttavia rappresentato dal fatto che la superficie del campione rimane più fredda rispetto al suo interno, poiché è a contatto con l'ambiente esterno (che rimane freddo).

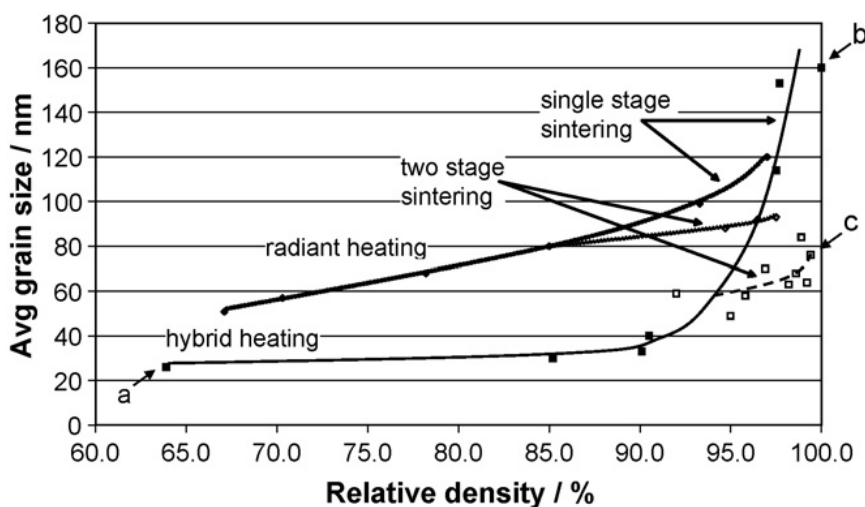


Fig. 2.18 Effetto della sinterizzazione ad uno e a due stadi sulle densità di ceramici a base di zirconia utilizzando una sinterizzazione convenzionale e ibrida (calore radiante + microonde) [41].

Questo fenomeno può causare differenze di comportamento tra parte interna ed esterna del materiale, che possono però essere facilmente evitate esponendo il campione oltre che alle microonde, anche al calore radiante. Si parla in questo caso di “sinterizzazione ibrida”. Le potenzialità di questa tecnica connesse all'utilizzo della sinterizzazione a due stadi sono state sfruttate da Binner *et al.* [41], fig. 2.18 che mediante l'uso dell'effetto

combinato delle due tecniche ha ottenuto provini di zirconia con densità superiore al 99% e dimensione dei grani di circa 65 nm.

Bibliografia

- [1] K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, *Strategies for control of ceramic powder synthesis by gas-toparticle conversion*. Powder Technology 82, 79-91, 1995.
- [2] I. Kimura, N. Flotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa, *Particulate characteristics and deposition features of fine AlN powder synthesized by vapour-phase reaction*. J.Mater. Sci., 24, 4076-4079, 1989.
- [3] M. Visca and E. Matijevic, *Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols. I. Spherical particles of titanium dioxide*. J. Colloid Interface Sci., 68, 308, 1979.
- [4] T.J. Gardner and G.L. Messing, *Preparation of MgO-powder by evaporative decomposition of solutions*. Am. Ceram. Bull., 63, 1498, 1984.
- [5] H. Hahn, *Gas phase synthesis of nanocrystalline materials*, Nanostructured Materials, 9, 3-12, 1997.
- [6] B.H. Kear, P.R. Strutt, *Chemical processing and applications for nanostructured materials*. Nanostructured materials, 6, 227-236, 1995.
- [7] B. K. Kim and C. J. Choi, *Fabrication of nanostructured powders by chemical processes*, Scripta Materialia, 44(8-9), 2161-2164, 2001.
- [8] R. Strobel, A. Baiker, S. E. Pratsinis, *Aerosol flame synthesis of catalysts*, Advanced Powder Technol., 17(5), 457–480, 2006.
- [9] S. Sahni, S. B. Reddy, B.S. Murty, *Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route*. Materials Science and Engineering A, 452–453, 758–762, 2007.
- [10] M. Shojaie-Bahaabad, E. Taheri-Nassaj, *Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method*. Materials Letters 62, 3364–3366, 2008.
- [11] N. Lecerf, S. Mathur, H. Shen, M. Veith, S. Hüfner, *Chemical vapour and sol-gel synthesis of nanocomposite and ceramics using metal organic precursor*. Scripta mater. 44, 2157–2160, 2001.
- [12] N.N Ghosh and P. Pramanik, *Synthesis of nano-sized ceramic powders using precipitated silica in aqueous sol-gel method*, Nanostructured materials, 8 (8), 1041-1045, 1997.

- [13] M. Cernea, O. Monnereau, P. Llewellyn, L. Tortet and C. Galassi, *Sol-gel synthesis and characterization of Ce doped-BaTiO₃*, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 3241-3246, 2006.
- [14] D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak and N. Mitra, *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder*, Ceram. Int., 33, 1275-1282, 2007.
- [15] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Processing Academic Press, San Diego, 1990.
- [16] D. Vorkapic, T. Matsoukas, *Effect of temperature and Alcohols in the Preparation of titania nanoparticles from Alkoxides*, J. Am. Ceram. Soc., 81, 2815-2820, 1998.
- [17] H.-I. Chen, H.-Y. Chang, *Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242 (2004) 61–69.
- [18] M.P. Pechini, U.S. Patent 3,330,697, 1967.
- [19] X. Feng, M. Z. Hu, *Ceramic Nanoparticle Synthesis*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. H.S. Nalwa, 1, 687-726.
- [20] C. Kaya, J.Y. He, X. Gu, E.G. Butler, *Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications*. Microporous and Mesoporous Materials 54, 37–49, 2002.
- [21] S. Somiya, R. Roy, *Hydrothermal synthesis of fine oxide powders*. Bull. Mater. Sci., 23(6), 453–460, 2000.
- [22] W.J. Dawson, *Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders*. Am. Ceram. Soc. Bull., 67, 1673, 1988.
- [23] L.C. Da Monte, L.A. Mendoza Zélis, B. Mari Soucase and M.A. Hernández Fenollosa, *Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling*, Powder Technology, 148, 15-19, 2004.
- [24] E.J. Gonzalez, G. White and L. Wei, *Effects of microstructural evolution on the thermal conductivity of α -Al₂O₃ prepared from nano-size γ -Al₂O₃ powder*, J. Mater. Res., 15, 744-750 2000.
- [25] T. Tsuzuki; P.G. McCormick, *Synthesis of metaloxide nanoparticles by mechanochemical processing*. Mater. Sci. Forum, 343–346, 383–388, 2000.
- [26] M.J. Mayo, *Grain Growth and the Processing of Nanocrystalline Ceramics*. Mater. Sci. Forum 204 206, 389, 1996.

- [27] A. Mukhopadhyay, B. Basu, *Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites*. International Materials Reviews, 52(5), 257-288, 2007.
- [28] R. Vaben and D. Stöver: *Processing and properties of nanophase ceramics*. Journal Materials Processing Technology J. Mater. Process. Technol., 92–93, 77–84, 1999.
- [29] C.C. Koch, *Nanostructured Materials. Processing, Properties and Applications*. William Andrews, Norwich, NY, 2002.
- [30] M.R. Gallas, A.R. Rosa, T.H. Costa, J.A.H. da Jornada, *High pressure compaction of nanosize ceramic powders*. J. Mater. Res., 12, 764-768, 1997.
- [31] W. Wagner, R. S. Averbach, H. Hahn, W. Petry and A. Wiedenmann, *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂—A study combining small angle neutron scattering and nitrogen absorption—BET*. J. Mater. Res., 6, 2193–2198, 1991.
- [32] M.H. Bocanegra-Bernala, C. Domínguez-Riosa, A. Garcia-Reyesb, A. Aguilar-Elguezabala, J. Echeberriac and A. Nevarez-Rascond, *Hot isostatic pressing (HIP) of α -Al₂O₃ submicron ceramics pressureless sintered at different temperatures: Improvement in mechanical properties for use in total hip arthroplasty (THA)*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 27(5), 900-906, 2009.
- [33] J. Binner, B. Vaidhyanathan, *Processing of bulk nanostructured ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 28(7), 1329-1339, 2008.
- [34] H. Ferkel, R. J. Hellmig, *Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour*. Nanostructured Materials, 11(5), 617-622, 1999.
- [35] O. Vasykiv, Y. Sakka, *Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nanopowder*. J. Am. Ceram. Soc., 84 (11), 2489-94, 2001.
- [36] R. S. Averbach, H.J. Hofler, R. Tao, *Processing of nanograined materials*. Materials Science and Engineering A, 166, 169-177, 1993.
- [37] J.R. Groza and R.J. Jhwding, *Nanoparticulate materials densification*. Nanostructured Materials, 7(7), 749-768.1996.
- [38] M. Nygren, *SPS Processing of Nano-Structured Ceramics*. Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium, 2007

- [39] F. J. T. Lin, L. C. De Jonghe, M. N. Rahaman, Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(9), 2269–2279, 1997.
- [40] I. Chen, X.-H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*. *Nature*, 404, 168–171, 2000.
- [41] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz, B. Vaidhyanathan, *Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering*. *Journal of the European Ceramic Society* 28, 973–977, 2008.

CAPITOLO 3. L'USO DELLE MICROONDE NELLE FASI DI SINTESI E PROCESSAMENTO DI NANOPOLVERI CERAMICHE

3.1 Le microonde

Le microonde sono onde elettromagnetiche non ionizzanti, le cui frequenze sono comprese tra 0.3 GHz ($\lambda=1$ m) e 300 GHz ($\lambda=1$ mm). Esse si collocano, nello spettro elettromagnetico (fig. 3.1), tra le onde radio e gli infrarossi e vengono schematicamente suddivise in tre bande:

- UHF (*ultra high frequency*) tra 300 MHz e 3 GHz;
- SHF (*super high frequency*) tra 3 GHz e 30 GHz;
- EHF (*extremely high frequency*) tra 30 GHz e 300 GHz.

Ampia parte dello spettro di frequenze delle microonde è impiegata nel settore delle comunicazioni, uno degli esempi più importanti è forse quello del loro utilizzo nei radar (già a partire dalla seconda guerra mondiale). Altre applicazioni riguardano la telefonia cellulare, le comunicazioni via satellite e il riscaldamento.

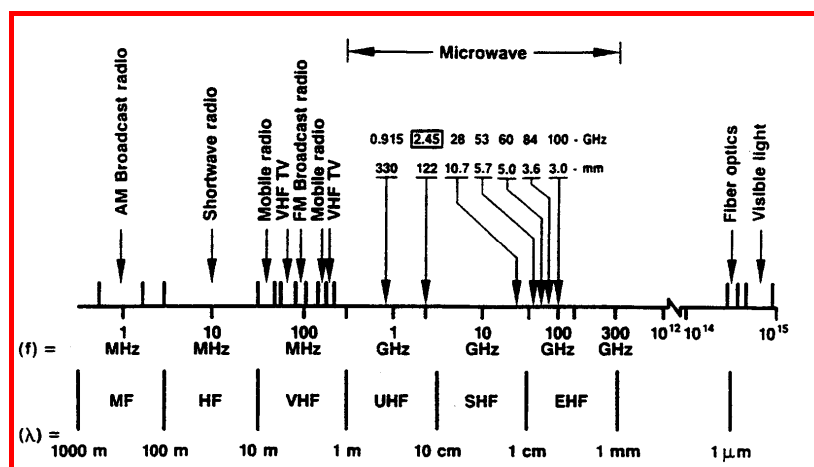


Fig. 3.1 Spettro elettromagnetico

Per quanto riguarda i dispositivi destinati al riscaldamento, per scopi scientifici, industriali e medicali, la Commissione Federale Americana per le Comunicazioni (*Federal Communications Commission, FCC*) ha riservato due specifiche frequenze, corrispondenti a 0.915 GHz e 2.45 GHz. Recentemente, però, alcuni forni a microonde che operano a frequenze comprese tra 0.9 a 18 GHz sono stati sviluppati per il processamento dei materiali [1].

Le microonde possono essere utilizzate in vari tipi di processi come, ad esempio, nella sintesi dei materiali (sintesi idrotermale, pirolisi, combustione, decomposizione), nella rimozione di fasi (essiccamento, volatilizzazione dei solventi, eliminazione dei leganti), nel consolidamento e nella cottura (sinterizzazione, fusione, vulcanizzazione), nel trattamento dei prodotti finiti (ricottura, modificazione della superficie) e nella digestione per le analisi chimiche.

L'uso delle microonde, nelle fasi di sintesi e sinterizzazione dei materiali ceramici, è un'applicazione relativamente recente, la ricerca in questo settore ha, infatti, avuto grande impulso a partire soprattutto dagli anni '80. Tuttavia la possibilità del processamento dei materiali ceramici con le microonde, è stata studiata, seppure in maniera limitata, da Tinga *et al.* [2], Levinson [3] e Bennet *et al.* [4]. già negli anni '60. Nel 1975 poi, Sutton [5] fornì un contributo interessante, quando, studiando l'essiccamento di verdi di allumina con le microonde, osservò che oltre a rimuovere l'acqua, le microonde avevano la capacità di sinterizzare i ceramici. Utilizzando un forno a microonde industriale, dotato di materiali non assorbenti le microonde, fu raggiunta nel materiale una temperatura di 1400°C.

Il significato di questo studio fu importante, giacché dimostrò che i prodotti ceramici potevano, effettivamente, non solo essere essiccati, ma soprattutto sinterizzati, usando le microonde. Inoltre Sutton [5] osservò che tale processo comportava dei vantaggi rispetto ad una cottura convenzionale, poiché si dimostrava più veloce e più efficace.

Numerosi lavori scientifici hanno poi, nel tempo, confermato tali intuizioni ed è stato provato che, per alcuni materiali ceramici, il riscaldamento con le microonde mostra degli effettivi vantaggi rispetto al riscaldamento convenzionale, sia nella fase di sintesi, che di sinterizzazione dei prodotti. Tali vantaggi possono essere così riassunti:

- più basse temperature di sintesi e sinterizzazione;
- ridotti tempi di trattamento;
- minore dispendio di energia e costi;
- cottura volumetrica dei campioni, dunque cottura più efficace;

- diminuzione dell'accrescimento dei grani durante il trattamento termico (microstruttura più fine e conseguente incremento delle proprietà meccaniche);
- cottura selettiva delle fasi;
- possibilità di ottenere nuovi materiali.

Benefits

Cost savings (time and energy, reduced floor space)
Rapid heating of thermal insulators (most ceramics and polymers)
Precise and controlled heating (instantaneous odoff heating)
Selective heating
Volumetric and uniform heating (due to deep energy penetration)
Short processing times
Improved quality and properties
Synthesis of new materials
Processing not possible with conventional means
Reduction of hazardous emissions
Increased product yields
Environmentally friendly (clean and quiet)
Self-limiting heating in some materials
Power supply can be remote
Clean power and process conditions

Challenges

Heating low-loss poorly absorbing materials
Controlling accelerated heating (thermal runaway)
Exploiting inverted temperature profiles
Eliminating arcing and controlling plasmas
Efficient transfer of microwave energy to workpiece
Compatibility of the microwave process with the rest of the process line
Reluctance to abandon proven technologies
Timing
Economics

Needs

Availability of affordable equipment and supporting technologies
Kiln furniture, thermal insulation, and other processing support hardware
Development of compositions and processes tailored specifically for microwave processing
Better fundamental understanding and modeling of microwave/material interactions
Better process controls, electronic tuning and automation (smart processing)
Better communication among equipment manufacturers, technology developers, researchers and commercial users
More emphasis on microwave processing of magnetic materials

Tab. 3.1 Benefici, sfide e bisogni della tecnologia a microonde [6]

È da sottolineare il fatto che tali vantaggi (ed in particolare la possibilità di poter utilizzare temperature più basse e minori tempi di trattamento termico) diventano particolarmente importanti per i nanomateriali, poiché consentono di preservare la nanostruttura. In tab. 3.1 è riportato l'elenco proposto da Clark & Sutton [6] in cui, oltre ai benefici connessi con l'impiego delle microonde, vengono illustrati anche le sfide e i bisogni che devono ancora soddisfatti in questo settore.

Tra questi, particolarmente importante, è la possibilità, ad esempio, di utilizzare frequenze differenti da quelle attualmente impiegate per il riscaldamento, che consentirebbero la cottura di quei materiali che alla frequenza 2.45 GHz sono dei cattivi assorbitori.

3.2 Fondamenti del riscaldamento con le microonde

Rispetto alla modalità con cui interagiscono con le microonde, i materiali possono essere suddivisi in quattro categorie fondamentali (fig. 3.2):

- materiali trasparenti;
- materiali riflettenti;
- materiali assorbenti;
- materiali assorbenti misti.

La prima categoria comprende i materiali che non assorbono le microonde e sono ad esse trasparenti, tali materiali (come ad esempio il teflon ed alcuni tipi di vetri) non sono suscettibili a riscaldamento, quando esposti alla radiazione, e per questo motivo vengono spesso impiegati come contenitori nei quali porre i materiali da riscaldare (nel caso ad esempio dei cibi) o trattare con le microonde.

La seconda categoria comprende alcuni tipi di materiali, come i metalli che invece riflettono totalmente la radiazione e non sono in grado di assorbirla e dunque di riscaldarsi, essi vengono ad esempio utilizzati come guide d'onda (es. ottone) nei forni a microonde. La terza categoria comprende invece quei materiali che sono in grado di assorbire l'energia associata alle microonde e di trasformarla in calore. In questa categoria rientrano diversi tipi di materiali ceramici. Nella quarta categoria rientrano, infine, quei materiali che hanno un comportamento misto, come alcuni tipi di compositi, in cui una fase è in grado di assorbire le microonde, mentre l'altra no. Ciò consente, ad

esempio, di ottenere un riscaldamento selettivo, che non è invece possibile in un riscaldamento convenzionale e di combinare, ad esempio, materiali che hanno differenti punti di fusione, come ceramici e metalli.

Delle due componenti della radiazione elettromagnetica, ovvero quella elettrica e quella magnetica, è la prima a causare il riscaldamento di un materiale a causa del verificarsi di due principali fenomeni:

- polarizzazione dielettrica;
- conduzione ionica.

Nel primo caso, il riscaldamento dielettrico deriva dalla capacità di un campo elettrico di polarizzare le cariche in un materiale, e nella inability di questa polarizzazione di seguire esattamente le rapide inversioni del campo.

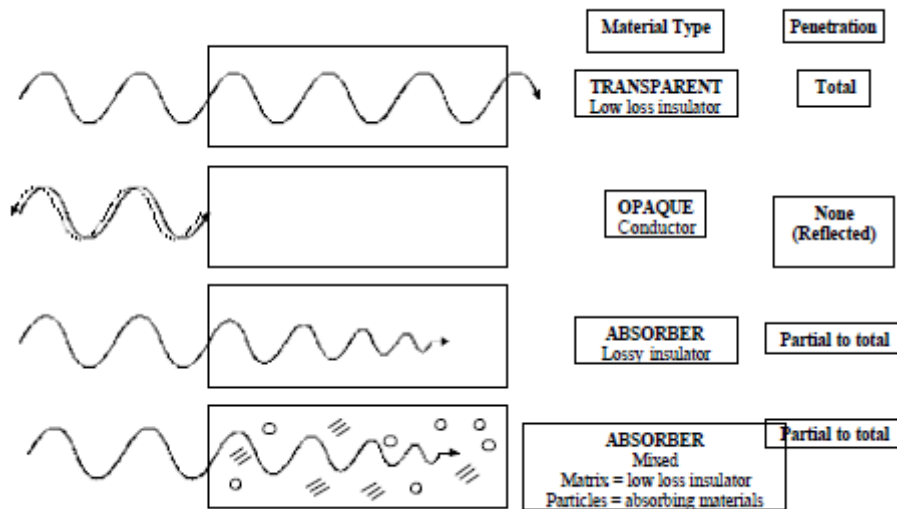


Fig. 3.2 interazione delle microonde con vari tipi di materiali []

La polarizzazione totale in un materiale è costituita dalla somma di differenti contributi, secondo l'equazione (3.1) [7]:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (3.1)$$

dove α_e è la *polarizzazione elettronica* (fig. 3.3a) che consiste nello spostamento della nube elettronica rispetto al nucleo di ogni singolo atomo, per via della presenza di un

campo elettrico esterno (il nucleo positivo subisce una forza elettrica proporzionale al micro campo elettrico all'interno del materiale chiamato campo locale, creando così un momento di dipolo non nullo); α_a è la *polarizzazione atomica* (fig 3.3b), dovuta allo spostamento relativo di ioni adiacenti di segno opposto, sotto l'effetto di un campo elettrico resa possibile dalla elasticità dei legami chimici; α_d è la *polarizzazione dipolare* (fig. 3.4), che si verifica nei materiali costituiti da molecole dipolari, in cui i dipoli modificano la loro orientazione, cercando di allinearsi con il campo elettrico applicato, e α_i è la *polarizzazione interfacciale* (nota anche come polarizzazione di Maxwell-Wagner), risultante dall'accumulo di cariche elettriche libere (ioni e/o elettroni) che vanno a localizzarsi in prossimità di interfacce di discontinuità interne al mezzo stesso. Quando tale effetto è consistente, il materiale può degenerare in un conduttore ionico o in un elettrolita solido.

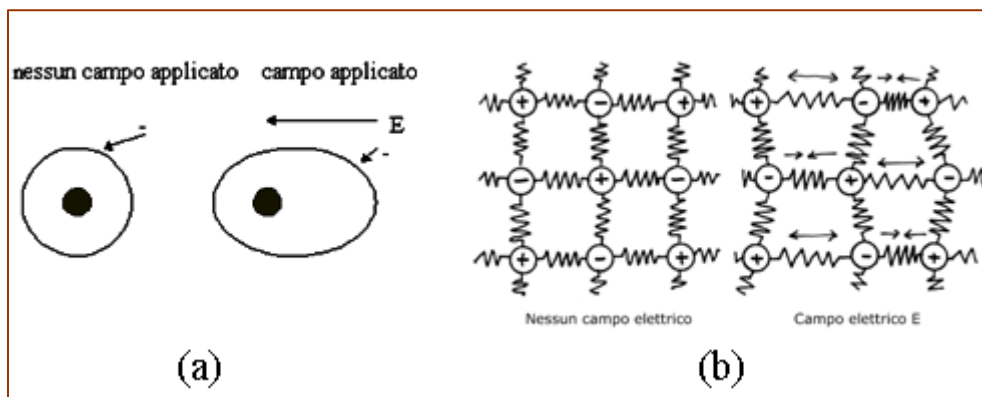


Fig. 3.3 Schematizzazione della polarizzazione elettronica (a) e della polarizzazione atomica (b).

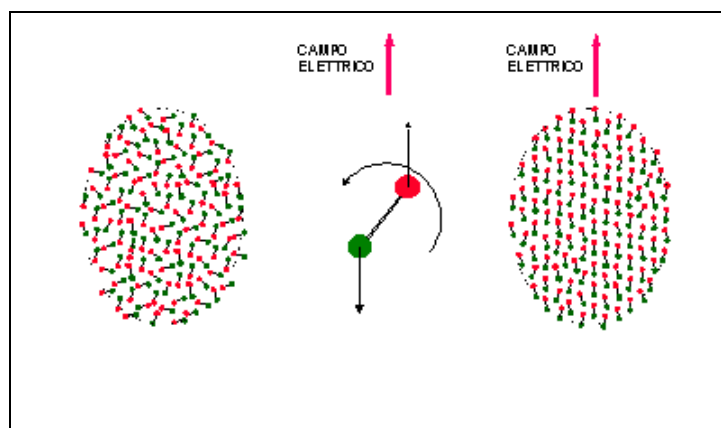


Fig. 3.4 Schematizzazione della polarizzazione dipolare.

Tra i vari contributi elencati, quello dovuto alla polarizzazione dipolare è sicuramente quello che maggiormente contribuisce al riscaldamento dielettrico.

Quando esposti alla radiazione delle microonde, i dipoli cercando di allinearsi secondo l'orientamento del campo elettrico applicato, che varia continuamente. Il calore che viene sviluppato, è dovuto ai fenomeni di attrito, che si verificano tra i dipoli in questo continuo movimento, e alla perdita dielettrica. L'entità del calore sviluppato è direttamente correlata con la capacità dei dipoli di allinearsi col campo. Quando i dipoli non hanno tempo a sufficienza per allinearsi in fase col campo, perché le sue oscillazioni sono troppo repentine (alte frequenze) o quando le frequenze sono troppo basse, non si verifica alcun riscaldamento. La frequenza pari a 2.45 GHz, comunemente utilizzata nelle applicazioni commerciali, cade proprio all'interno di questi due estremi e consente ai dipoli di allinearsi con il campo, ma di non seguire esattamente le variazioni dell'oscillamento. Più precisamente, quando i dipoli cercano di allinearsi con il campo, questo è già cambiato e si genera una differenza di fase tra l'orientamento dei dipoli e quello del campo. Questa differenza di fase, fa sì che l'energia sia dissipata dai dipoli sottoforma di collisioni e attrito.

Il secondo principale meccanismo che è alla base del riscaldamento a microonde è la conduzione ionica (fig. 3.5). Esso si verifica quando le particelle cariche, libere di movimento in un materiale, oscillano avanti e indietro sotto l'influenza di un campo elettromagnetico. In questo movimento esse collidono con le molecole o gli atomi vicini generando così calore. Gli effetti dovuti alla conduzione ionica, diventano importanti soprattutto nei liquidi ionici sottoposti alla forza di un campo elettrico. Nei liquidi, infatti, la mobilità delle molecole è maggiore e pertanto il fenomeno diventa significativo. La conduzione ionica diminuisce con l'incremento della frequenza, poiché con l'aumento di quest'ultima, diminuisce il tempo di movimento delle cariche nella direzione del campo elettrico applicato.

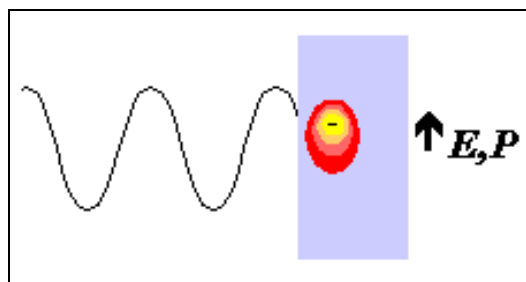


Fig. 3.5 Schematizzazione del fenomeno di conduzione ionica

La capacità di un materiale di riscaldarsi, quando esposto alle microonde è dovuta, come già specificato, principalmente al fenomeno della polarizzazione e dipende, dunque, in primo luogo dalle proprietà dielettriche di un materiale.

Si definisce *fattore di dissipazione*, il rapporto tra la costante dielettrica e la perdita dielettrica secondo l'eq. 3.2:

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (3.2)$$

dove ε'' rappresenta la perdita dielettrica, che è una misura dell'efficienza di conversione dell'energia elettromagnetica in energia termica, e ε' è la costante dielettrica o permittività relativa dell'ambiente [8], che rappresenta la capacità di un materiale dielettrico di conservare l'energia potenziale sotto l'influsso di un campo elettrico. La perdita dielettrica rappresenta in sostanza la quantità di energia che può essere dissipata sottoforma di calore. Per questo motivo un materiale con un'elevata perdita dielettrica è un materiale che viene efficacemente riscaldato con le microonde e questa grandezza viene generalmente considerata come una misura della capacità di un materiali di interagire con le microonde.

La densità della potenza dissipata è data dall'espressione 3.3 [9]:

$$W_{diss} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \frac{E_2}{4} \quad [\text{W/m}^3] \quad (3.3)$$

Dove f è la frequenza in Hz, $\varepsilon_0 = 8.86 \cdot 10^{-12}$ F/m è la costante dielettrica del vuoto ed E è il valore di picco del campo elettrico espresso in V/m.

Come l'energia viene assorbita dal materiale, il campo elettrico decresce in funzione della distanza dalla superficie del materiale. La profondità di penetrazione è definita come la distanza dalla superficie del campione dove la potenza assorbita è pari a 1/e della potenza assorbita alla superficie [10]. Oltre questa profondità, il riscaldamento volumetrico dovuto alle microonde è trascurabile. La profondità di penetrazione è data dalla seguente espressione:

$$d = \frac{c \varepsilon_0}{2\pi f \varepsilon''} \quad (3.4)$$

Le proprietà dielettriche di un materiale (in tab 2.2 ne sono riportati alcuni esempi) e dunque la capacità o meno di assorbire le microonde e convertirle in calore, dipendono sia dalla frequenza che dalla temperatura. Riguardo la frequenza si può citare come esempio quello dell'acqua pura che, a temperatura ambiente, è un assorbitore su ampia banda e assorbe le

CERAMIC MATERIALS	FREQUENCY (GHz)	TEMP. (°C)	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	DEPTH OF PENETRATION D_p (cm)	CRITICAL TEMP. (T_c)
Alumina ¹	2.45	+25	8.9	0.009	0.00010	1.2	800° C (3.89-3.61GHz) ⁵
Silicon carbide ²	2.45	+200	105	110	1.048	0.28	
Mullite ³	0.001	+25	5.8	0.012	0.002	3674.4	
Fused Quartz ¹	2.45	+25	3.8	0.0001	0.00003	1.9	
Soda Lime Glass ⁴	2.45	+20	6.0	1.20	0.20	1.5	
Pyrex ¹	2.45	+25	4.0	0.005	0.0013	1.8	
Boron Nitride ⁵	8.52	+25	4.37	0.01311	0.00300	0.5	750-800° C (5.17-4.96 GHz) ⁵
Aluminum Nitride ⁶	2.45	+100	9	0.008	0.000889	1.18	
Silicon Nitride ⁵	8.52	+25	5.54	0.01994	0.00360	0.44	
	2.45	+25	0.68	0.015	0.022059	8.13	
Water (Distilled) ⁴	2.45	+25	78.0	12.00	0.1565	0.39	
Lithium Disilicate glass ⁷	2.45	+25	7.5	0.17	0.023	1.30	
Lithium Disilicate glass-ceramics ⁷	2.45	+25	5	0.02	0.004	1.63	
Teflon ¹	2.45	+25	2.1	0.0003	0.00014	2.73	
Natural Rubber ⁴	2.45	+25	2.2	0.01	0.005	2.65	
Polyethylene ⁴	2.45	+20	2.3	0.001	0.0004	2.57	
Beef(cooked) ⁴	2.45	+30	30.5	9.6	0.31	0.62	
Frozen Beef ⁵	2.45	-20	4.4	0.53	0.12	1.74	
Potato(Mashed) ⁴	2.45	+30	72.5	24.0	0.33	0.40	

Tab. 2.2 Proprietà dielettriche, profondità di penetrazione e temperature critica (T_c) di alcuni materiali ceramici e altri materiali di uso comune.

microonde in maniera efficiente in un ampio intervallo di frequenze. In fig. 3.6 è riportata la variazione di ϵ'' e ϵ' in funzione della frequenza per l'acqua a 20°C [11]. Un chiaro picco relativo al massimo della perdita dielettrica si osserva approssimativamente intorno a 20 GHz, nello stesso punto in cui la costante dielettrica si inflette diminuendo con l'aumento della frequenza. La capacità di assorbire le microonde può essere

ulteriormente incrementata dissolvendo nell'acqua dei sali, a causa dei contributi dovuti ai meccanismi di conduzione ionica.

Per quanto riguarda invece la temperatura, molti materiali ceramici non assorbono in maniera efficiente alla frequenza di 2.45 GHz, a temperatura ambiente. Aumentando la temperatura, però, la loro capacità di assorbire le microonde può essere incrementata. Tale metodo permette di trattare materiali a bassa perdita dielettrica con le microonde. Una volta che il materiale viene riscaldato ad una temperatura critica, a temperatura ambiente, T_c , l'assorbimento delle microonde diviene sufficiente, da causare la cottura del materiale in maniera efficace. Questo metodo, detto di *cottura ibrida* (vedi cap.2, par.2.6), oltre al vantaggio di rendere buoni assorbitori di microonde, i materiali che a temperatura ambiente non lo sono, ha anche quello di dar luogo ad una cottura più uniforme del campione, poiché la fonte esterna di calore minimizza la perdita di calore dalla superficie del materiale e non esistono differenze di temperatura tra il materiale e l'ambiente esterno.

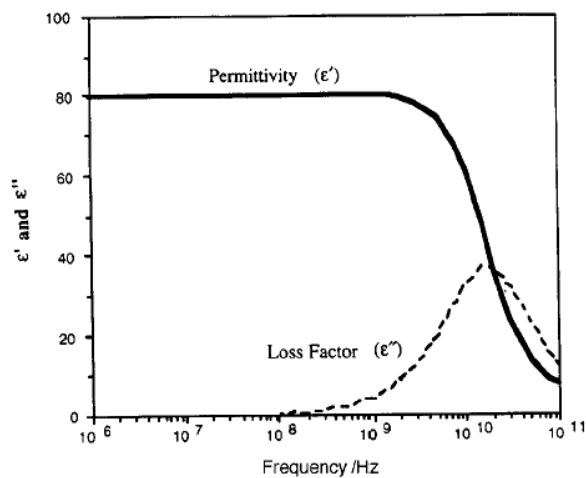


Fig 3.6 La variazione di ϵ'' e ϵ' in relazione alla frequenza, a 20°C per l'acqua pura [11].

3.3 Differenze tra riscaldamento convenzionale e con le microonde

Una delle caratteristiche fondamentali del riscaldamento con le microonde è il profilo di temperatura inverso che si osserva in un materiale esposto alla radiazione elettromagnetica. In contrasto con il riscaldamento convenzionale, i materiali esposti alle microonde, esibiscono più alte temperature nel loro interno e più basse temperature sulla loro superficie (fig. 3.7a). Questa caratteristica dipende dal fatto che il riscaldamento di un materiale con le microonde è di tipo volumetrico e si sviluppa a

partire dall'interno del materiale stesso. Esso è, infatti, causato dai fenomeni di conduzione ionica e polarizzazione elettrica, che si verificano a seguito della interazione con il campo elettromagnetico, ed è pertanto istantaneo con l'accensione e lo spegnimento dello strumento. Il calore, che si sviluppa all'interno del materiale per interazione con la radiazione delle microonde, viene irradiato dalla superficie verso l'ambiente esterno freddo. Questa differenza di temperatura tra l'esterno del campione insieme al fatto che il calore viene irradiato più velocemente rispetto alla quantità di calore che arriva per conduzione alla superficie dall'interno del materiale, fa sì che la superficie risulti essere la parte più fredda.

Con un trattamento termico convenzionale, invece, il materiale viene riscaldato mediante una sorgente di calore esterna (elettrica o a gas), che trasmette per conduzione e convezione il calore, prima alla superficie del materiale, che a sua volta lo trasmette al suo interno. In questo caso, le temperature sono più elevate alla superficie e minori all'interno del materiale (fig. 3.7 b).

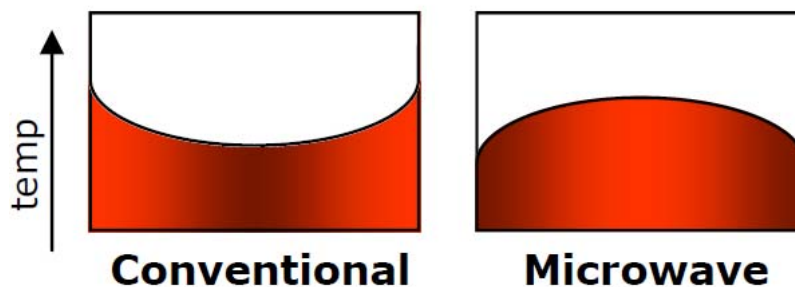


Fig. 3.7 Profili di temperatura in un materiale, nel riscaldamento convenzionale (a) e nel riscaldamento con le microonde (b).

Poiché il riscaldamento è, come anticipato, istantaneo con l'accensione e lo spegnimento del dispositivo a microonde, il tempo necessario affinché si raggiunga la temperatura desiderata è significativamente ridotto. In aggiunta, la velocità di densificazione di un materiale risulta aumentata, poiché uno degli effetti delle microonde è quello di promuovere la cinetica delle reazioni chimiche. È stato dimostrato che la cinetica delle reazioni chimiche può essere incrementata di due o tre ordini di grandezza utilizzando le microonde [7] e che la cottura con le microonde promuove la diffusione degli ioni e dunque la densificazione. Tutto ciò consente il raggiungimento di alte densità a più basse temperature, in tempi ridotti e consente di mantenere una microstruttura estremamente fine, in quanto i tempi di esposizione alle

alte temperature sono limitati e, di conseguenza, è limitato anche l'accrescimento dei grani. In fig. 3.8 è mostrata la variazione nel valore di densità relativa di un'allumina sinterizzata in maniera convenzionale e con le microonde [12]. Si può osservare come i campioni sinterizzati con le microonde esibiscono valori di densità più elevati, in confronto ai loro corrispondenti convenzionali, in particolar modo per temperature inferiori ai 1400°C. Ad esempio, i campioni sinterizzati a 1300°C con le microonde raggiungono una densità relativa del 97,5% con un tempo di trattamento alla massima temperatura di 30 min, mentre i campioni di allumina sinterizzati in modo convenzionale raggiungono la stessa densità alla temperatura di 1400°C e con un tempo di trattamento alla massima temperatura di 2 ore.

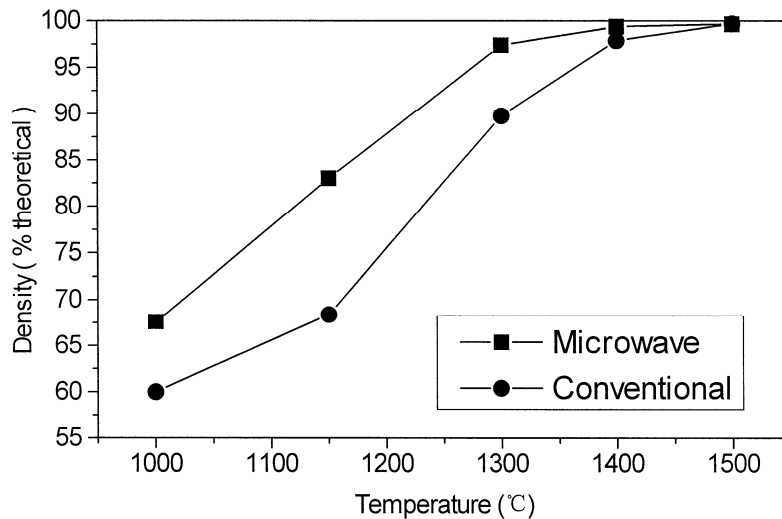


Fig. 3.8 Variazione della densità relativa rispetto alla temperatura nella sinterizzazione convenzionale e in quella con le microonde per una allumina ad elevata purezza [10]

3.4 Sistemi di riscaldamento a microonde

Un sistema per il riscaldamento a microonde consiste schematicamente di un generatore che produce le microonde, di una guida d'onda che le trasporta, di un applicatore (una cavità), in cui il campo elettromagnetico viene applicato al materiale, e di un apparato di controllo.

Sebbene le microonde coprano un ampio intervallo di frequenze, quelle che vengono utilizzate nei dispositivi per il riscaldamento e la cottura riservate dalla FCC ad usi industriali, scientifici e medici (ISM), corrispondono ai valori di 2.45 GHz e 0.915

GHz. Queste frequenze costituiscono un buon compromesso per quanto riguarda l'assorbimento, la profondità di penetrazione e costo dell'attrezzatura, soprattutto per l'industria legata al riscaldamento e alla cottura dei cibi. L'acqua e tutte le sostanze che sono in buona parte da essa composte, come appunto i cibi, si accoppiano bene con le microonde a queste frequenze. Mentre le stesse frequenze non sono ottimali per i processi di sintesi e cottura di alcuni materiali, tra cui diversi polimeri e soprattutto diversi materiali ceramici, caratterizzati da bassi valori di perdita dielettrica, come ad esempio l'allumina (Al_2O_3).

3.4.1 Sorgenti di microonde

I dispositivi comunemente usati per generare onde elettromagnetiche alle frequenze delle microonde sono di svariati tipi e possono essere classificati in funzione della potenza emessa, della frequenza del segnale e del tipo di funzionamento. Le sorgenti di microonde sono in genere costituite da tubi sottovuoto. Alcuni tubi sottovuoto, che vengono comunemente utilizzati per il riscaldamento a microonde includono i magnetrons, i tubi ad onda viaggiante (traveling wave tubes, TWT) e i klystrons.

I magnetron sono i generatori di microonde normalmente impiegati nei forni destinati ad uso domestico o industriale, sono molto efficienti ed affidabili e vengono commercializzati su larga scala. Essi utilizzano strutture risonanti per generare il campo elettromagnetico e pertanto sono i soli in grado di generare un campo elettromagnetico a frequenza fissa [10].

Una delle tipologie di magnetron più conosciute è quello a forma circolare. Esso è costituito da un tubo cavo al cui centro è posto un filamento. La parte esterna del tubo costituisce l'anodo (sulle cui pareti sono ricavate delle cavità risonanti) mentre il filamento costituisce il catodo. Quando il filamento viene riscaldato, per effetto termoionico vengono emessi elettroni. Gli elettroni emessi vengono accelerati verso l'anodo (a causa della differenza di potenziale tra catodo e anodo), assumendo un movimento in direzione radiale. Un magnete esterno genera un campo magnetico, ortogonale a quello elettrico, che agisce sulle cariche. Il campo magnetico, perpendicolare al loro movimento radiale, fa sì che gli elettroni, anziché dirigersi verso l'esterno, assumano un movimento circolare, creando così una nube elettronica a forma di spirale. Quando le cariche si avvicinano alle cavità, generano fenomeni di risonanza. L'energia elettromagnetica viene accoppiata da una delle cavità risonanti

alle linee di trasmissione attraverso una guida d'onda e viene poi convogliata nell'applicatore.

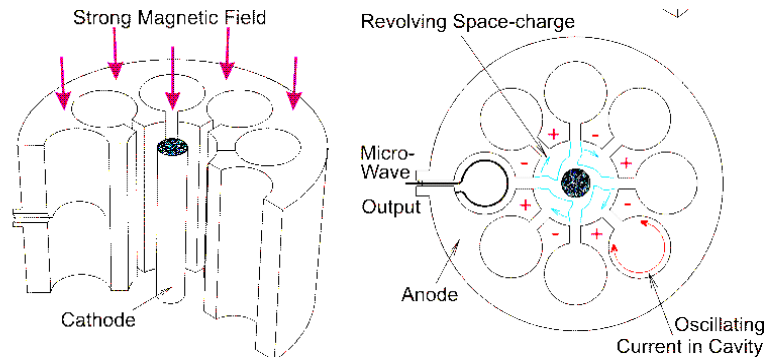


Fig. 3.9 Schematizzazione di un magnetron

Il klystron non è propriamente, come il magnetron, un generatore di microonde, ma, piuttosto, un amplificatore di microonde. Gli elettroni prodotti dal catodo (costituito da un cannone elettronico) sono accelerati da un impulso verso la prima cavità, il “buncher”, che è energizzata dalle microonde a bassa energia (fig. 3.10). All’interno del buncher, l’effetto del campo a microonde è quello di accelerare alcuni elettroni, lasciarne inalterati altri e rallentarne altri ancora (a seconda dell’interazione delle varie cariche con il campo a microonde; le cariche risentono di forze differenti a seconda della posizione in cui vengono a trovarsi).

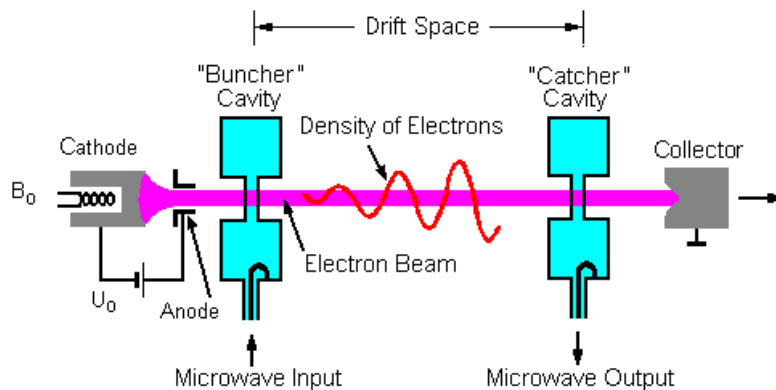


Fig. 3.10 Klystron

Si creano così pacchetti di elettroni (“bunch”), che si spostano attraverso il tubo di passaggio verso la seconda cavità (“catcher”). Qui giunto, ciascun impulso induce sulla parete finale del tubo una carica, il cui effetto è quello di rallentarlo bruscamente; come per ogni carica elettrica accelerata, questo rallentamento provoca l'emissione di radiazione elettromagnetica (microonde).

Il segnale così prodotto, molto più intenso di quello iniziale, viene prelevato da appositi accoppiatori.

I tubi ad onda progressiva (TWT) (fig. 3.11) sono altri dispositivi che, a differenza dei magnetron, dove il tubo è utilizzato sia per generare che amplificare le microonde, vengono utilizzati come amplificatori. Un oscillatore a voltaggio controllato genera il segnale delle microonde che viene poi convogliato nel TWT per l'amplificazione.

I tubi ad onda progressiva sono formati da tre componenti principali: il cannone elettronico, la linea di trasmissione ad elica e da un sistema focalizzatore a campo magnetico che costringe gli elettroni a viaggiare lungo l'elica. Il catodo riscaldato emette una corrente elettronica che è accelerata verso l'anodo e che viene focalizzata attraverso un campo magnetico esterno. La funzione dell'elica è quella di rallentare la velocità di fase delle microonde (la velocità nella direzione assiale dell'elica), fino ad una velocità approssimativamente uguale alla velocità del fascio elettronico. Quando il segnale delle microonde si propaga lungo l'elica, la componente assiale del campo elettromagnetico interagisce con il fascio elettronico [13].

Questo origina un'accelerazione ed una decelerazione degli elettroni all'interno del fascio. Perché avvenga l'amplificazione del segnale la velocità del fascio elettronico deve essere appena più veloce rispetto alla velocità di fase dell'elica. In questo modo, gli elettroni vengono decelerati piuttosto che accelerati, ed il segnale è amplificato poiché l'energia viene trasferita dal fascio elettronico al campo a microonde. Non trattandosi di strutture risonanti è possibile con i TWT amplificare una larga banda di frequenze (ampiezza di banda) all'interno dello stesso tubo.

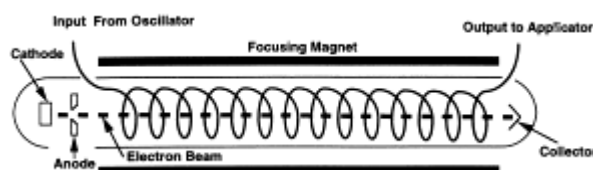


Fig. 3.11 Rappresentazione schematica di un tubo ad onda progressiva [10].

3.4.2 Guide d'onda

Le guide d'onda sono tubi cavi all'interno dei quali si propagano le onde elettromagnetiche. Esse possono avere sezione circolare o rettangolare. Le onde elettromagnetiche vengono immesse nella guida attraverso delle antenne e si propagano dentro le guide d'onda per riflessioni successive lungo le pareti interne fino ad arrivare a destinazione.

La guida d'onda può essere considerata come un mezzo di trasmissione a banda stretta. Esiste, infatti, una frequenza al di sotto della quale non si ha trasmissione, e l'intervallo di frequenze, in cui la propagazione assume caratteristiche non dispersive, è molto ristretto. La propagazione avviene per onde piane normali alla direzione di propagazione, e, per ogni frequenza di lavoro, si innescano diverse configurazioni di campo, dette modi, caratterizzate da diverse modalità di trasmissione.

Ogni modo di propagazione ha una sua frequenza di taglio, al di sotto della quale non si propaga nella guida. La guida d'onda è dunque un mezzo di propagazione a banda stretta, perché può essere utilizzata tra la frequenza di taglio del modo, che si attiva a frequenza più bassa (detto modo dominante), e la frequenza di taglio del modo immediatamente successivo (detto primo modo superiore).

Esistono tre categorie principali di modi di propagazione delle onde elettromagnetiche, che si differenziano in base alla distribuzione dei campi elettrico e magnetico durante la propagazione, che sono:

- T.E. (trasversale elettrico);
- T.M. (trasversale magnetico);
- T.E.M (trasversale elettrico e magnetico).

Le definizioni evidenziano quale dei due campi, elettrico o magnetico, ha componente solo trasversale rispetto alla direzione di propagazione.

Si chiama modo dominante di una guida quel modo che ha la frequenza di taglio più bassa e che, quindi, può esser fatto propagare anche in assenza degli altri.

Le frequenze che possono propagarsi nelle guide devono superare un valore, come già detto, noto come frequenza di taglio inferiore, che si ottiene rapportando la lunghezza d'onda di taglio corrispondente, con il lato maggiore della guida. Per il

modo dominante TE_{10} (fig. 3.12), ad esempio, in cui il campo elettrico ha linee di forza rettilinee, perpendicolari ai lati larghi della guida, la lunghezza d'onda di taglio corrisponde rispettivamente al doppio del lato maggiore della guida, e al lato maggiore stesso.

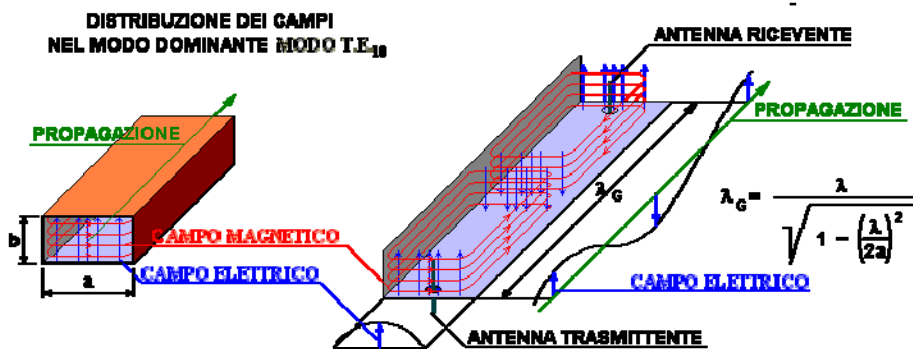


Fig. 3.12 Andamento dei vettori di campo elettrico e magnetico del modo TE_{10} in una guida d'onda rettangolare

3.4.3 Applicatori

L'applicatore è la struttura, o cavità, all'interno della quale le microonde interagiscono con il materiale da trattare. La sua conformazione deve essere tale da garantire che il materiale venga riscaldato in maniera uniforme, efficiente e sicura e che non vi sia dispersione della radiazione elettromagnetica verso l'esterno. Gli applicatori possono operare in condizioni differenti, come, ad esempio, nel vuoto o ad alta pressione, oppure possono coesistere con altri sistemi di riscaldamento come ad esempio quelli destinati alla cottura ibrida.

Gli applicatori sono delle cavità risonanti, in cui le microonde provenienti dalle linee di trasmissione danno luogo ad un regime stazionario. Essi possono essere distinti in due categorie principali:

- applicatori mono-modali;
- applicatori multi-modali.

Il modo è un particolare pattern di distribuzione dell'energia elettromagnetica all'interno di una struttura confinata, causato dalla interazione di due o più onde

viaggianti. Il modo dominante è generalmente l'unico modo che esiste in una guida d'onda ed è il primo a propagarsi.

Negli applicatori mono-modali almeno una delle dimensioni della cavità è dell'ordine della lunghezza d'onda (12.25 cm a 2.45 GHz). Questo tipo di applicatore è fatto in maniera tale che il materiale da trattare possa essere posizionato nel punto in cui la potenza del campo elettrico è massima, ciò consente un processo di cottura estremamente rapido, che può però essere perseguito soltanto su materiali di piccole dimensioni, in genere sotto forma di lamine o fibre, giacché l'applicatore ha dimensioni ridotte.

La possibilità di trattare un materiale in un applicatore in cui si sa, quasi con esattezza, dove sono collocate le zone di massimo e di minimo dei campi, offre chiaramente vantaggi notevoli. Questo tipo di applicatore può, infatti, essere impiegato per focalizzare le microonde in una data posizione del campione. Un esempio di questa applicazione è quello relativo alla saldatura di alcuni ceramici [14, 15] in cui è preferibile concentrare l'energia delle microonde all'interfaccia di giunzione, senza però avere il riscaldamento in tutta la massa di sostanza. La saldatura del materiale ceramico avviene posizionando il pezzo da saldare all'interno dell'area dove il campo elettromagnetico è massimo.

Sebbene gli applicatori monomodali presentino lo svantaggio primario di consentire il trattamento di campioni di dimensioni ridotte, i vantaggi connessi al loro utilizzo sono molteplici [12]:

- possibilità di ottenere campi di elevata intensità e di struttura ben definita;
- possibilità di conformare il campo in modo da adattarlo alla geometria del materiale;
- possibilità di utilizzo con una larga categoria di materiali, ad alta o a bassa perdita;
- possibilità di utilizzo insieme a sistemi a trattamento continuo;
- possibilità di raggiungere elevate efficienze energetiche.

In fig. 3.13 è riportato uno schema semplificato della struttura di un applicatore mono-modale.

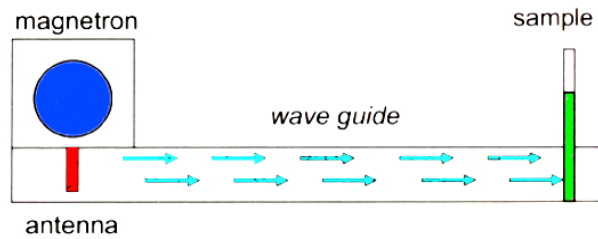


Fig. 3.13 Schematizzazione di un applicatore mono-modale

Gli applicatori multimodali (fig. 3.14) sono, invece, delle cavità risonanti, la cui dimensione è molto maggiore della lunghezza d'onda e possono essere descritti, in maniera semplificata, come delle scatole racchiuse da pareti metalliche.

In queste cavità, a differenza di quanto avviene nei sistemi mono-modali, si hanno molti modi, diversamente conformati, che risuonano a frequenze prossime a quelle di lavoro. Per questo motivo, in un applicatore multimodale, si ha la sovrapposizione contemporanea di un gran numero di onde, che si propagano in maniera caotica, riflettendosi sulle pareti. Il forno a microonde domestico (da 500 a 700 watt di potenza, 2.45 GHz) è l'esempio di applicatore multi-modale più conosciuto ed utilizzato. Si tratta, in effetti, di una cavità rettangolare risonante le cui dimensioni sono all'incirca due volte la lunghezza d'onda [16].

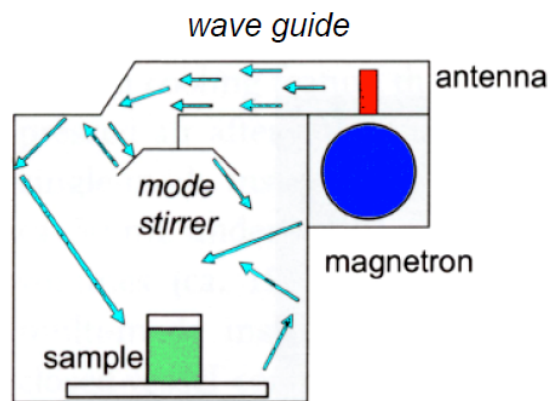


Fig. 3.14 Schematizzazione di un applicatore multi-modale

La presenza di molti modi dà origine a numerosi punti caldi all'interno della cavità. Come nelle cavità mono-modali, le fluttuazioni locali del campo magnetico originano surriscaldamenti localizzati. Per ridurre l'effetto dei punti caldi possono

essere utilizzati alcuni accorgimenti. Uno di questi consiste, durante il riscaldamento, nel far ruotare un piatto mobile, sul quale viene posto il campione da trattare con l'obiettivo di ridurre l'effetto degli hot spot multipli, passando attraverso zone di alta e bassa potenza e raggiungendo così un'uniformità mediata nel tempo.

Un'altra tecnica per migliorare l'uniformità del campo è l'utilizzo di "agitatori di modo" (*mode stirrer*). Questi sono costruiti con materiali riflettenti e sono, in effetti, una sorta di ventilatori, che ruotano all'interno della cavità e modificano continuamente la ampiezza, la fase e la direzione di provenienza delle onde. Essi hanno il compito di rimescolare continuamente il campo magnetico e di creare favorire l'uniformità del riscaldamento.

Gli applicatori multi-modali sono caratterizzati dalle seguenti peculiarità:

- hanno un'efficienza moderatamente elevata;
- permettono di trattare materiali di grandi dimensioni;
- garantiscono un riscaldamento generalmente uniforme;
- sono adattabili ai trattamenti sia continui che discontinui.

Tra gli svantaggi, connessi con questo tipo di applicatore, vi è il fatto che non è possibile disporre di una descrizione completa della distribuzione delle onde al suo interno e che il riscaldamento non è mai del tutto uniforme, nonostante gli accorgimenti.

3.5 Sintesi di polveri ceramiche mediante trattamento idrotermale assistito da microonde

L'uso delle microonde come fonte energetica per innescare le reazioni chimiche durante i processi di sintesi, rappresenta un'applicazione recente ed ancora in fase di sviluppo, che offre alcuni vantaggi unici rispetto ad altri processi di sintesi per via umida, in particolar modo, per quanto riguarda la produzione di nanoparticelle con composizione controllata e caratteristiche morfologiche ben definite. Nonostante i numerosi lavori scientifici degli ultimi anni su questo tema, molti punti cruciali rimangono ancora non chiariti e necessitano tutt'oggi di essere approfonditi.

Alcuni lavori hanno evidenziato che la sintesi assistita da microonde è un metodo estremamente conveniente per preparare polveri fini sia di ossidi semplici, che di ossidi complessi [17-20]. A differenza della sintesi idrotermale classica (vedi cap.

2.1, par. 2.1.1) nella sintesi idrotermale assistita da microonde, le temperature necessarie al processo vengono raggiunte esponendo il campione alla radiazione delle microonde.

Le reazioni possono essere condotte utilizzando principalmente l'acqua come solvente (ed in questo caso si parla di *sintesi idrotermale assistita da microonde*) oppure diverse tipologie di solventi organici (in questo caso si parla di *sintesi solvotermale assistita da microonde*). I vantaggi legati all'uso di questa tecnica consistono nel:

- incrementare la cinetica di reazione di due o tre ordini di grandezza;
- promuovere la formazione delle fasi cristalline a più basse temperature;
- utilizzare tempi ridotti di trattamento;
- ridurre l'impatto ambientale;
- possibilità di ottenere materiali estremamente puri.

In una sintesi idrotermale convenzionale le reazioni vengono attivate utilizzando una sorgente di calore esterna. Il calore viene convogliato, per conduzione, nella soluzione di partenza contenente i reagenti, passando attraverso le pareti del vessel. Nel secondo caso il riscaldamento si sviluppa a partire dalla miscela stessa, a seguito dei fenomeni discussi nel capitolo 3, par. 3.2, portando ad un rapido incremento della temperatura. Poiché il processo non è limitato dalla conducibilità termica del vessel, il risultato è una cottura della sostanza istantanea ed immediata. La velocità di reazione è determinata dalla equazione di Arrhenius (3.4):

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (3.4)$$

dove k è la costante di velocità, A è il fattore di frequenza, T è la temperatura assoluta, R è la costante dei gas e E è l'energia di attivazione.

In fig. 3.15 è illustrato il profilo di temperatura di un campione di etanolo in un vessel, riscaldato in un bagno ad olio (a destra) e con le microonde (a sinistra) [21].

Tra i vantaggi connessi con l'uso della sintesi assistita da microonde, quello che riveste forse la maggiore importanza è il significativo incremento della cinetica di reazione e conseguentemente, la possibilità di ottenere le fasi desiderate impiegando minori tempi di trattamento e temperature ridotte.

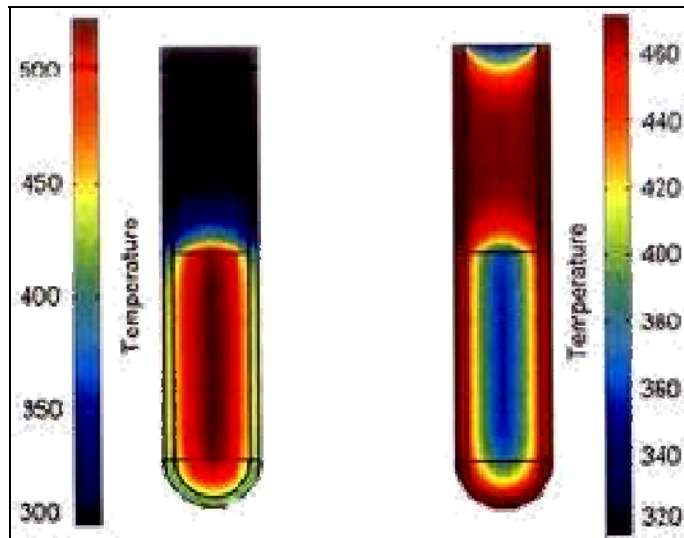


Fig. 3.15 Confronto tra i profili di temperatura di una soluzione di etanolo riscaldata mediante microonde (sinistra) e mediante bagno ad olio (destra) [21].

Un esempio è costituito dalla cristallizzazione della titania mediante sintesi idrotermale assistita da microonde [22], che risulta significativamente più veloce, rispetto al trattamento idrotermale convenzionale. Mentre, infatti, la cristallizzazione, il rutilo, richiede all'incirca tre giorni, in una sintesi idrotermale convenzionale, in una sintesi assistita da microonde impiega da 0.5 a 2 ore, a partire da soluzioni 0.5 e 3 M di titanio ossicloruro.

In fig. 3.16, sono confrontate le velocità di riscaldamento mediante trattamento idrotermale convenzionale (a) e mediante trattamento assistito da microonde (b) [23] dell'acqua. Il riscaldamento con le microonde è estremamente rapido, poiché dipende dalle proprietà polari del liquido, mentre il riscaldamento convenzionale, che è in effetti una sorta di riscaldamento indiretto, comporta una velocità di riscaldamento più ridotta, dipendendo anche dalla conducibilità termica dei contenitori impiegati nel processo.

A seconda della temperatura e del tipo di vessel impiegato, è necessario un tempo variabile da 60 a 100 min per riscaldare l'acqua fino a 100-150°C in condizioni idrotermali, mentre con le microonde sono necessari soltanto 3 minuti. Il fatto che le reazioni vengano condotte in sistemi chiusi, comporta una ridotta contaminazione

dell'ambiente esterno, che, in aggiunta ai ridotti tempi di trattamento tipici di questo tipo di processo, ne fa un metodo a minor impatto ambientale.

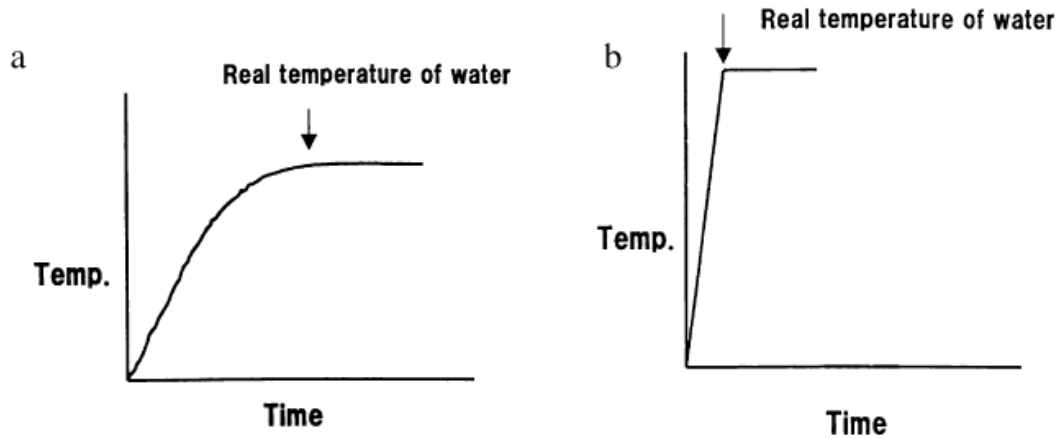


Fig. 3.16 Confronto delle velocità di riscaldamento dell'acqua mediante sintesi idrotermale convenzionale (a) e mediante sintesi idrotermale assistita da microonde (b) [16].

Un altro interessante esempio di sintesi di polveri ceramiche mediante questa tecnica è rappresentato dalla produzione di nanopolveri di zirconia [24] ottenute mediante trattamento a 200°C, per 2 ore, partendo da soluzioni acquose di $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ con concentrazioni variabili (da 0.5 a 10M) neutralizzate con NaOH (da 0.5 a 1M).

3.6 Sinterizzazione di materiali ceramici mediante l'uso delle microonde

L'uso delle microonde nella sinterizzazione dei materiali ceramici, ed in particolar modo di quelli nanostrutturati, rappresenta una valida alternativa alla sinterizzazione convenzionale, poiché garantisce una cottura più efficiente, una elevata densificazione e permette di ridurre significativamente i costi e i tempi di processo.

Il beneficio principale, garantito da questo metodo, consiste nella possibilità di sviluppare calore, a partire dall'interno del campione che si vuole sinterizzare, in modo che tutti i problemi associati al trasferimento del calore in maniera convenzionale vengono ad essere superati.

Anche se le proprietà dielettriche dei materiali ceramici sembrano essere favorevoli alla sinterizzazione con le microonde, nella realtà si hanno alcune difficoltà,

utilizzando soltanto le microonde, infatti, una volta che il campione inizia ad assorbirle e a riscaldarsi, esso si trova subito in una condizione in cui la sua temperatura è superiore rispetto a quella dell'ambiente esterno nel quale è collocato. Per questo motivo il calore viene ceduto dalla superficie del campione per conduzione e irraggiamento all'esterno. Più la temperatura interna del campione aumenta, più diventa grande la quantità di calore che viene persa dalla superficie. Inoltre, il trasferimento del calore, dall'interno verso la superficie, non è abbastanza veloce da compensare la quantità di calore che viene persa dalla superficie. Ciò fa sì che la superficie del campione risulti più fredda, rispetto al suo interno, con alcuni importanti inconvenienti tra cui, ad esempio, la possibilità di differenze microstrutturali rilevanti, tra superficie e interno del campione, o la generazione di tensionamenti, che possono poi favorire la rottura o il danneggiamento dello stesso. A ciò va aggiunto il fatto che alcuni materiali ceramici diventano buoni assorbitori di microonde, solo al di sopra di una temperatura critica T_c , oltre la quale il processo di sinterizzazione diventa efficace.

Per questi motivi, nella sinterizzazione dei materiali ceramici viene preferita generalmente la tecnica della cottura ibrida. L'utilizzo, infatti, contemporaneo delle microonde e di una fonte di calore radiante (a gas o elettrica, fig. 3.17), previene il raffreddamento superficiale del campione, consentendo una cottura uniforme ed omogenea e permettendo ad alcuni materiali, caratterizzati da bassa perdita dielettrica a temperatura ambiente, di assorbire efficacemente la radiazione elettromagnetica, trasformandola in calore.

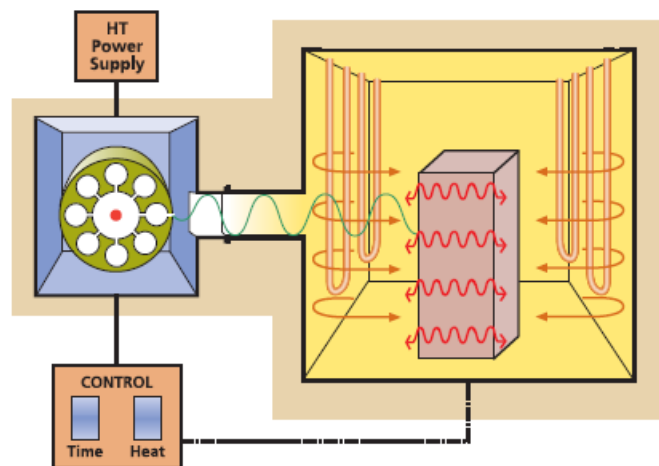


Fig. 3.17 Forno per cottura ibrida (microonde e radiante)

Uno studio sugli effetti della sinterizzazione ibrida rispetto a quella convenzionale è stato condotto su alcune lastre di allumina utilizzate come rivestimento in alcune applicazioni militari [25]. I campioni di allumina, sottoforma di barrette, venivano portati ad una temperatura di 1000°C, alla quale il materiale diventava un buon assorbitore di microonde. La sinterizzazione, sia con tecnica convenzionale che ibrida avveniva a temperature variabili tra i 1200 e i 1500°C con tempi di permanenza alla temperatura massima variabili da 30 min a 1 ora. I risultati hanno evidenziato che la sinterizzazione ibrida permetteva di ottenere materiali con densità e proprietà meccaniche uguali o superiori a quelle dei campioni sinterizzati in maniera convenzionale, utilizzando temperature fino a 300°C inferiori.

Un altro recente lavoro [26] riporta la sinterizzazione ibrida di porcellane destinate alla produzione di sanitari, componenti per l'industria dentale ed elettrica. Per la sinterizzazione di questi manufatti sono stati utilizzati cicli di cottura inferiori ai 60 min, con tempi di permanenza alla massima temperatura variabili dagli 8 ai 19 minuti. Nonostante i tempi ridotti di trattamento le proprietà meccaniche delle porcellane risultavano sostanzialmente invariate o addirittura incrementate: il modulo di rottura delle porcellane utilizzate per la produzione di sanitari e componenti elettrici è simile a quello dei campioni sinterizzati in maniera convenzionale e il modulo di rottura delle porcellane dentali risulta maggiore di quello delle stesse sinterizzate col metodo convenzionale.

Per alcuni ceramici a base di zirconia stabilizzata con ittrio, sono state raggiunte densità del 99% utilizzando cicli di cottura di 30 e 35 minuti in un forno multi-modale [27]. I provini ottenuti mostravano una microstruttura estremamente uniforme e un accrescimento dei grani poco significativo.

Interessanti sono anche i risultati ottenuti da Binner *et al.* [28], che hanno operato un confronto tra sinterizzazione convenzionale e con microonde di alcuni materiali ceramici, stimando l'aumento in percentuale del livello di densificazione dei materiali sinterizzati con microonde rispetto a quelli trattati in maniera convenzionale. Nel lavoro, come materie prime sono state utilizzate due polveri di ossido di zinco (ZnO), due polveri di zirconia stabilizzata con ittria (rispettivamente 3mol% YSZ e 10mol% YSZ) e due polveri di allumina (Al₂O₃). La capacità di assorbimento delle microonde di questi materiali è differente, con ZnO che è un buon assorbitore, Al₂O₃ che è uno scarso assorbitore e ZrO₂ che ha una capacità di assorbimento intermedia.

I provini, ottenuti per pressatura uniassiale, sono stati sinterizzati a due differenti temperature, per un'ora, utilizzando lo stesso profilo temperatura/tempo e variando la frazione di potenza delle microonde e convenzionale, del forno per la sinterizzazione ibrida. In tab. 3.3 sono mostrate le temperature di sinterizzazione per le diverse serie di polveri studiate.

Powder	Particle size	Sintering temperature (°C)
ZnO	Submicron	680 and 780
	Micron	780 and 900
3-YSZ	Nano	900 and 1000
	Submicron D	1100 and 1200
	Submicron M	1220 and 1260
10-YSZ	Submicron M	1220 and 1260
Al ₂ O ₃	Nano-S	1400
	Nano-IH	1180 and 1260

Tab. 3.3 Temperature di sinterizzazione utilizzate per le diverse serie di campioni [28]

Sia la misura delle densità finali dei provini che l'uso del dilatometro hanno evidenziato che la presenza delle microonde aumenta il livello di densificazione. In particolar modo, l'aumento nella densificazione è significativo per ZnO che è un buon assorbitore e per livelli di potenza delle microonde più elevati. Nel caso di ZnO, è stata raggiunta una densità del 23% più elevata a 680°C. Per i campioni a base di zirconia, si è osservato un incremento minore nel livello di densificazione, in relazione con la minore capacità di assorbimento delle microonde, mentre per Al₂O₃ l'effetto è piuttosto scarso.

In tab.3.4 sono mostrati gli incrementi nella densità teorica dei campioni sinterizzati con le microonde rispetto ai corrispondenti convenzionali. Il termine $\Delta\% \text{ Theor. Density}$ rappresenta la differenza tra la densità finale ottenuta dopo sinterizzazione per 1 ora alla temperatura prestabilita tramite cottura convenzionale e quella ibrida.

Powder	Particle size	Sintering temperature (°C)	Δ% Theor density [†]
ZnO	Submicron	680	23.3
		780	7.2
	Micron	780	17.7
		900	8.6
3-YSZ	Nano	900	12.8
		1000	6.7
	Submicron D	1100	12.4
		1200	3.1
	Submicron M	1220	15.1
		1260	10.5
10-YSZ	Submicron M	1220	17.5
		1260	12.5
Al ₂ O ₃	Nano-S	1400	1.2
		1180	2.4
	Nano-IH	1260	1.8

Tab. 3.4 Incrementi della densità teorica finale dei campioni sinterizzati con le microonde rispetto a quelli sinterizzati con metodo convenzionale [28].

Bibliografia

- [1] R.J. Lauf, D.W. Bible, A.C. Johnson, C.A. Everleigh. *2–18 GHz broadband microwave heating systems*. Microwave Journal 36(11), 24–27, 1993.
- [2] W.R. Tinga and W.A.G. Voss, *Microwave Power Engineering*, E.C. Okress Editor, Academic, New York, 1968.
- [3] M.L. Levinson, U.S. Patent No. 3585258/1971.
- [4] C. E. G. Bennet, N. A. McKinnon, L. S. Williams, *Sintering in Gas Discharges*, Nature, 217, 1287-1288, 1968.
- [5] W.H. Sutton, M.H. Brooks, I.L. Chabinsky, eds., *Microwave Processing of Materials*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 124, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 1988.
- [6] D.E. Clark, W.H. Sutton, *Microwave Processing of Materials*. Annu. Rev. Mater. Sci., 26, 299-331, 1996.
- [7] H. M. Kingston and S. J. Haswell Ed., *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. American Chemical Ceramic Society, Washington DC, USA, 1997.
- [8] M. Oghbaei, O. Mirzaee, *Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2010, in press.
- [9] AA. VV. *Il riscaldamento a microonde* (a cura di C. Leonelli), Pitagora editrice, Bologna, 2008.
- [10] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, *Microwave processing: fundamentals and applications*. Composites: Part A, 30, 1055-1071, 1999.
- [11] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating*. Chemical Society Reviews, 27, 213-223, 1998.
- [12] Z. Xie, J. Yang, Y. Huang, *Densification and grain growth of alumina by microwave processing*, Materials Letters, 37, 215–220, 1998.
- [13] C.A. Everleigh, A.C. Johnson, R.J. Espinoza, R.S. Garard, *Use of high power traveling wave tubes as a microwave heating source*. In: Microwave Processing of Materials IV, MF Iskander, R.J. Lauf, W.H. Sutton ed., Materials Research Society Proceedings, San Francisco, 347. Pittsburgh: Materials Research Society, 79–89, 1994.

- [14] D. Palaith, R. Silbergliitt, *Microwave Jointing of Ceramics*. American Ceramic Society Bulletin , 69 (9), 1601-1606, 1989.
- [15] D. Palaith, R. Silbergliitt, C.C.M. Wu, R. Kleiner and E.L. Libelo, *Microwave joining of ceramics*. In: W.H. Sutton and M.H. Brooks Editors, Microwave processing of materials, Materials Research Society Proceedings 124 Materials Research Society, Pittsburgh, 255–266, 1988.
- [16] G. Conciauro, *Introduzione alle onde elettromagnetiche*, 2^a ed., McGraw-Hill, New York, 1994.
- [17] S. Komarneni, R. Roy, Q.H. Li, *Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders*. Materials Research Bulletin, 27(12), 1393-1405, 1992.
- [18] V. K. Ivanov, A. S. Shaporev, F. Yu. Sharikov, A. Ye. Baranchikov, *Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts*. Superlattices and Microstructures, 42(1), 421-424, 2007.
- [19] W. Sun, C. Li, J. Li, W. Liu, *Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO₃ under various conditions*. Materials Chemistry and Physics, 97(2-3), 481-487, 2006.
- [20] H. S. Potdar, S. B. Deshpande, A. S. Deshpande, S. P. Gokhale, S. K. Date, Y. B. Kholam, A. J. Patil, *Preparation of ceria–zirconia (Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂) powders by microwave–hydrothermal (MH) route*. Materials Chemistry and Physics, 74(3), 306-312, 2002.
- [21] C. Oliver Kappe, D. Dallinger, *The impact of microwave synthesis on drug discovery*. Nature Reviews Drug Discovery 5, 51-63, 2006.
- [22] S. Komarneni, *Nanophase materials by hydrothermal, microwavehydrothermal and microwave-solvothermal methods*. Current Science, 85, 12, 25, 2003.
- [23] S. Komarneni, H. Katsuki, *Nanophase materials by a novel microwave hydrothermal Process*, Pure Appl. Chem., 74, 9, 1537–1543, 2002.
- [24] F. Bondioli, A. M. Ferrai, C. Leonelli, C. Silligardi, G.C. Pellacani, *Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders*. J. Am. Ceram. Soc., 84 (11), 2728-30, 2001.
- [25] D. E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, *Processing materials with microwave energy*. Materials Science and Engineering A, 287, 153-158, 2000.
- [26] R. R. Menezes, P. M. Souto, R. H.G.A. Kiminami, *Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies*. Journal of Materials Processing Technology, 190, 223-229, 2007.

- [27] R.R. Menezes, R.H.G.A., *Microwave sintering of alumina-zirconia nanocomposites*. Journal of Materials Processing Technology, 203, 513-517, 2008.
- [28] J. Wang, J. Binner, and B. Vaidhyanathan, *Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering*, J. Am. Ceram. Soc., 89 [6], 1977–1984, 2006

Parte Sperimentale

CAPITOLO 4. SINTESI DI NANOPOLVERI ALLUMINA-ZIRCONIA MEDIANTE COPRECIPITAZIONE DA SOLUZIONI

4.1 Procedura sperimentale

Come materiali precursori per l'ottenimento di una polvere composita finale 95 mol% Al_2O_3 -5 mol% ZrO_2 sono stati utilizzati:

- alluminio nitrato nonaidrato $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5% Merck)
- zirconio ossicloruro ottaidrato $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.9% di purezza Alfa Aesar)
- NH_4OH 30 vol% (Carlo Erba)

Due soluzioni acquose contenenti rispettivamente l'alluminio nitrato e lo zirconio ossicloruro sono state preparate ed opportunamente miscelate in modo da garantire la perfetta omogeneizzazione dei reagenti. Una soluzione 1:1 di NH_4OH e acqua bi distillata, è stata aggiunta goccia a goccia lentamente fino a raggiungere un valore di pH pari circa a 9, per favorire la precipitazione degli idrossidi. Dettagli relativi alle quantità dei reagenti impiegate per la preparazione delle soluzioni iniziali sono mostrati in tab. 4.1, le quantità di precursori impiegate sono state calcolate con lo scopo di ottenere 10 g totali di polvere composita allumina-zirconia.

Il precipitato ottenuto, è stato lasciato in agitazione a temperatura ambiente, per 48 h e sotto aspirazione, monitorando periodicamente il valore del pH e riportandolo al valore prestabilito, in caso di abbassamento. Dopo le 48 ore di miscelazione, il precipitato è stato filtrato utilizzando della carta da filtro per precipitati cristallini, poi lavato ripetutamente con acqua distillata calda, in modo da eliminare i cloruri residui ed infine essiccato in stufa a 60°C per 2 giorni. Una volta essiccato, il precipitato è stato macinato a secco, utilizzando una bottiglia di plastica con sfere di zirconia posta su di un agitatore meccanico per 24 h, dopo macinazione con sfere di zirconia il campione è stato ulteriormente accuratamente macinato, utilizzando un mortaio di agata, poiché la macinazione precedente non si è rivelata totalmente efficace. Per ottenere la formazione degli ossidi di alluminio e zirconio, la polvere ottenuta è stata calcinata ad una

temperatura di 900°C per 4 h. Infine la polvere è stata nuovamente macinata in mortaio di agata. La fase di essiccamento del precipitato è stata condotta molto lentamente con lo scopo di prevenire la formazione di cricche nel materiale.

Reagente	Peso (g)	H ₂ O (cc)
Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	69,183	370
ZrOCl ₂ •8H ₂ O	1,564	10
Mineralizzatore		Quantità (cc)
Sol. 1:1 NH ₄ OH e H ₂ O		~220

Tab. 4.1 Nella tabella vengono riportate le quantità in peso dei reagenti impiegati, il volume di acqua nel quale sono stati disciolti e il volume di mineralizzatore addizionato per favorire la precipitazione degli idrossidi. Le quantità impiegate sono state calcolate in modo da ottenere 10 g di polvere composita 95 mol% Al₂O₃ -5 mol% ZrO₂.

La procedura seguita può essere schematicamente riassunta nelle seguenti fasi:

- 1) preparazione delle soluzioni contenenti i reagenti;
- 2) miscelazione delle soluzioni;
- 3) addizione del mineralizzatore;
- 4) agitazione per 48 ore;
- 5) filtrazione e lavaggio del precipitato;
- 6) essiccamento del precipitato;
- 7) macinazione a secco del precipitato;
- 8) calcinazione a 900°C;
- 9) macinazione a secco della polvere.

In fig. 4.1 è mostrato il passaggio relativo alla fase 4, in cui si osserva la formazione del precipitato dopo la aggiunta del mineralizzatore fino a raggiungimento di pH 8.7. In fig. 4.2 è invece mostrata la fase 5, che si è rivelata in alcuni casi problematica a causa del passaggio attraverso i filtri di una parte del precipitato.



Fig. 4.1 Alcune immagini relative alla formazione del precipitato dopo l'aggiunta della soluzione di ammoniaca.



Fig. 4.2 Alcune immagini relative alla fase di filtrazione e lavaggio del precipitato

Ciò, probabilmente, a causa del danneggiamento dei filtri a seguito dei numerosi lavaggi del materiale, necessari per ottenere la totale eliminazione dei cloruri residui. Alcuni lavori analoghi sono stati condotti da [1-5].

4.2 Caratterizzazione del precipitato

Sul precipitato essiccato e macinato, fase 7 dello schema di lavoro presentato nel paragrafo 4.1, sono state condotte le seguenti analisi:

- analisi termica (TG-DTA)
- analisi diffrattometrica (XRD);
- analisi micro strutturale mediante microscopia elettronica a scansione (SEM);
- analisi chimica (EDS).

L'analisi termica è stata eseguita in aria utilizzando il sistema Netsch STA 409 ad una velocità di incremento della temperatura di 10°C/min fino alla temperatura massima di 1250°C (fig. 4.3).

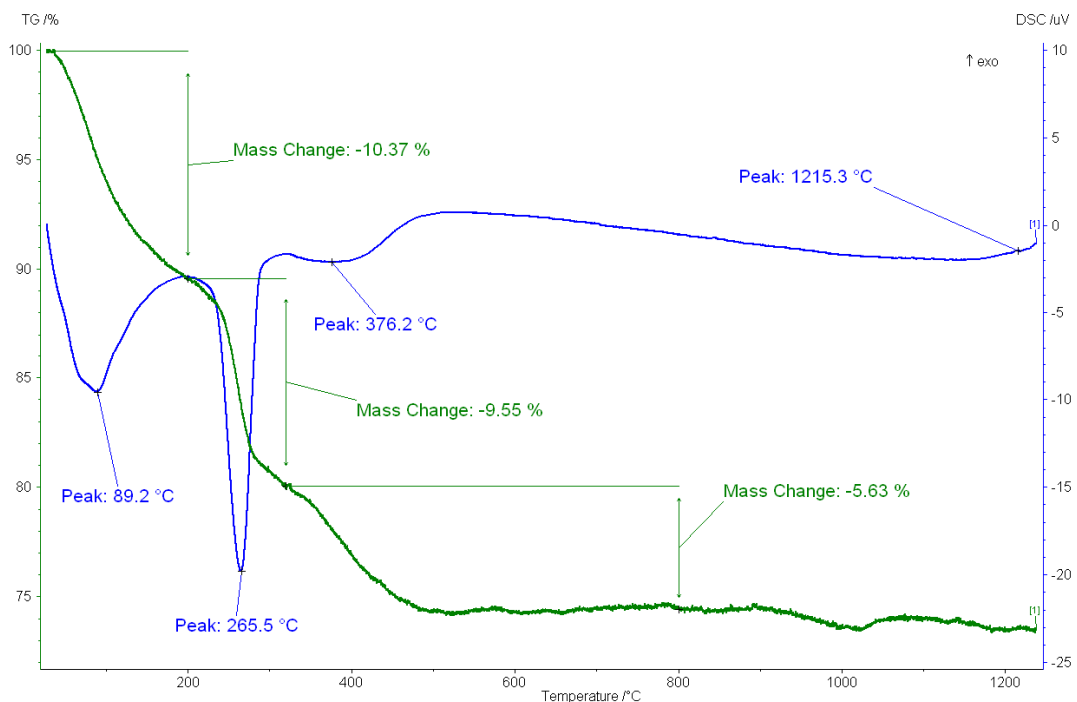


Fig. 4.3 TG-DTA del precipitato, condotta a 10°C/min fino alla temperatura massima di 1250°C.

La traccia TG mostra che il materiale perde progressivamente peso fino a stabilizzarsi ad una temperatura intorno agli 800°C; la perdita in peso totale registrata è di circa il 25%, la maggior parte della quale avviene tra 20 e 320°C.

La traccia DTA evidenzia due picchi endotermici a 89°C e a 265°C, dovuti rispettivamente alla rimozione dell'acqua adsorbita.

dall'ambiente esterno dal materiale e alla rimozione dei gruppi idrossidi (trasformazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\gamma\text{-AlOOH}$ in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Il debole picco esotermico individuabile a 1215°C è invece imputabile alla formazione di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'analisi ai raggi X è stata condotta per individuare le fasi cristalline presenti nel precipitato, utilizzando un diffrattometro Philips PW1820/00 in un intervallo angolare di scansione 2θ di 15-60°, a temperatura ambiente con una velocità di scansione di 0.005°/s.

Lo spettro di diffrazione ottenuto (fig. 4.4) mostra che il precipitato essiccato è composto da idrossidi di alluminio: bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$, ben cristallizzata, e boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), mentre la zirconia è presente come fase amorfa. L'ampiezza dei picchi, in particolar modo quelli della boehmite, è indicativa della presenza di cristalliti di dimensioni nanometriche.

L'analisi ai raggi X è stata condotta poi sul precipitato calcinato a 500°C per 2 ore (fig. 4.5) per verificare che a questa temperatura ancora non vi fosse la formazione della zirconia, che non si osserva dalla traccia dell'analisi della TG-DTA. Secondo quanto riportato da [1] infatti nella curva DTA per un composito analogo, si osserva un picco esotermico a 280°C che può essere attribuito alla formazione della zirconia.

Infine, l'analisi XRD è stata eseguita anche sul campione di polvere su cui è stata condotta la TG-DTA a 1250°C.

Nel precipitato calcinato a 500°C si osserva la presenza della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e della $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ che inizia a cristallizzare. Il diffrattogramma conferma che a questa temperatura ancora non si osserva la formazione della zirconia tetragonale, come invece trovato da [1]. Infine l'analisi del precipitato, trattato alla temperatura di 1250°C (fig. 4.6) durante l'analisi TG-DTA, mostra la presenza della zirconia tetragonale, della $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e della $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le temperature di formazione delle fasi dell'allumina sono in accordo con le sequenze di disidratazione degli idrossidi di alluminio (bayerite e boehmite) in aria [6].

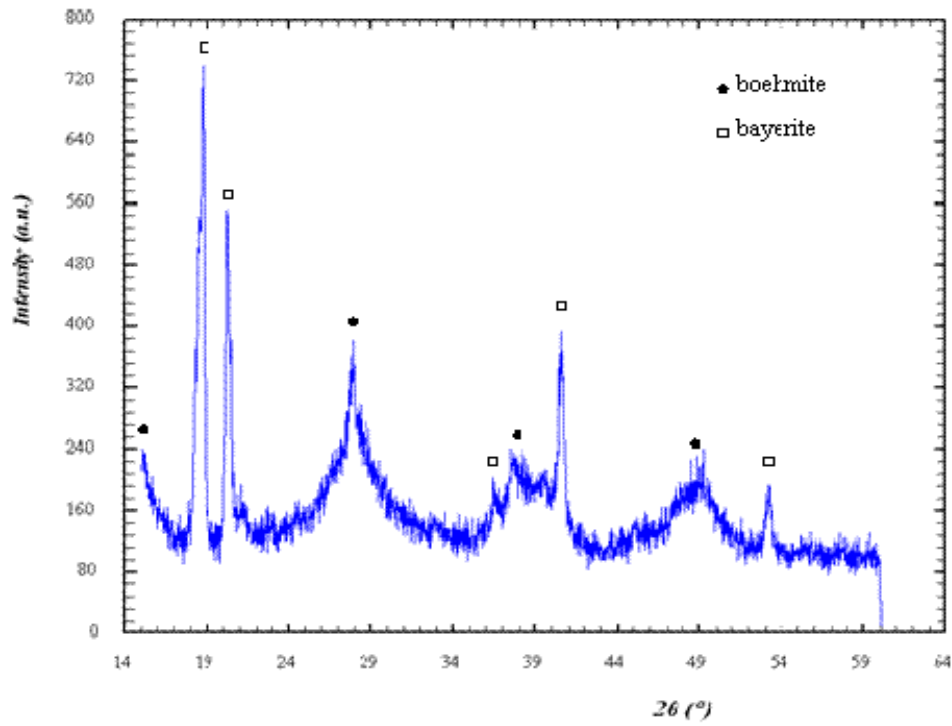


Fig. 4.4 Spettro di diffrazione del precipitato A-Z dopo la fase di essiccamento.

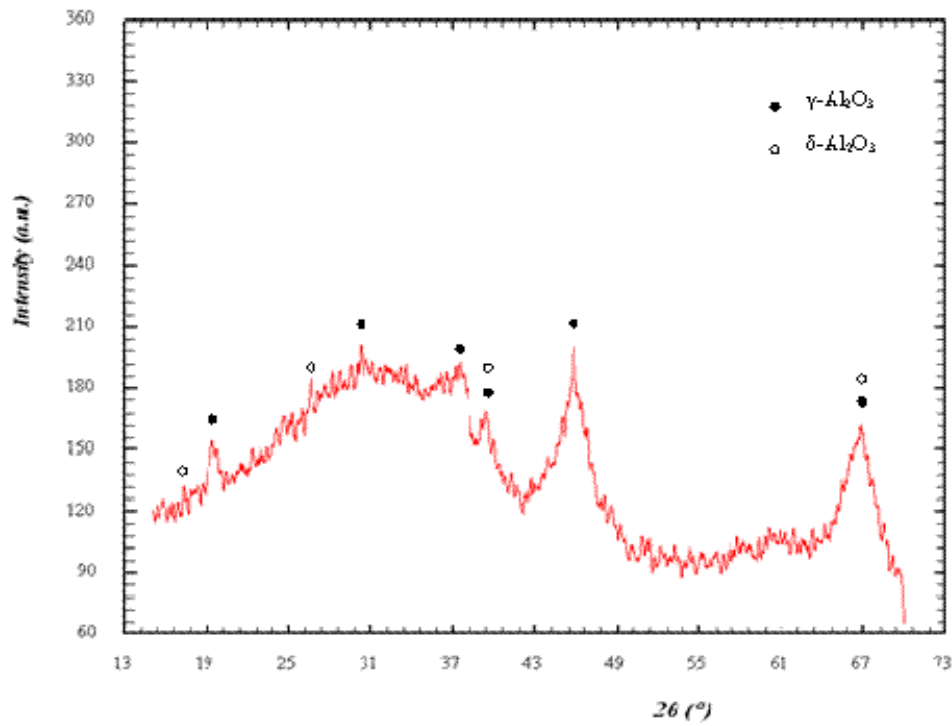


Fig. 4.5 Spettro di diffrazione del precipitato calcinato a 500°C.

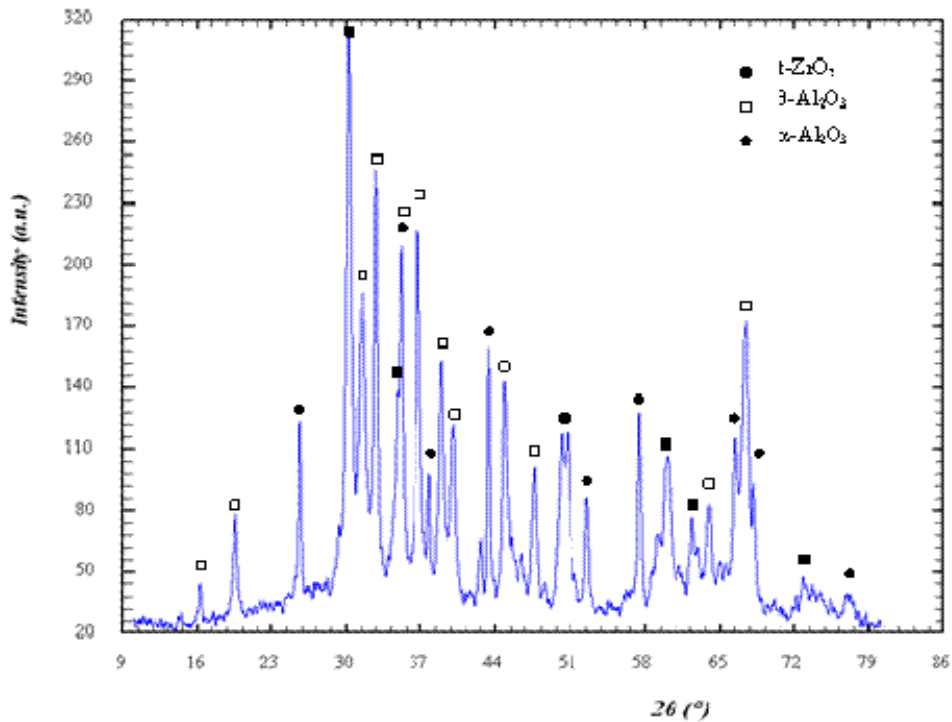


Fig. 4.6 Spettro di diffrazione del precipitato A-Z trattato mediante TG-DTA alla temperatura di 1250°C.

L'analisi microstrutturale del precipitato (fig. 4.7) è stata condotta al microscopio elettronico a scansione ZEISS EVO 40, dotato di sonda per microanalisi. L'analisi è stata condotta su un frammento di precipitato essiccato e non ancora macinato, che è stato preventivamente metallizzato e sul quale è stata praticata una frattura in modo da poterne osservare sia la parte superficiale che quella interna. L'immagine mostra la parte interna del campione, nel quale è possibile osservare la presenza di agglomerati di particelle. Quelli più chiari, sono costituiti da zirconia, la cui presenza è stata confermata mediante l'analisi EDS.

Dall'analisi chimica mediante EDS è, inoltre, emerso che il contenuto in ZrO_2 nel campione è maggiore rispetto alla quantità che si voleva ottenere. Le percentuali di zirconia rilevate in tre diverse zone del campione (fig. 4.7) sono illustrate in tab. 4.2.

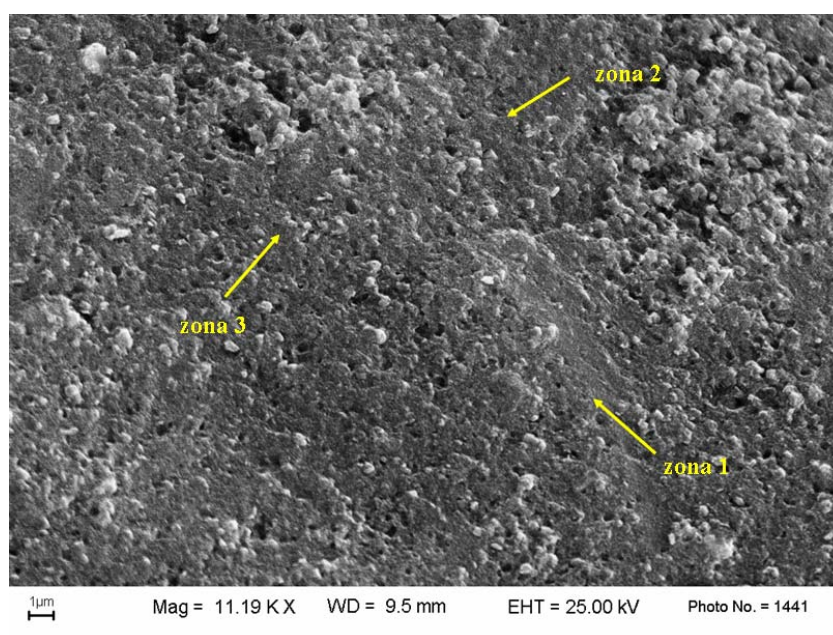


Fig. 4.7 Immagine al microscopio elettronico del precipitato A-Z

Analisi chimica mediante EDS	% ZrO ₂
Zona 1	~9
Zona 2	~11
Zona 33	~9

Tab. 4.2 Percentuale di zirconia in tre diverse aree del precipitato

Altri frammenti di precipitato analizzati mediante EDS hanno confermato questa osservazione. Poiché con lo strumento non è stato possibile osservare la dimensione delle singole particelle costituenti il precipitato, sulla polvere macinata in un contenitore di plastica con sfere di zirconia (fase 7 dello schema di lavoro) è stata condotta un'analisi al Microscopio Elettronico a Scansione con Sorgente a Emissione di Campo (FEG-SEM). L'analisi è stata eseguita durante il periodo di ricerca all'estero presso l'Istituto di Tecnologia dei Polimeri e Ingegneria dei Materiali (IPTME) dell'Università di Loughborough (UK). Nell'immagine ottenuta (fig. 4.8) è possibile osservare la dimensione effettiva delle singole particelle, costituenti gli agglomerati, che si aggira

attorno ai 10 nm. L'immagine conferma che la polvere ottenuta è di tipo nanometrico e che le particelle sono organizzate in agglomerati di forma e dimensione irregolare.

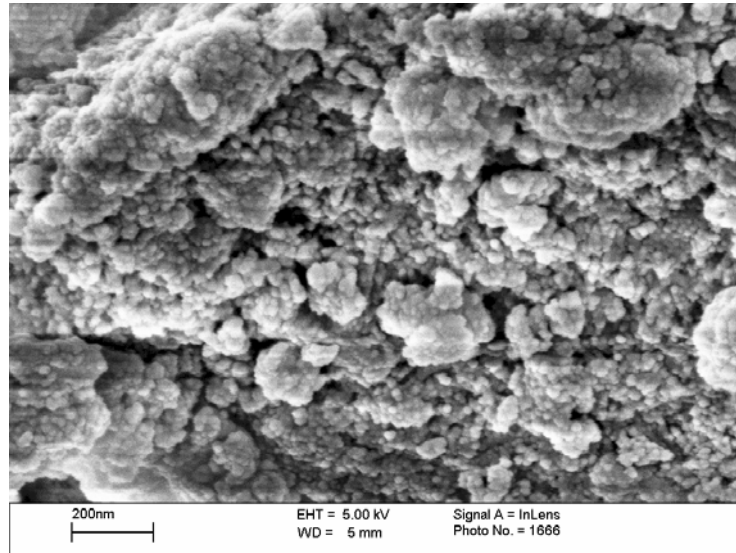


Fig. 4.8 Immagine ottenuta al FEG-SEM della precipitato allumina zirconia dopo macinazione per 24 ore.

4.3 Caratterizzazione delle polveri calcinate a 900°C

Sul precipitato calcinato a 900°C per 4 ore e macinato in mortaio di agata, fase 9 dello schema di lavoro del paragrafo 4.1, sono state condotte le seguenti analisi:

- analisi diffrattometrica (XRPD);
- analisi micro strutturale (SEM-EDS);
- distribuzione granulometrica (granulometro laser).

L'analisi ai raggi X della polvere calcinata (fig. 4.9) è stata condotta in un intervallo di scansione angolare 2θ di 10-80° ed evidenzia che le fasi presenti sono costituite da zirconia tetragonale ($t\text{-ZrO}_2$), delta-allumina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) e theta-allumina ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

L'analisi granulometrica (tab. 4.3) è stata condotta utilizzando un granulometro laser Mastersizer 2000 (Malvern, UK) in grado di rilevare la dimensione delle particelle nel range 0.02-2000 μm . I risultati ottenuti mostrano che la distribuzione della dimensione delle particelle è estremamente eterogena e poco ristretta. Il valore del $d(50)$ si attesta attorno a 14.20 μm . La dimensione rilevata corrisponde, in effetti, alla dimensione degli

aggregati di particelle primarie e non a quella delle singole particelle. L'analisi evidenzia gli agglomerati di particelle, che dopo la fase di calcinazione diventano veri e propri aggregati, non vengono distrutti né durante la fase di macinazione della polvere né tramite il passaggio agli ultrasuoni effettuato durante l'analisi granulometrica.

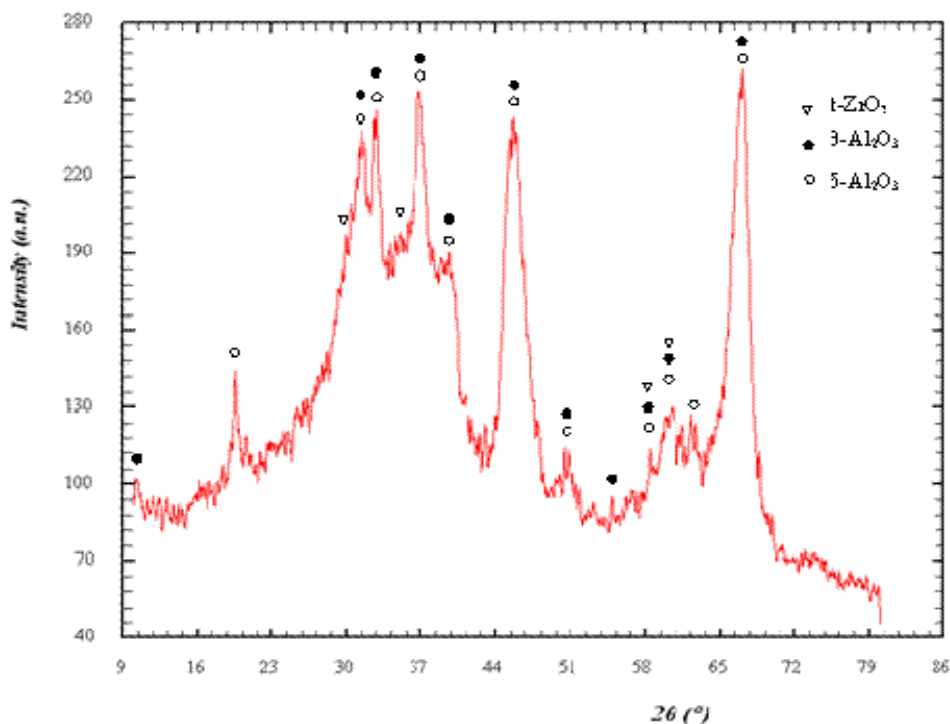
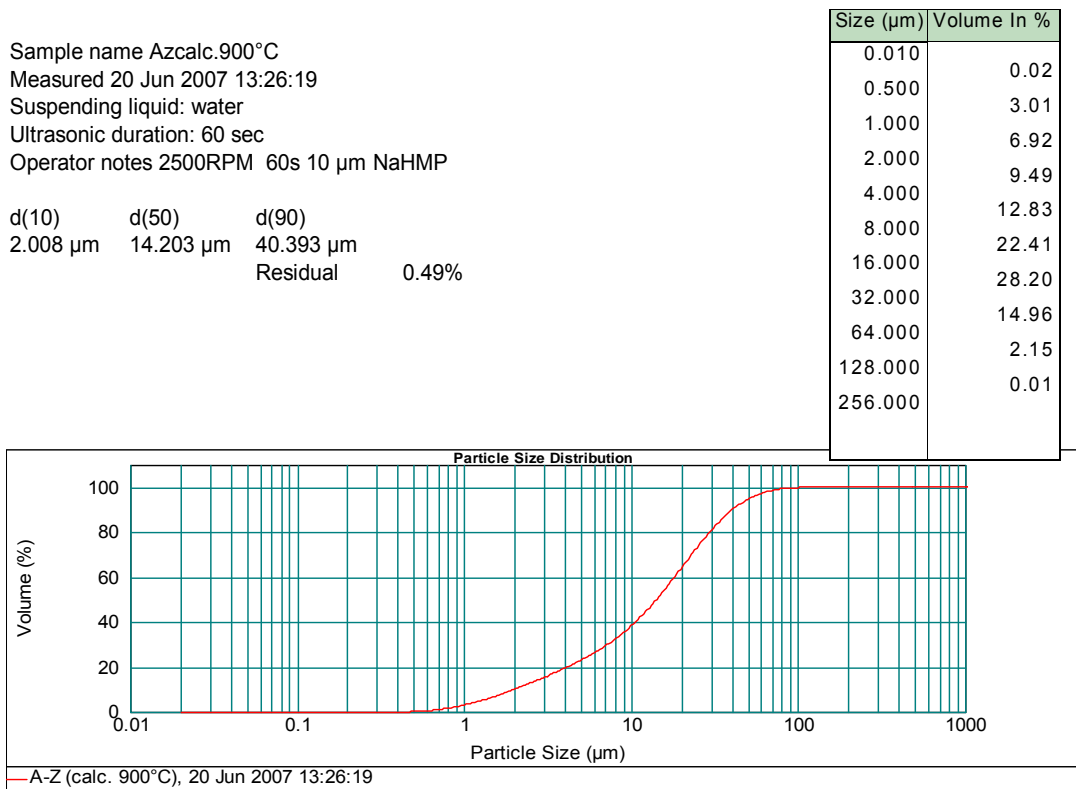


Fig. 4.9 Diffratogramma relativo alla polvere calcinata a 900°C per 4 ore.

La distribuzione eterogenea delle dimensioni degli aggregati è confermata anche dall'osservazione della polvere condotta al microscopio elettronico a scansione (fig. 4.10). Dall'immagine è evidente che la dimensione degli aggregati è estremamente variabile, passando da dimensioni inferiori al micron fino ad aggregati maggiori di 40-50 μm . Si può, inoltre, osservare che gli aggregati hanno forme del tutto irregolari e spigolose, il che costituisce già in partenza uno svantaggio nella fase di pressatura delle polveri. La presenza di tali aggregati suggerisce che la calcinazione ha l'effetto di rafforzare ulteriormente i legami esistenti tra le singole particelle e che la fase di macinazione non sembra essere efficiente nella disaggregazione delle particelle.



Tab. 4.3 Distribuzione granulometrica della polvere calcinata a 900°C/4 ore.

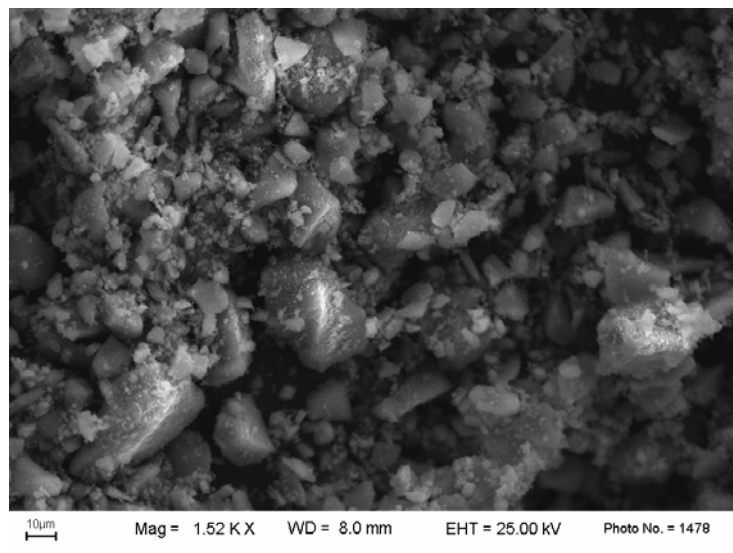


Fig. 4.10 Immagine al microscopio elettronico della polvere calcinata a 900°C

4.4 Consolidamento delle polveri

La fase di consolidamento della polvere calcinata a 900°C è stata eseguita a freddo, utilizzando una pressa uniassiale (UP) e successivamente una pressa isostatica (CIP).

Le operazioni di consolidamento hanno lo scopo di impartire alle polveri, preventivamente essiccate, la forma desiderata. Il campione consolidato e non ancora trattato termicamente, è denominato “verde” fino al successivo stadio di sinterizzazione.

Nella pressatura uni assiale la compattazione della polvere ceramica avviene all'interno di uno stampo rigido, mediante l'applicazione di una pressione unidirezionale. La pressione è esercitata mediante un pistone mobile che scorre all'interno dello stampo.

Per migliorare l'adesione tra le particelle di polvere e favorire l'impacchettamento è stata aggiunta alla polvere, il 5% della polvere iniziale non calcinata, con lo scopo di fungere da legante. La polvere è stata pressata in stampi di 13,6 mm di diametro, utilizzando 1,5 g di polvere per ogni provino cilindrico. Una pressione di 5 MPa è stata applicata per 20 secondi per ottenere la compattazione. Dopo pressatura uni assiale, i provini sono stati ulteriormente compattati mediante pressatura isostatica a freddo. Questa tecnica consiste nell'applicazione di una pressione uniforme e isotropa al campione, a temperatura ambiente. La forza premente non viene più trasmessa da un dispositivo meccanico (soggetto a perdite di pressione per l'attrito che incontra via via che entra nella cavità dello stampo), ma per mezzo di un fluido che, sottoposto a pressione, comprime uniformemente il campione. Quest'ultimo viene posto sottovuoto in uno stampo flessibile (membrana) e resistente, generalmente in plastica o gomma ed immerso in un liquido incompressibile. Il fluido viene portato alla pressione desiderata così da trasmettere tale pressione allo stampo, in modo uniforme in ogni direzione. I fluidi impiegati sono generalmente acqua e olio idraulico e le pressioni applicate possono variare tra 100 e 4000 bar, a seconda della tipologia di apparecchiatura utilizzata. Nel caso dei provini allumina zirconia la pressatura è stata condotta alla pressione di 1500 bar per 2 minuti.

Tutti i parametri relativi ai provini ottenuti sono mostrati in tab. 4.4. Dai valori riportati in tabella, si osserva come i valori di densità relativa dei verdi (densità geometrica) siano estremamente bassi. Ciò è imputabile alla forte aggregazione delle particelle nella polvere, che come discusso nel capitolo 2, par. 2.6 è un problema tipico delle polveri nanometriche. La presenza di aggregati è causa di formazione di porosità durante la fase

di pressatura. Maggiori sono le dimensioni degli aggregati maggiori risultano le dimensioni delle porosità tra gli aggregati. Inoltre, la fase di calcinazione ha avuto l'effetto di rafforzare ulteriormente i legami tra le particelle rendendo gli aggregati estremamente duri e non distruggibile impiegando le tecniche descritte..

Campione	w (g)	h_m	ϕ_m	$\rho_{v_{ass}}(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{v_{rel}}(\%)$
AZ1	1,498	7,56	13,60	1,364	33,58
AZ2	1,496	7,68	13,20	1,423	35,05
AZ3	1,434	7,29	12,92	1,501	37,23
AZ4	1,497	7,47	13,00	1,510	37,19

Tab. 4.4 Valori di densità in verde dei provini ottenuti mediante pressatura uniassiale e isostatica della polvere calcinata a 900°C: w=peso dei provini, h_m =spessore medio dei provini, ϕ_m =diametro medio dei provini, $\rho_{v_{ass}}$ =densità assoluta dei provini verdi, $\rho_{v_{rel}}$ =densità relativa dei provini verdi.

4.5 Sinterizzazione

La sinterizzazione dei provini è stata condotta in aria alla temperatura massima di 1550°C per due ore. Prima di essere sinterizzati, i provini sono stati essiccati in stufa a 60°C per 2 ore. Di seguito vengono riportati i dettaglio del ciclo di cottura seguito:

- 1°C/min fino a 900°C;
- 1 ora di stasi a 900°C;
- 3°C/min fino a 1550°C;
- 2 ore a 1550°C;
- 1°C/min fino a 1250°C;
- 3°C/min fino a 600°C;
- Raffreddamento naturale.

Le densità dei provini sinterizzati sono state calcolate seguendo il metodo geometrico e sono riportate in tab. 4.5. I valori di densità finale ottenuti, estremamente bassi, mostrano che il ciclo di sinterizzazione utilizzato non è in grado di chiudere le porosità formatesi durante la fase di consolidamento.

Campione	w (g)	h_m	φ_m	$\rho_{s_{ass}}(\text{g/cm}^3)$	$\rho_{s_{rel}}(\%)$
AZ1	1,320	5,65	9,68	3,175	78,20
AZ2	1,318	5,68	9,58	3,220	79,32
AZ3	1,265	5,39	9,68	3,189	78,55
AZ4	1,321	5,60	9,74	3,166	77,97

Tab. 4.5 Valori di densità in verde dei provini ottenuti mediante pressatura uniassiale e isostatica della polvere calcinata a 900°C: w=peso dei provini, h_m =spessore medio dei provini, φ_m =diametro medio dei provini, $\rho_{s_{ass}}$ =densità assoluta dei provini sinterizzati, $\rho_{s_{rel}}$ =densità relativa dei provini sinterizzati.

Alcune immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione, relative al campione AZ2, sono di seguito riportate (fig. 4.11). Dall'analisi delle immagini è possibile fare alcune osservazioni. Il prodotto ottenuto è un composito di tipo micro-nano, in cui i grani di allumina sono di dimensioni superiori al micron, mentre la zirconia è tendenzialmente submicronica. I grani di zirconia sono omogeneamente dispersi all'interno della matrice di allumina e vanno a collocarsi in posizioni intergranulari.

L'osservazione delle microstruttura dei provini suggerisce che la tecnica di sintesi impiegata consente di ottenere un materiale estremamente omogeneo, mentre d'altro canto permette di ottenere un prodotto finale altamente poroso.

L'analisi ai raggi X del sinterizzato (campione AZ2), mostra che le fasi presenti dopo trattamento a 1550°C/ 2 ore sono: zirconia tetragonale (t-ZrO₂), zirconia monoclina (m-ZrO₂) e alfa-allumina (α -Al₂O₃).

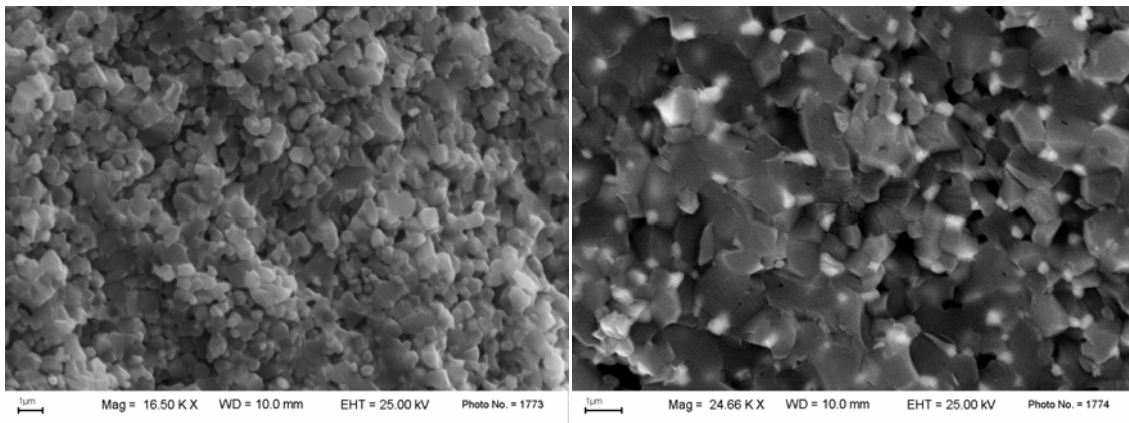


Fig. 4.11 immagine al microscopio elettronico del campione AZ2 sinterizzato a 1550°C/2 ore in aria.

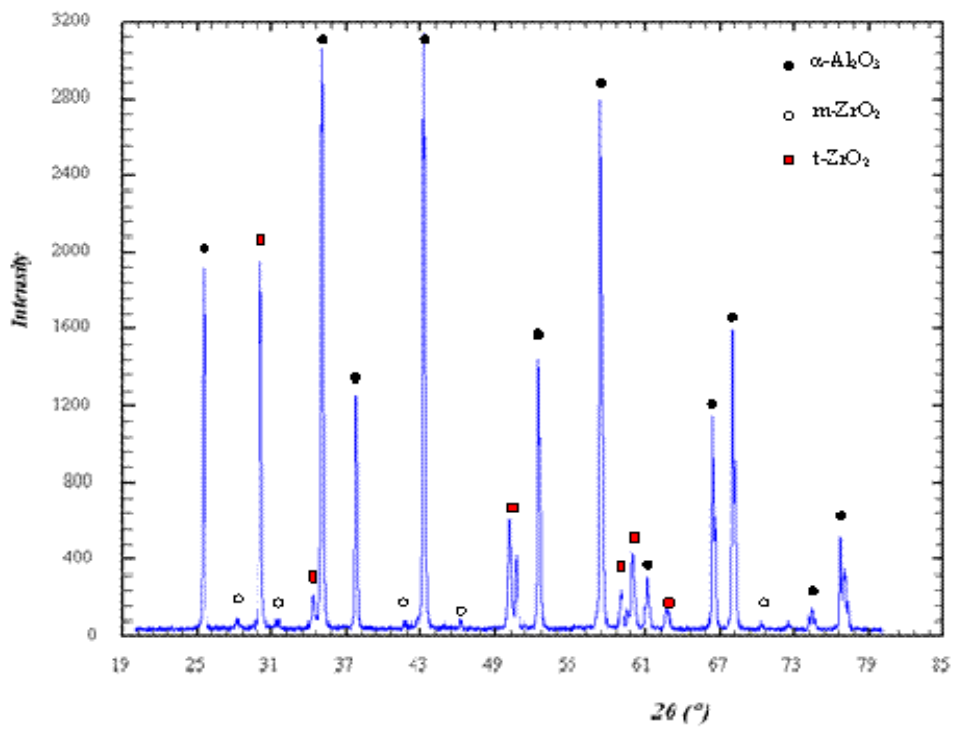


Fig. 4.12 Diffattogramma relativo al campione AZ2 sinterizzato a 1550°C/2ore.

4.6 Discussione dei risultati

Dai risultati ottenuti in questa prima fase dell'attività sperimentale, legata alla sintesi di nanopolveri composite allumina-zirconia, si è evidenziato che l'utilizzo della tecnica di sintesi per coprecipitazione, di tecniche di consolidamento e sinterizzazione convenzionali, come la pressatura uniassiale e quella isostatica a freddo e di un ciclo di cottura convenzionale, si dimostrano svantaggiose per l'ottenimento di prodotti ceramici nanostrutturati, con caratteristiche di densità ottimali.

Più nel dettaglio, durante l'attività di laboratorio, si è evidenziato che la tecnica di sintesi utilizzata presenta pochi vantaggi e numerosi svantaggi.

La metodologia impiegata consente di ottenere polveri composite di dimensioni nanometriche, con un elevato grado di omogeneizzazione delle fasi, risultando, così, particolarmente idonea per la preparazione di polveri composite. D'altro canto, però, la metodologia seguita, si è rivelata spesso problematica, in particolare a causa dei numerosi passaggi necessari per l'ottenimento delle polveri finali, che possono essere causa di contaminazione dei prodotti, e dei tempi lunghi di processo.

Le polveri ottenute mediante la sintesi per coprecipitazione, sono poi caratterizzate da una elevata attitudine a formare agglomerati, caratteristica tipica delle nanopolveri, ma particolarmente spiccata nel caso considerato. I legami tra le particelle costituenti gli agglomerati, vengono ulteriormente rafforzati dalla fase di calcinazione. Durante questa fase, le temperature elevate e i tempi medio-lunghi necessari per ottenere la trasformazione degli idrossidi di alluminio in ossidi e la formazione della zirconia nella polvere, causano la formazione di aggregati di dimensioni micrometriche, anche superiori ai 40-50 μm , non facilmente distruggibili. Inoltre, la morfologia estremamente irregolare di tali aggregati è sfavorevole ad un impacchettamento ottimale durante la fase di pressatura, causando la formazione di porosità e determinando così scarse densità nei prodotti verdi e conseguentemente nel sinterizzato.

Al termine di questa prima fase di attività sperimentale, si può concludere che utilizzando la tecnica di sintesi per coprecipitazione per la produzione di polveri composite allumina zirconia, è necessario, per ottenere prodotti finali con buone caratteristiche di densità, controllare accuratamente la fase di calcinazione delle polveri che risulta di cruciale importanza, in modo che queste risultino costituite da aggregati che possano essere distrutti durante la fase di consolidamento e sinterizzazione.

Nel capitolo successivo, si dimostrerà come l'utilizzo di una tecnica di calcinazione non convenzionale, come quella che prevede l'utilizzo delle microonde per indurre il riscaldamento, può avere degli effetti importanti nella riduzione delle temperature e dei tempi di esposizione necessari per l'ottenimento degli ossidi nella polvere finale. Minori tempi di esposizione dei campioni non consentono alle particelle di formare aggregati così duri da essere così difficilmente distrutti.

Bibliografia

- [1] D. Sarkar, S. Adak, N.K. Mitra, *Preparation and characterization of an Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behaviour during fracture*. Composites: Part A, 38, 124-131, 2007.
- [2] D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, N. Mitra. *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO₂ doped Al₂O₃ nanopowder*. Ceramics International, 33(7), 1275-1282, 2007.
- [3] J.S. Hong, S.D. De la Torre, K.Miyamoto, H.Miyamoto, L. Gao, *Crystallization of Al₂O₃-ZrO₂ solid solution powders prepared by coprecipitation*. Materials Letters, 37, 6-9, 1998.
- [4] G.L. Messing, M. Kumangi, *Low-temperature sintering of seeded sol-gel derived, ZrO₂-toughened Al₂O₃ composites*, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1), 40-44, 1989.
- [5] M. Balasubramanian, S.K. Malhotra, C.V. Gokularathnam, *Synthesis and mechanical properties of sol-gel derived alumina-zirconia composites*. J. Mater. Process. Tech. 67, 1-3, 1997.
- [6] W. H. Gitzen, *Alumina as a ceramic material*. The American Ceramic Society, Westerville, OH, U.S.A., 1970.

CAPITOLO 5. SINTESI DI NANOPOLVERI ALLUMINA-ZIRCONIA CON IL METODO DEI CITRATI E CALCINAZIONE DELLE POLVERI MEDIANTE RISCALDAMENTO CON LE MICROONDE

Visti i risultati ottenuti al termine dell'attività sperimentale, svolta durante il primo anno di dottorato, l'attenzione è stata focalizzata sulla possibilità di individuare tecniche di sintesi alternative alla coprecipitazione, come quella illustrata in questo capitolo e nel successivo, che si dimostrassero più convenienti per la preparazione di nanopolveri composite allumina-zirconia. Inoltre, poiché si è visto che la fase di calcinazione delle polveri risulta un passaggio di fondamentale importanza, nel determinare le sue caratteristiche finali, si sono voluti indagare gli effetti della calcinazione condotta con una "sorgente" di calore non convenzionale, come quella delle microonde, sulle caratteristiche delle polveri ottenute sia per coprecipitazione, che mediante sintesi con il metodo dei citrati.

Questa fase del lavoro è stata condotta presso l'Istituto di Tecnologia dei Polimeri e Ingegneria dei Materiali dell'Università di Loughborough (UK) durante il periodo di ricerca del Dottorato svolto all'estero.

5.1 Procedura sperimentale

Una polvere 95 mol% Al_2O_3 -5 mol% ZrO_2 è stata ottenuta utilizzando il metodo dei citrati (per un approfondimento della tecnica si veda il capitolo 2, par. 2.3.4) seguendo la procedura riportata di seguito: dell'acido citrico è stato disciolto in acqua bi-distillata, alluminio nitrato nonaidrato (98,5%, Merck) è stato aggiunto alla soluzione posta sotto continua agitazione ed infine, dello zirconio nitrato in soluzione (99,9%, Merck) è stato addizionato alla miscela di partenza. Una volta dissolti perfettamente tutti i reagenti, la soluzione è stata portata alla temperatura di 80°C, ponendo il beaker, in cui era contenuta, in un bagno ad olio su una piastra riscaldante elettrica.

La soluzione, sottoposta ad agitazione continua, è stata mantenuta alla temperatura di 80°C fino alla formazione di un gel di colore giallastro, con una riduzione di circa 1/3 del volume iniziale del liquido contenuto nel beaker. Il gel ottenuto, è stato poi trasferito in unfornetto tubulare e trattato alla temperatura di 250°C per 2 ore (con una velocità di riscaldamento 10°C/min). Al termine del trattamento è stato ottenuto un composto di colore marrone-giallastro estremamente soffice, che è stato poi macinato in un mortaio di agata. I dettagli relativi ai quantitativi di reagenti impiegati per la sintesi sono riportati in tab. 5.1. La procedura seguita è simile a quella riportata in [1-4].

Reagenti	w (g)
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	8,072
Zr(NO ₃) ₂ in soluzione	0,122
Acido Citrico	9,008

Tab. 5.1 Quantità in peso (w) dei reagenti disciolti in 100 ml di H₂O bi-distillata, le quantità sono state calcolate per ottenere 1 g di polvere composita allumina-zirconia

La polvere ottenuta mediante questo metodo (fig. 5.1) presenta alcune caratteristiche di immediato riscontro, che la differenziano da quella ottenuta per precipitazione. In particolare, rispetto alla polvere allumina-zirconia ottenuta per precipitazione, quella ottenuta con il metodo dei citrati, risulta più facile da macinare, tanto che è stato sufficiente un solo passaggio al mortaio di agata per ottenere una polvere estremamente fine. Nel caso precedente invece, dopo l'essiccamento e ancor prima della calcinazione, il precipitato si presentava particolarmente duro, tanto da rendere necessaria la macinazione utilizzando delle sfere di zirconia.



Fig. 5.1 Polvere ottenuta mediante sintesi con il metodo dei citrati (campione AZCT)

In aggiunta, il metodo permette di evitare totalmente il passaggio della filtrazione e del lavaggio del precipitato, il che riduce significativamente i tempi necessari allo svolgimento dell'intero processo. Mentre, infatti, nel caso precedente per ottenere la polvere finale era necessaria circa una settimana di lavoro, in questo caso la sintesi necessita solo di un giorno.

5.2 Calcinazione convenzionale e con le microonde delle polveri

Una volta ottenuta la polvere con il metodo dei precipitati, è stato condotto uno studio per verificare se, eseguendo la fase di calcinazione, necessaria per l'ottenimento degli ossidi, in un forno a microonde, si evidenziassero dei vantaggi rispetto alla calcinazione in un forno convenzionale. Si è dunque proceduto ad un confronto tra le due tecniche, utilizzando la polvere ottenuta per coprecipitazione, secondo la procedura impiegata nel capitolo 4, par.4.1, e la polvere ottenuta con il metodo dei citrati.

Le due tipologie di polvere sono state calcinate sia in una muffola tradizionale, che utilizzando un forno a microonde con applicatore multimodale (che opera alla frequenza di 2.45 GHz), installato presso i laboratori dell'Università di Loughborough (UK) (fig. 5.2).

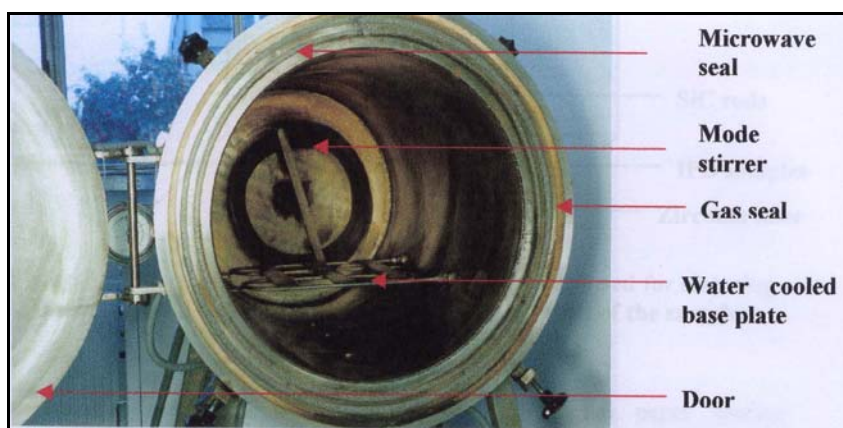


Fig. 5.2 Forno a microonde impiegato per la calcinazione dei campioni, installato presso i laboratori dell'Istituto di Tecnologia dei Polimeri e Ingegneria dei Materiali (IPTME) dell'Università di Loughborough (UK)

Per la calcinazione in muffola si è utilizzata una rampa di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e una stasi di 2 ore per ogni temperatura scelta, seguita da raffreddamento naturale.

Le temperature delle calcinazioni dei due campioni sono indicate nello schema riportato in fig. 5.3.

Per la calcinazione nel forno a microonde, la temperatura massima (stabilita a 700°C) veniva regolata innalzando di piccoli intervalli la potenza, fino a raggiungere il valore prestabilito. Questo passaggio costituisce una fase estremamente delicata, poiché, è molto importante che il campione raggiunga la temperatura stabilita gradualmente. Improvvisi sbalzi di temperatura possono, infatti, causare difetti nel materiale o riscaldamenti differenziali.

Le polveri sono state posizionate all'interno di un crogiuolo di allumina, sistemato nella parte centrale della camera tubulare del forno (fig. 5.2) su un porta campioni raffreddato con un sistema ad acqua. La temperatura dei campioni durante la calcinazione è stata continuamente monitorata utilizzando un pirometro, con il quale veniva misurata sia la temperatura della polvere contenuta nella parte centrale del crogiuolo, che quella contenuta nelle parti più esterne.

Una volta accertato che tutto il campione avesse raggiunto omogeneamente la temperatura prestabilita, questa è stata mantenuta per 30 minuti.

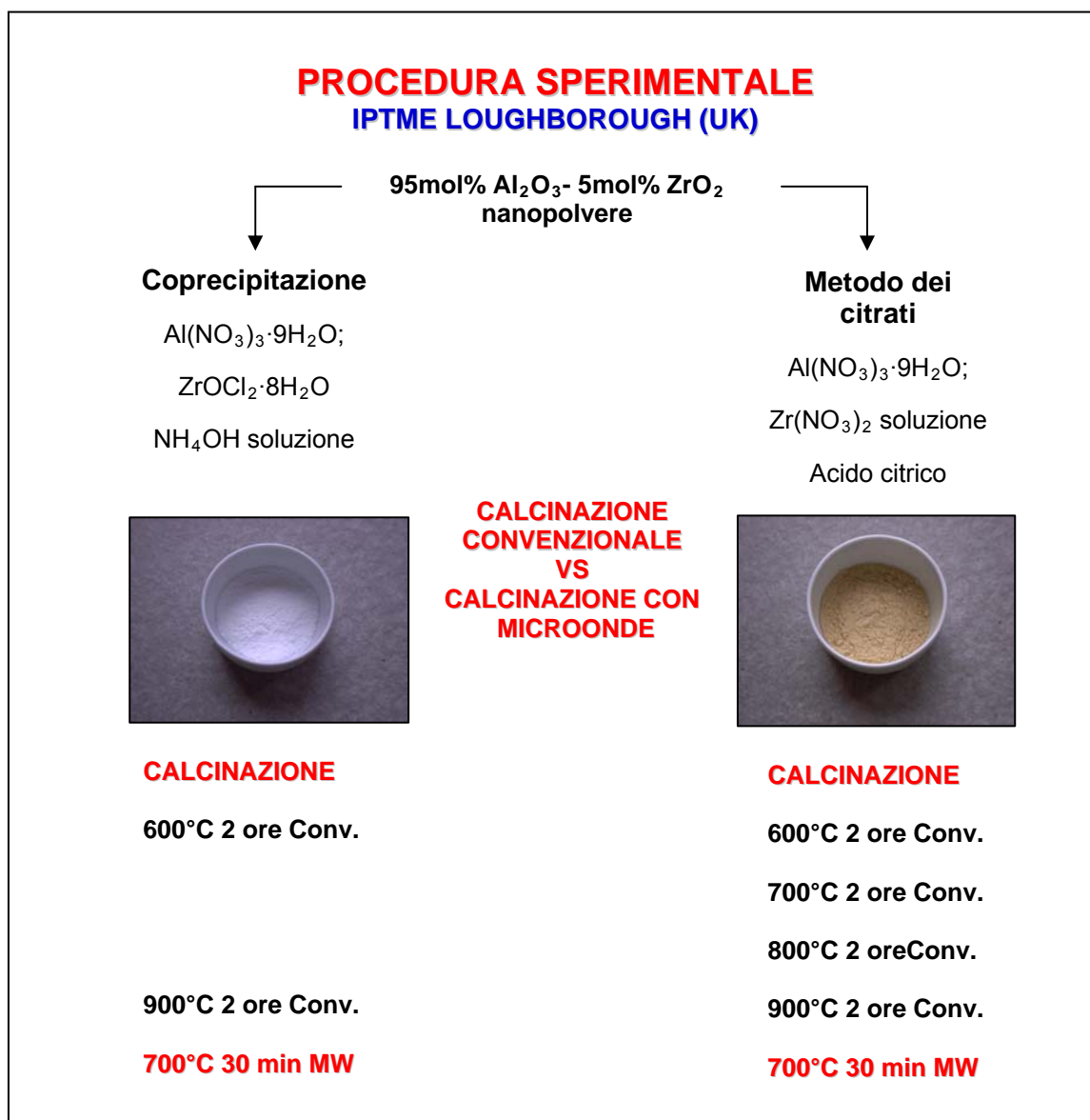


Fig. 5.3 Schematizzazione del lavoro svolto in cui sono indicate le temperature di calcinazione alle quali sono stati condotti gli esperimenti e i campioni di polvere ottenuti. A sinistra la polvere allumina-zirconia prodotta per coprecipitazione, a destra la polvere allumina-zirconia ottenuta con il metodo dei citrati.

È stato necessario condurre più volte gli esperimenti nel forno a microonde, in modo da individuare una procedura ottimale di calcinazione, con il fine di ottenere un riscaldamento il più possibile omogeneo ed efficace. In alcuni casi, infatti, si è osservata, per tempi minori ai 30 min di trattamento alla temperatura massima di calcinazione, la mancata trasformazione della polvere, che si presentava bianca al suo

interno e nera in superficie. Tale fenomeno era evidenza del profilo tipico di temperatura del riscaldamento e microonde, in cui la zona più superficiale del campione rimaneva più fredda rispetto al suo interno e pertanto le trasformazioni avvenute in questa zona del campione non erano complete.

5.3 Effetti della calcinazione a microonde rispetto a quella convenzionale

Una volta calcinate, le polveri sono state analizzate mediante diffrazione a raggi X per individuare le fasi cristalline formatesi ed operare un confronto tra i risultati delle due tecniche. I risultati relativi alla polvere allumina-zirconia ottenuta per coprecipitazione (campione AZC) calcinati, sia in maniera convenzionale, che con le microonde a varie temperature sono illustrati in fig. 5.4.

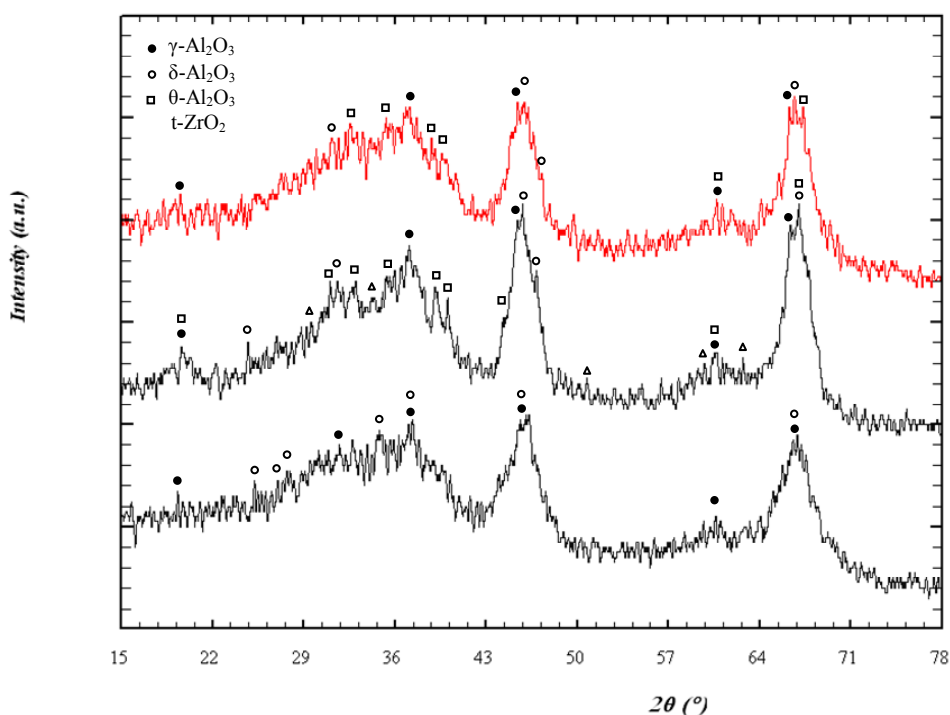


Fig. 5.4 Fasi cristalline individuate mediante XRD per il campione AZC dopo calcinazione convenzionale (in nero) e con le microonde (in rosso).

Nella tabella 5.2 sono riportate le fasi cristalline identificate alle varie temperature di calcinazione con i due metodi di preparazione.

Temperatura di calcinazione (°C)	Tempo (min)	Fasi cristalline
600, Convenzionale	120	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃
700, Convenzionale	-	-
800, Convenzionale	-	-
900, Convenzionale	120	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃ , t-ZrO ₂
700, Microonde	30	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃

Tab. 5.2 Fasi cristalline identificate nel campione AZC alle varie temperature di calcinazione

Come si può osservare dai risultati ottenuti in questo caso, non si notano sostanziali differenze nelle fasi individuate a 600 e 900°C dopo calcinazione convenzionale e quelle individuate dopo calcinazione con le microonde a 700°C. Le fasi presenti sono costituite da γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃ per la calcinazione convenzionale a 600°C e per quella a 700°C con le microonde. Mentre dopo calcinazione convenzionale a 900°C, oltre alle fasi citate si osserva anche la presenza della zirconia tetragonale, in accordo con i risultati ottenuti per la stessa polvere illustrati nel capitolo 4.

I risultati ottenuti, invece per la polvere allumina-zirconia ottenuta con il metodo dei citrati, polvere AZCT (fig. 5.5) sono del tutto differenti.

In questo caso le fasi cristalline identificate nella polvere calcinata a 700°C per 30 minuti con le microonde, sono le stesse osservate nella polvere allumina-zirconia calcinata a 900°C per due ore in maniera convenzionale. In entrambe le polveri sono state individuate le seguenti fasi: γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, t-ZrO₂ (tab.5.3). Come è possibile osservare dai diffrattogrammi, l'effetto delle microonde è ben visibile confrontando il campione AZCT calcinato a 900°C per due ore in muffola e quello calcinato alla stessa temperatura per 30 min con le microonde. Nel primo caso il campione si presenta amorfo, nel secondo caso invece è possibile rilevare la presenza delle specie cristalline sopra elencate.

I risultati ottenuti per il campione AZCT mostrano che la calcinazione con l'uso delle microonde comporta minori tempi di trattamento e necessita di temperature significativamente più basse per la formazione delle fasi cristalline rispetto ai trattamenti convenzionali.

Attualmente, sono riportati in letteratura, pochissimi lavori riguardanti la calcinazione dei materiali con le microonde [5]. Risultati simili a quelli osservati in questo lavoro sono stati, ad esempio, riportati per la calcinazione di polveri di PZT e PLZT da [6] dove viene osservata una riduzione significativa sia delle temperature e soprattutto dei tempi nel trattamento delle polveri con le microonde.

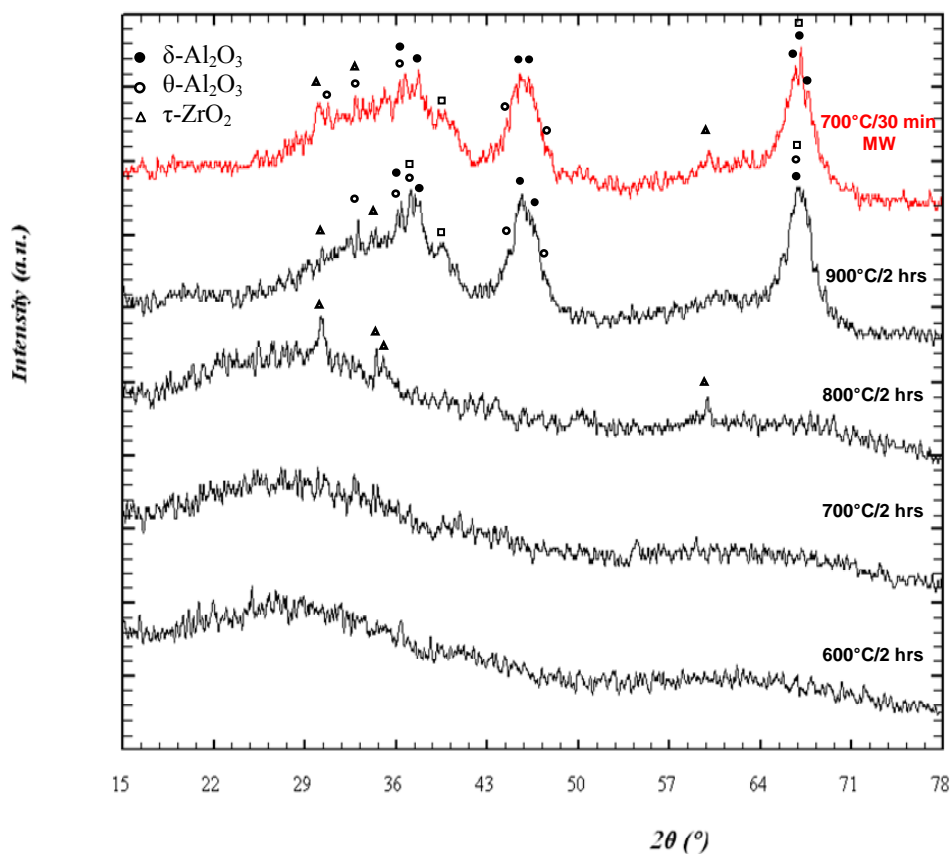


Fig. 5.5 Fasi cristalline individuate mediante XRD per il campione AZCT dopo calcinazione convenzionale (in nero) e con le microonde (in rosso).

Ancora, l'effetto della diminuzione delle temperature di cristallizzazione delle fasi e ridotti tempi di trattamento sono riportati nella calcinazione di materiali precursori per l'ottenimento di materiali ceramici superconduttori [7].

In quest'ultimo lavoro è possibile osservare come l'intero ciclo per la produzione di ceramici superconduttori eseguito con le microonde (calcinazione, sinterizzazione) permetta di ottenere prodotti ceramici con una migliore microstruttura, una minore porosità e caratteristiche uguali o superiori a quelle degli stessi prodotti ottenuti in maniera convenzionale.

Temperatura di calcinazione (°C)	Tempo (min)	Fasi cristalline
600, Convenzionale	120	-
700, Convenzionale	120	-
800, Convenzionale	120	t-ZrO ₂
900, Convenzionale	120	γ -Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃ , θ- Al ₂ O ₃ , t-ZrO ₂
700, Microonde	30	γ -Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃ , θ- Al ₂ O ₃

Tab. 5.3 Fasi cristalline identificate nel campione AZCT alle varie temperature di calcinazione

5.4 Discussione dei risultati

Dai risultati ottenuti in questa fase del lavoro sperimentale si è osservato che utilizzando il metodo dei citrati è possibile ottenere polveri allumina-zirconia estremamente facili da macinare e prive di agglomerati duri, come nel caso della polvere allumina-zirconia ottenuta per coprecipitazione.

Inoltre, tale metodo è più conveniente in termini di tempo, poiché permette di evitare alcuni passaggi problematici, tipici della coprecipitazione, costituiti dalla fase di filtrazione e lavaggio dei precipitati.

La calcinazione della polvere, ottenuta con il metodo dei citrati, con le microonde, presenta i seguenti vantaggi: la formazione degli ossidi di alluminio avviene a

temperature più basse, rispetto alla formazione degli stessi, mediante calcinazione convenzionale. Più nel dettaglio la formazione degli ossidi si osserva ad una temperatura di 200°C inferiore, rispetto alla calcinazione convenzionale. Anche nei tempi di trattamento si osserva una riduzione significativa: per quanto riguarda i tempi di stasi alla massima temperatura, si passa da 120 min nella calcinazione convenzionale a 30 min a quella con le microonde e bisogna, inoltre, considerare che, mentre un ciclo intero di calcinazione convenzionale, come quello ad esempio condotto a 900°C/ 2 ore, necessita in totale, compresa la rampa e il raffreddamento, di circa 6-7 ore, nel caso delle microonde è necessaria circa 1 ora e mezza in totale.

L'esposizione della polvere a temperature più ridotte e per tempi minori di trattamento è particolarmente conveniente per il processamento di polveri nanometriche, poiché, riduce la possibilità di formazione di aggregati particolarmente duri, come dimostrato dalle caratteristiche della polvere ottenuta, che risulta estremamente facile da macinare. Il metodo poi è preferibile a quello convenzionale poiché è più rapido e consente una riduzione anche dei costi e del dispendio di energia legato all'intero processo.

Bibliografia

- [1] Li Jiang, Wu Yusong, Pan Yubai, Guo Jingkun. *Influence of citrate-to-nitrate ratio on the thermal behavior and chemical environment of alumina gel*. *Ceramics International* 33, 735–738, 2007.
- [2] J. Chandradass, J. H. Yoon, D.-S. Bae, *Synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by citrate–nitrate process*. *Materials Science and Engineering A*, 473, 360–364, 2008.
- [3] J. Li, Y. Wu, Y. Pan, J. Guo, *Alumina precursors produced by gel combustion*. *Ceramics International*, 33, 361–363, 2007.
- [4] J. Chandradass, M. H. Kim, D.-S. Bae, *Influence of citric acid to aluminium nitrate molar ratio on the combustion synthesis of alumina–zirconia nanopowders*. *Journal of Alloys and Compounds*, 470, L9–L12, 2009.
- [5] J.G.P. Binner ed., *Advanced Ceramic Processing and Technology*, Vol. 1, Noyes Publications, New Jersey, 1990.
- [6] W.B. Harrison, M.R.B Hanson, B.G. Koepke, *Microwave processing and sintering of PZT and PLZT ceramics*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 124, 279-288, 1988.
- [7] I. Ahmad, G.T Chander, D.E. Clarke, *Processing of superconducting ceramics using microwave energy*. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 124, 239-246, 1988.

CAPITOLO 6. SINTESI DI NANOPOLVERI ALLUMINA-ZIRCONIA MEDIANTE TRATTAMENTO IDROTERMALE ASSISTITO DA MICROONDE

Visti i risultati promettenti connessi con l'uso delle microonde nella fase di calcinazione delle polveri allumina-zirconia di cui si è parlato nel capitolo 5, nell'ultima fase di attività sperimentale del dottorato, si è deciso di sperimentare una tecnica di sintesi molto innovativa, quale la sintesi idrotermale assistita da microonde.

In questa metodologia di sintesi, l'energia associata alla radiazione elettromagnetica delle microonde viene convertita in calore, a causa dello sviluppo di fenomeni di conduzione ionica e polarizzazione elettrica (di cui si è parlato nel cap. 3) in alcune tipologie di materiali. Lo sviluppo del calore, che si attiva a partire dall'interno del materiale, è immediato e va ad interessare principalmente il volume del campione e non l'ambiente esterno. Inoltre, esso è simultaneo con l'accensione e lo spegnimento della sorgente di produzione delle microonde, pertanto la temperatura necessaria per lo svolgimento delle reazioni chimiche viene raggiunta più velocemente e con tempi estremamente ridotti, rispetto ad un riscaldamento condotto in maniera convenzionale.

La parte sperimentale relativa alla sintesi idrotermale assistita da microonde è stata eseguita presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria dei materiali e dell'Ambiente (DIMA) dell'Università di Modena, mentre le successive fasi di trattamento dei campioni (lavaggio, essiccazione e calcinazione) sono state eseguite presso i laboratori del Centro Ceramico di Bologna.

6.1 Procedura sperimentale

Il trattamento idrotermale assistito da microonde è stato utilizzato per ottenere quattro differenti campioni: AZA, AZB, AZC, AZD.

Le procedure utilizzate per ogni campione vengono di seguito riportate: quattro miscele iniziali, AZAm, AZBm, AZCm, AZDm, sono state preparate come materiali di partenza. Le miscele AZAm e AZBm sono state ottenute miscelando una soluzione 0,5

M di $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,5% Sigma Aldrich), una soluzione 0,5 M di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Alfa Aesar) e una soluzione 0,5M di NaOH (85% Carlo Erba). Le soluzioni sono state pesate direttamente nei vessel di teflon del dispositivo di digestione a microonde, in quantità tali da ottenere una polvere 95 mol% Al_2O_3 – 5 mol% ZrO_2 (per i dettagli si veda tab. 6.1). Il campione AZBm è stato lasciato in agitazione per 48 ore prima del trattamento.

La miscela AZCm è stata ottenuta miscelando una soluzione 0,5 M di $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,5% Sigma Aldrich), una soluzione 0,5 M di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99,9% Alfa Aesar), e una soluzione 0,5M di NaOH (85% Carlo Erba) e diluendo con glicole dietilenico (99,5% Carlo Erba).

Infine, la miscela AZDm è stata prelevata (10 ml) dalla soluzione ottenuta, dopo sintesi mediante coprecipitazione (capitolo 4), preparata miscelando una soluzione 0,5M di $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98,5% Merck), una soluzione 0,5 M di $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e aggiungendo una soluzione 1:1 di H_2O e NH_4OH (30 vol% Carlo Erba) fino a raggiungimento di $\text{pH} \approx 9$, lasciata poi in agitazione per 48 ore.

Le quattro miscele iniziali sono state trattate in un sistema per digestione a microonde (Milestone ETHOS TC) (fig. 6.1), che opera ad una frequenza di 2.45 GHz ed è provvisto di un sistema di controllo della pressione.



Fig. 6.1 Il sistema di digestione a microonde utilizzato per la sintesi delle nanopolveri allumina-zirconia. Nell'immagine è ben visibile, al centro, uno dei vessel in teflon nel quale sono state trattate le miscele, collegato ad un sistema di controllo della pressione.

Il volume delle miscele all'interno dei vessel è stato calcolato considerando che, i volumi massimo e minimo che possono essere contenuti nei vessel, per il dispositivo utilizzato, sono rispettivamente di 8 ml e 12 ml.

Il trattamento idrotermale assistito da microonde è stato condotto alla temperatura di 200°C, per due ore. Dopo il trattamento, i prodotti ottenuti sono stati raccolti e lavati con acqua bi-distillata mediante centrifugazione, fino alla totale eliminazione dei cloruri residui ed essiccati in stufa a 40°C per 24 ore. Infine, sono stati disaggregati in mortaio di agata.

Miscele iniziali	Vol. (ml)	T _m * (ore)	REAGENTI			
			0.5 M AlCl ₃ ·6H ₂ O (ml)	0.5 M ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (ml)	0.5 M NaOH (ml)	Glicole dietilenico (ml)
AZAm	12	0	2.88	0.16	8.96	-
AZBm	12	48	2.88	0,16	8,96	-
AZCm	12	0	1.44	0.08	4.48	6
AZDm**	10	48	-	-	-	-

*T_m=tempo di miscelazione.

** il campione AZDm è stato prelevato direttamente (nel volume indicato) dalla soluzione utilizzata per la sintesi mediante coprecipitazione (capitolo 4).

Tab. 6.1 Dettagli relativi alla preparazione delle miscele iniziali.

6.2 Caratterizzazione dei precipitati

I quattro precipitati ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi diffrattometrica ai raggi X per individuare le fasi cristalline presenti dopo il trattamento idrotermale assistito da microonde. I campioni, accuratamente macinati in mortaio di agata sono stati analizzati utilizzando un diffrattometro Philips PW1820/00 installato presso il Centro Ceramico di Bologna in un intervallo angolare di scansione 2θ di 10-80°, a

temperatura ambiente con una velocità di scansione di $0.005^\circ/\text{s}$. I risultati per i campioni AZA e AZB sono riportati in fig. 6.2, quelli relativi al campione AZC in fig. 6.3 e quelli relativi al campione AZD in fig. 6.4.

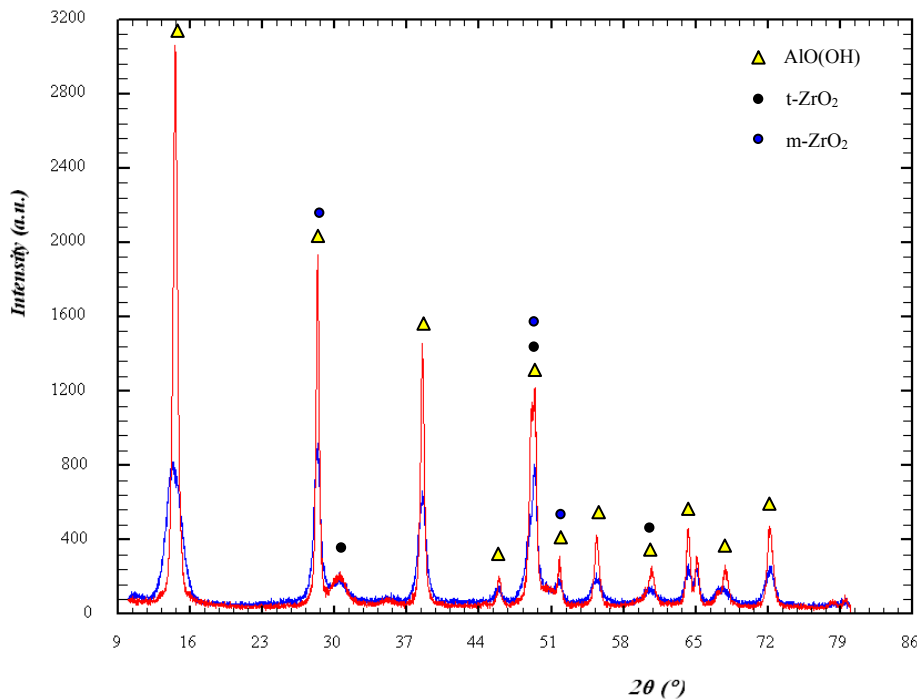


Fig. 6.2 Fasi cristalline individuate mediante analisi ai raggi X per i campioni AZA (in blu) e AZB (in rosso)

Nel caso dei campioni AZA e AZB i diffrattogrammi ottenuti, mostrano che, dopo il trattamento idrotermale con le microonde, il precipitato è composto da zirconia tetragonale e monoclina, in accordo con [1] e da idrossido di alluminio (boehmite, AlO(OH)). Il trattamento idrotermale con le microonde consente dunque di ottenere direttamente la formazione della zirconia come ossido, mentre, l'allumina è presente ancora sottoforma di idrossido. Confrontando i due diffrattogrammi, si osserva che il grado di cristallizzazione (intensità dei picchi) è più elevato per il campione AZB, ovvero quello lasciato in agitazione per 48 ore. Anche la larghezza dei picchi è differente tra i due diffrattogrammi. Nel caso del campione AZB si osservano picchi più stretti rispetto a quanto rilevato nel campione AZA. Tutto ciò dà una indicazione sulla dimensione dei cristalliti, che nel caso del campione AZA sono più piccoli. Dai dati ottenuti si osserva, dunque, che il tempo di miscelazione ha degli effetti sul grado di

crystallization del materiale e sulle dimensioni dei cristalliti, più in dettaglio, aumentando il tempo di miscelazione, l'intensità dei picchi è maggiore e maggiore è la dimensione dei cristalliti.

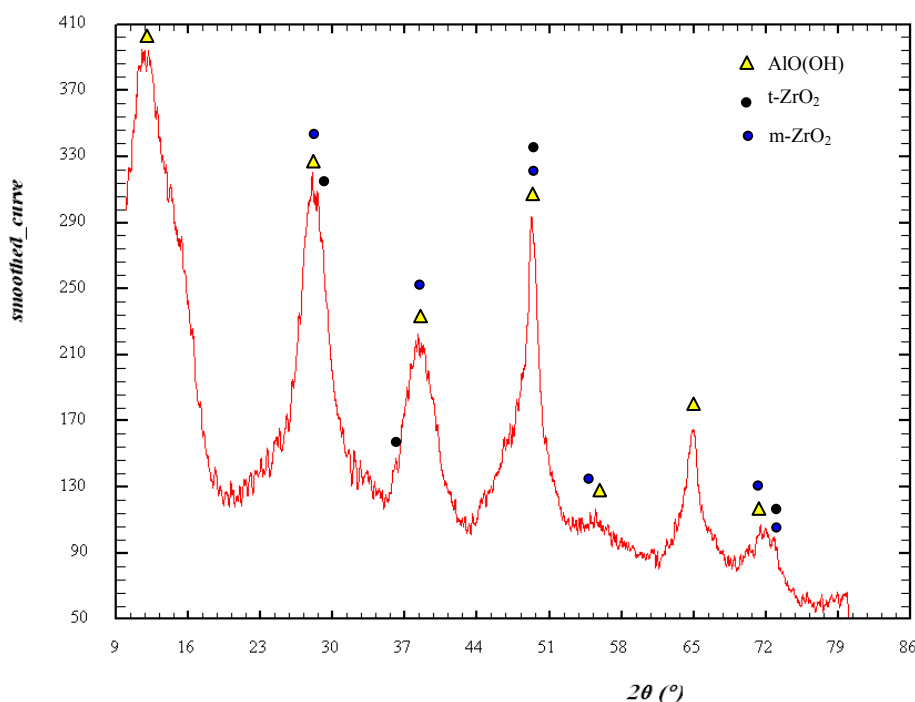


Fig. 6.3 Fasi cristalline individuate mediante analisi ai raggi X per il campione AZC (miscela diluita con glicole dietilenico)

Nel caso del campione AZC, il diffrattogramma ottenuto mostra dei picchi molto più larghi, a dimostrazione della presenza di cristalliti estremamente piccoli. Tale fenomeno rende più difficoltosa l'individuazione delle fasi, tuttavia anche qui è possibile individuare la presenza della zirconia, tetragonale e monoclinica, e dell'allumina, presente come idrossido (boehmite).

Infine, nel campione AZD (fig. 6.4) le fasi cristalline individuate sono esattamente le stesse individuate nel caso dei campioni AZA e AZB.

Si può dunque osservare che anche variando il tipo di reagenti impiegati, si riscontra sempre la presenza di zirconia, in fase tetragonale e monoclinica, mentre l'allumina è presente sempre sotto forma di idrossido. Il diverso tipo di reagenti impiegati o i differenti tempi di miscelazione delle soluzioni iniziali hanno degli effetti sul grado di

crystallization and on the size of the crystallites, while they do not significantly influence the phases obtained.

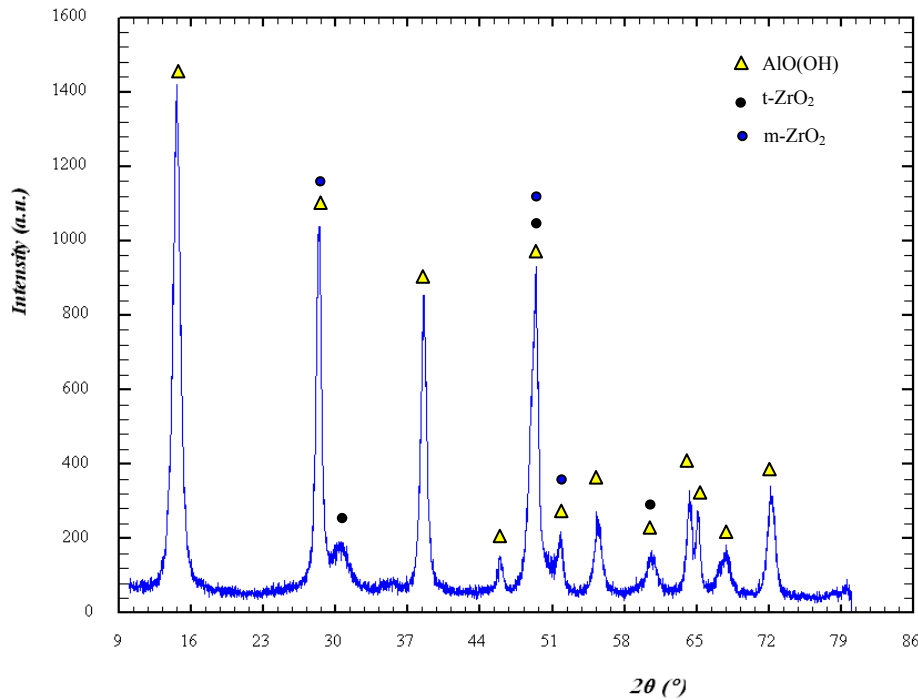


Fig. 6.4 Fasi cristalline individuate mediante analisi ai raggi X per il campione AZD.

6.3 Calcination and characterization of the obtained powders

The powders obtained by microwave-assisted hydrothermal treatment were calcined in a furnace at three different temperatures: 400, 450 and 500°C, with a dwell time at the maximum temperature of 5 minutes.

After calcination at the pre-established temperatures, the powders were analyzed by X-ray diffraction to examine the evolution and transformation of the phases in each step. The initial goal is always to obtain a final alumina-zirconia powder composed of aluminum and zirconium oxides. Subsequently, the diffraction patterns related to the phase transformation for each sample will be shown. In fig. 6.5 is shown the comparison between the identified crystalline phases, as the calcination temperature varies, for the sample AZA. As can be observed from

diffattogramma, già alla temperatura di 450°C dopo 5 min di stasi, gli idrossidi di alluminio sono trasformati negli ossidi γ -Al₂O₃ e δ -Al₂O₃, mentre la zirconia è presente come fase tetragonale (t-ZrO₂).

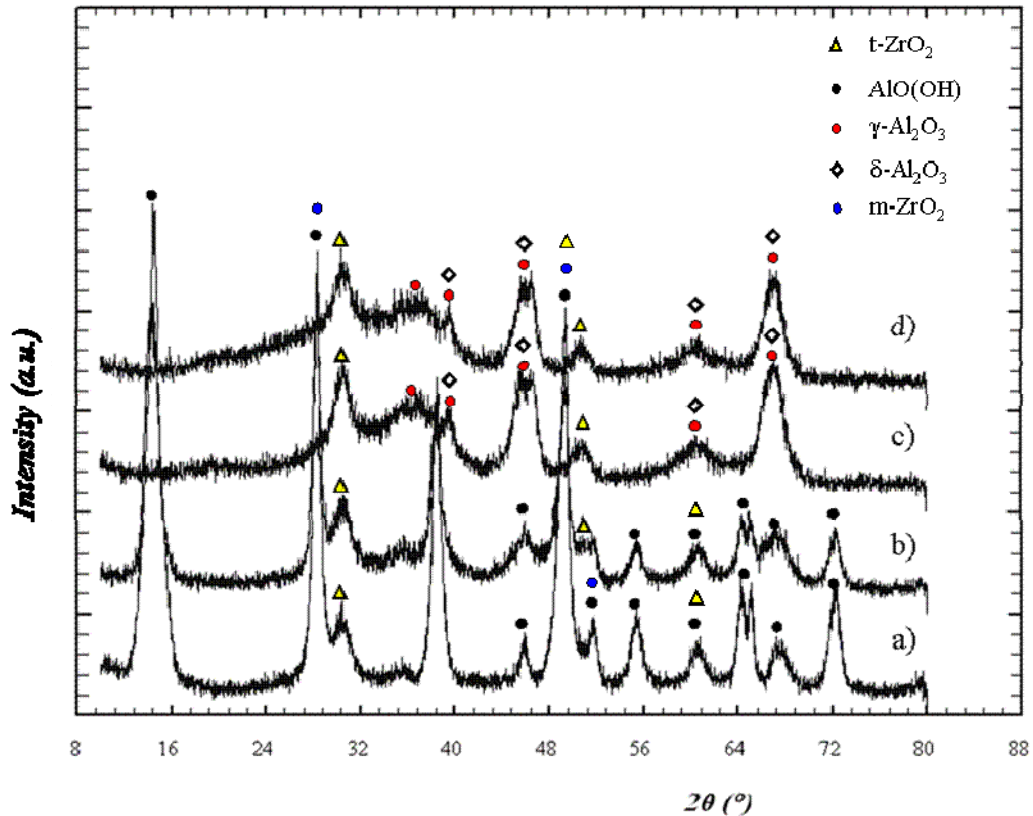


Fig. 6.5 Diffattogrammi relativi al campione AZA calcinato in aria a varie temperature: a) campione tal quale dopo trattamento idrotermale con microonde, b) dopo calcinazione a 400°C, c) dopo calcinazione a 450°C, d) dopo calcinazione a 500°C

La stessa tendenza è individuabile anche negli altri campioni. I diffattogrammi relativi alla polvere AZB sono riportati in fig. 6.6, mentre quelli relativi ai campioni AZC e AZD sono riportati rispettivamente nelle figg. 6.7 e 6.8.

Alcune differenze si notano per il campione AZC, in cui l'uso del glicole dietilenico, come solvente nelle miscele iniziali, ha degli effetti particolarmente significativi, poiché determina un ulteriore allargamento dell'ampiezza dei picchi e riduce il grado di cristallinità. In questo campione, già a partire da 400°C si registra la formazione della γ e della δ -Al₂O₃, quindi a 50°C in meno rispetto agli altri campioni. In tab. 6.2 sono riassunte le fasi cristalline individuate ad ogni temperatura. Rispetto alle sequenze di disidratazione degli idrossidi di alluminio in aria riportate da [2], le temperature di formazione della γ e della δ -Al₂O₃ sono inferiori. La differenza è più evidente, in

particolare, per la δ - Al_2O_3 , che, in base alle suddette sequenze, inizia a formarsi per disidratazione della boehmite a partire dai 900°C .

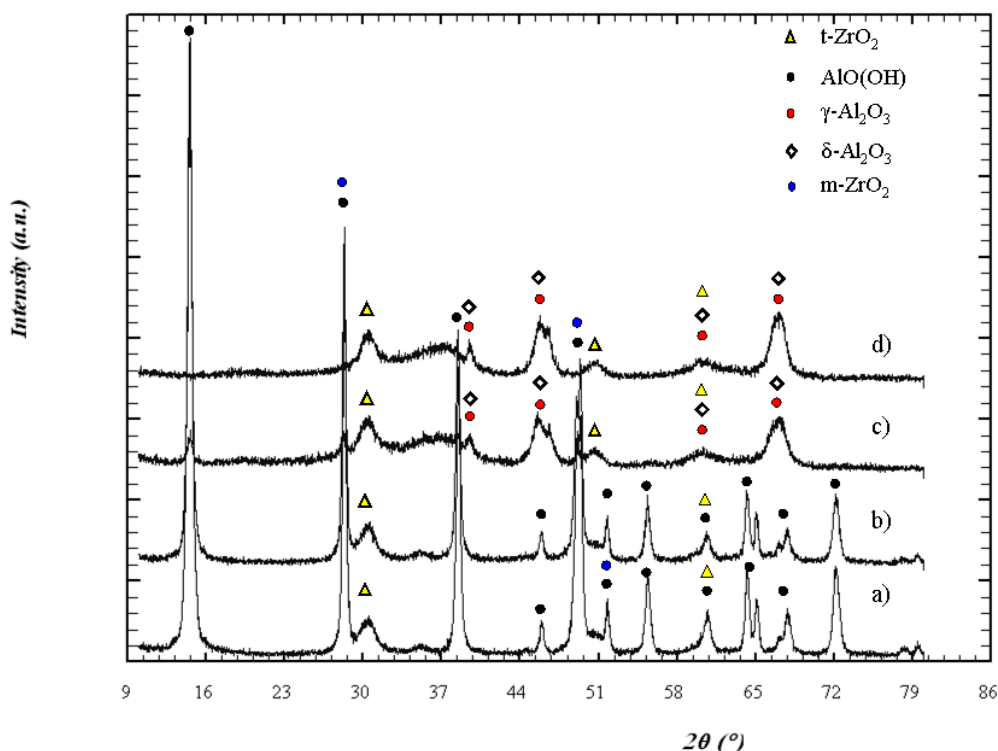


Fig. 6.6 Diffratogrammi relativi al campione AZB calcinato in aria a varie temperature: a) campione tal quale dopo trattamento idrotermale con microonde, b) dopo calcinazione a 400°C , c) dopo calcinazione a 450°C , d) dopo calcinazione a 500°C

I risultati delle analisi cristallografiche dimostrano che non è possibile ottenere la formazione diretta degli ossidi di alluminio dopo il trattamento idrotermale a $200^\circ\text{C}/2$ ore, e che, dopo tale trattamento, l'allumina è presente solo sottoforma di idrossido.

Per verificare se un ulteriore incremento nella temperatura di sintesi, potesse avere degli effetti sulla formazione degli ossidi di alluminio, sono state condotte alcune prove aggiuntive su i campioni A1 e A2, ottenuti mediante trattamento di alcune soluzioni iniziali a base di sola allumina. I campioni sono stati preparati miscelando direttamente nei vessel del dispositivo di digestione a microonde, una soluzione 0,5 M di $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,5% Sigma Aldrich) e una soluzione 0,5 M di NaOH (98,5% Carlo Erba), senza (A1m) e con (A2m) l'aggiunta del glicole dietilenico. I dettagli relativi alla preparazione delle miscele sono riportati in tab.6.3

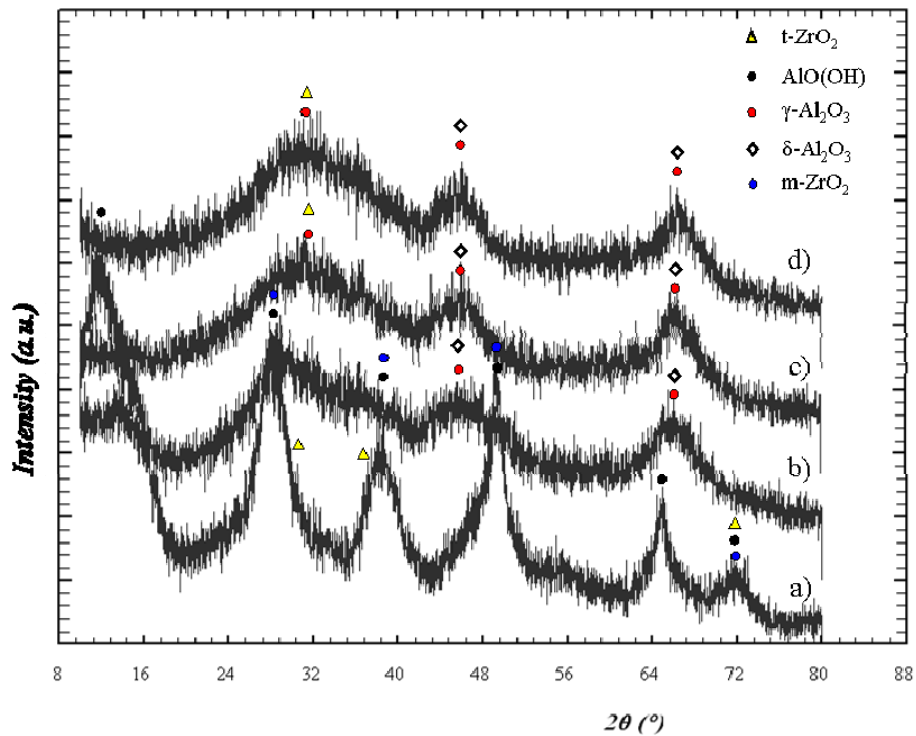


Fig. 6.7 Diffratogrammi relativi al campione AZC calcinato in aria a varie temperature: a) campione tal quale dopo trattamento idrotermale con microonde, b) dopo calcinazione a 400°C, c) dopo calcinazione a 450°C, d) dopo calcinazione a 500°C

L'analisi delle fasi cristalline delle polveri ottenute (fig. 6.9), mostra che, anche innalzando la temperatura di trattamento, l'allumina è presente sempre sottoforma di idrossido e che non si osservano sostanziali differenze, rispetto alle miscele allumina-zirconia. Ciò dimostra anche che l'accoppiamento con un materiale più suscettibile all'interazione con le microonde, come la zirconia, non ha effetti immediati sul responso dell'allumina alla esposizione alle microonde.

Le sintesi sono state condotte a 240°C per 15 min, poiché la stessa prova, condotta per 2 ore, come per i campioni allumina-zirconia, è stata interrotta dallo strumento, a causa del raggiungimento di pressioni elevate nei campioni.

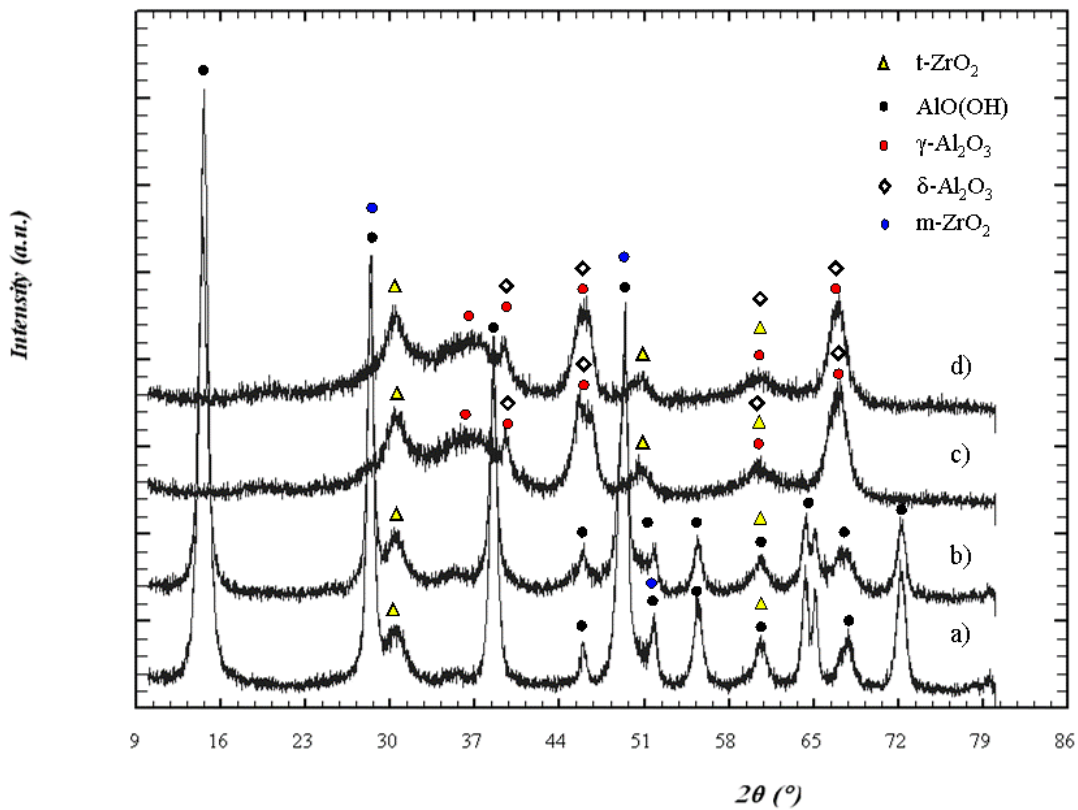


Fig. 6.8 Diffratogrammi relativi al campione AZD calcinato in aria a varie temperature: a) campione tal quale dopo trattamento idrotermale con microonde, b) dopo calcinazione a 400°C, c) dopo calcinazione a 450°C, d) dopo calcinazione a 500°C

Campioni	Fasi identificate mediante diffrazione dei raggi X			
	Mw/Hy (200°C/ 2 ore)	Calc. 400°C/5 min	Calc. 450°C/5 mi	Calc. 500°C/5 mi
AZA	AlOOH (Boehmite) τ -ZrO ₂ , m-ZrO ₂	AlOOH (boehmite) τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂
AZB	AlOOH (Boehmite) τ -ZrO ₂ , m-ZrO	AlOOH (boehmite) τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂
AZC	AlOOH (Boehmite) τ -ZrO ₂ , m-ZrO	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂
AZD	AlOOH (Boehmite) τ -ZrO ₂ , m-ZrO	AlOOH (boehmite) τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂	γ -Al ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ τ -ZrO ₂

Tab. 6.2 Fasi cristalline identificate nelle polveri alle varie temperature di calcinazione

Miscele iniziali	Vol. (ml)	T _m (ore)	REAGENTI		
			0.5 M AlCl ₃ •6H ₂ O (ml)	0.5 M NaOH (ml)	Glicole dietilenico (ml)
A1m	8	0	2	6	-
A2m	12	0	1,5	4,5	6

Tab. 6.3 Dettagli relativi alla preparazione delle miscele A1m e A2m

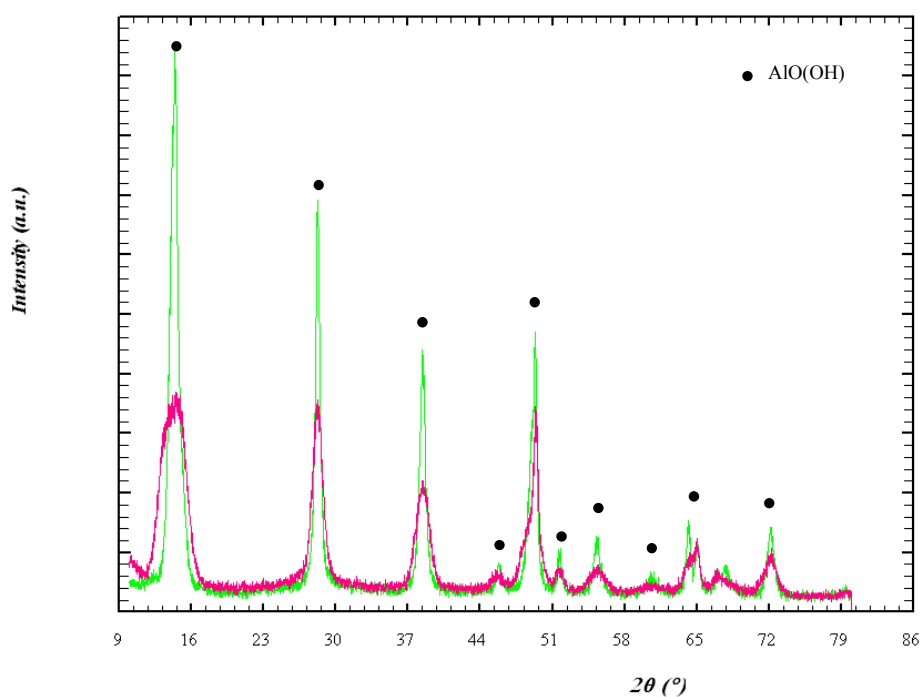


Fig. 6.9 Diffattogramma relativo ai campioni A1 a A2 ottenuti mediante trattamento idrotermale assistito da microonde a 240°C/15 min.

Sulla base delle composizioni di fase delle polveri, due campioni AZA e AZC sono stati selezionati ed analizzati al microscopio elettronico per osservare la forma e la dimensione delle particelle costituenti le polveri. I due campioni, che in base ai

diffratogrammi ottenuti sembrano avere le dimensioni dei cristalliti più piccole, si differenziano nella procedura sperimentale soltanto per l'uso, nel caso del campione AZC, del glicole dietilenico come solvente.

L'analisi è stata condotta al microscopio elettronico a trasmissione (TEM) Jeol JEM 2010, installato presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti dell'Università di Modena (CIGS). I campioni presi in esame sono stati AZA e AZC, calcinati a 500°C per 5 minuti. Nelle figg. 6.10, 6.11 e 6.15 sono riportate alcune immagini relative al campione AZA. Come si può osservare dalle immagini, esso è costituito da strutture a forma di bastoncino di dimensioni nanometriche (*nanorods*), distribuiti insieme a particelle sferoidali, anch'esse di dimensioni nanometriche. I nanorods sono assemblati in pacchetti aventi direzioni preferenziali e, come dimostrato dalla microanalisi condotta al microscopio elettronico (fig. 6.12-6.14) essi sono costituiti esclusivamente da allumina, mentre le particelle sferiche sono costituite da zirconia. Si osserva dunque una netta separazione delle due fasi che assumono due differenti morfologie.

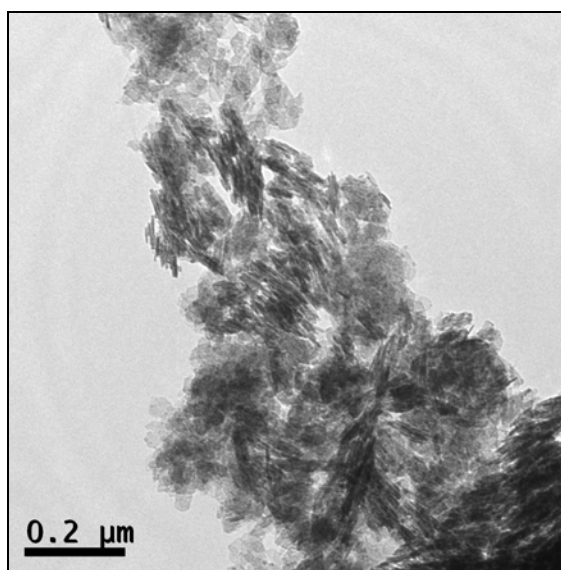


Fig. 6.10 Micrografia TEM del campione AZA calcinato a 500°C/5 min

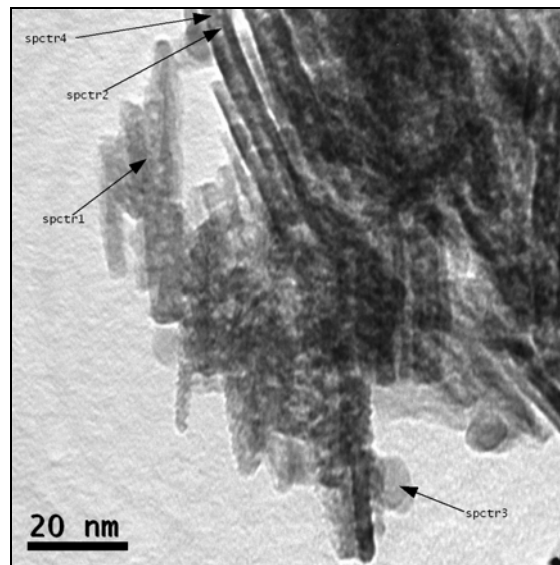


Fig. 6.11 Micrografia TEM del campione AZA calcinato a 500°C/5 min con indicazione delle zone dove è stata effettuata la microanalisi

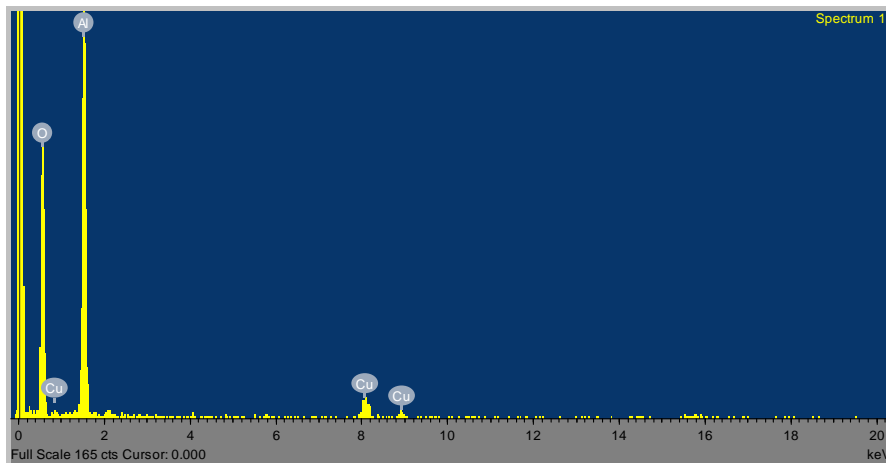


Fig. 6.12 Microanalisi relativa alla zona 1 (spctr 1) del campione AZA mostrato in fig. 6.11

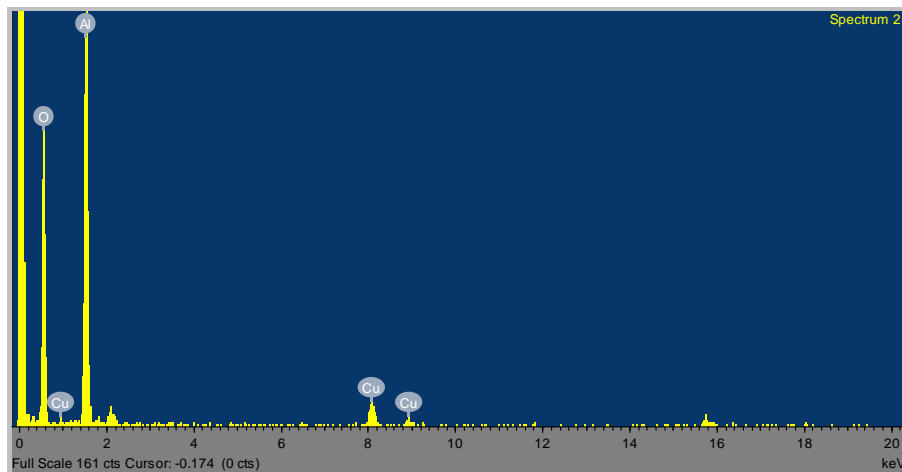


Fig. 6.13 Microanalisi relativa alla zona 2 (spctr 2) del campione AZA mostrato in fig. 6.11

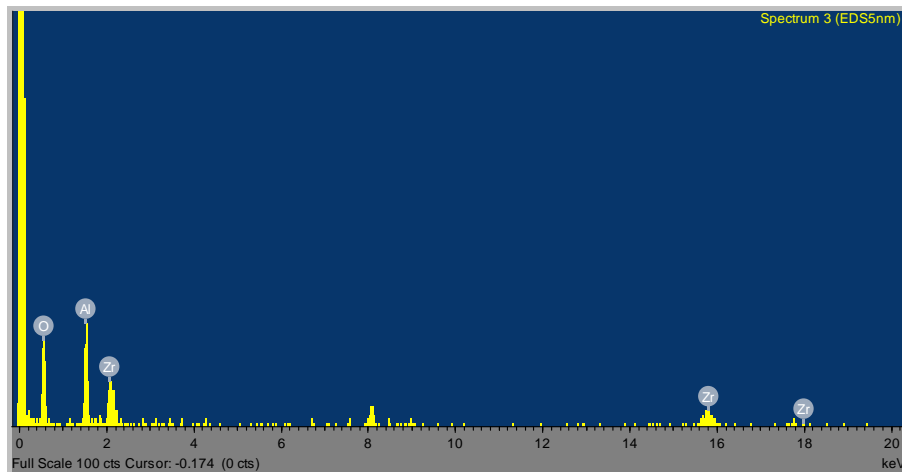


Fig. 6.14 Microanalisi relativa alla zona 3 (spctr 3) del campione AZA mostrato in fig. 6.11

La lunghezza dei nanorods individuati varia da circa 20 a 50 nm, mentre le particelle sferiche hanno un diametro di circa 8-10 nm.

Per verificare in quale stadio avvenisse la formazione dei nanorods, è stata condotta un'ulteriore analisi al TEM sul campione AZA, prima della calcinazione. Si è osservato che la formazione dei nanorods avviene già nella fase di trattamento con le microonde e che tale morfologia non si modifica nelle successive fasi di trattamento termico. La formazione dei nanorods è analoga a quella riscontrata da [3], in cui dei nanotubi di γ - Al_2O_3 sono stati ottenuti per decomposizione termica di boehmite, preparata mediante sintesi solvotermale condotta utilizzando come materiali di partenza

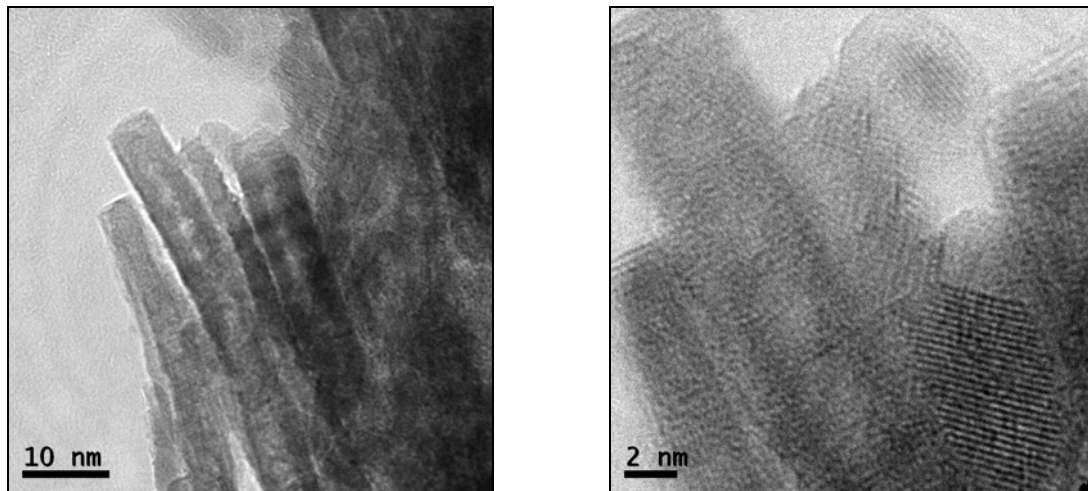


Fig. 6.15 Particolare dei nanorods individuati nel campione AZA, nell'immagine riportata a destra è possibile individuare i piani cristallografici

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disciolto in una soluzione di acqua, dimetilbenzene e dodecilbenzenesolfonato di sodio, neutralizzata con NaOH. La soluzione era stata sottoposta a trattamento idrotermale in autoclave per 24 ore alla temperatura di 200°C e successivamente trattata termicamente in forno tubolare a 500°C per 3 ore.

La formazione dei nanorods di allumina è una scoperta relativamente recente e particolarmente interessante, viste le sue potenziali applicazioni, con una particolare morfologia 1-D, nel campo della catalisi e come adsorbente. In fig. 6.16 è riportato lo schema, proposto da [3], in cui vengono ipotizzate e rappresentate le varie fasi di formazione e assemblaggio dei nanorods. Il meccanismo di formazione dei nanorods sembra essere simile a quello riscontrato per la sintesi di nanotubi di ossido di silicio [4-5] e di nano fibre di allumina [6]. I risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi confermano l'ipotesi proposta in figura 6.16.

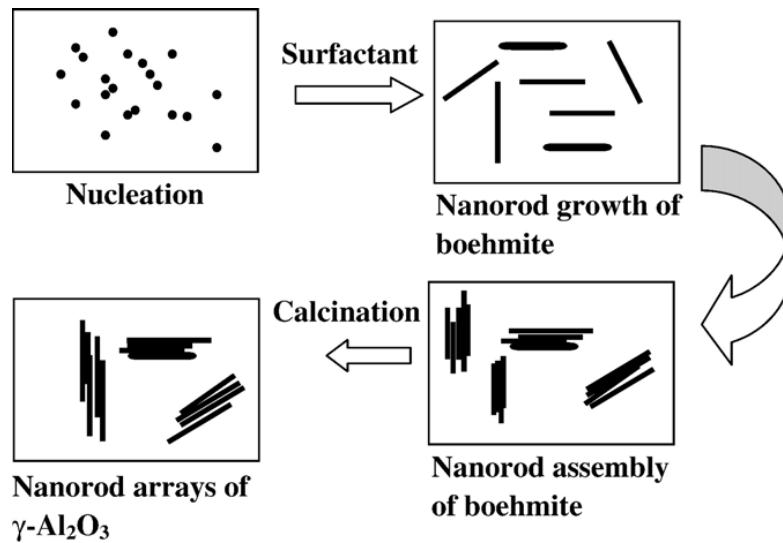


Fig. 6.16 Rappresentazione schematica della formazione dei nanorods di γ -Al₂O₃ proposta da [3]

I risultati ottenuti in questo lavoro dimostrano che i tempi di trattamento per l'ottenimento dei nanorods sono significativamente ridotti e che la dimensione dei nanorods ottenuti, in confronto a quelli ottenuti da [3] (che si aggirano attorno ai 120 nm) di lunghezza sia evidentemente inferiore.

Alcune fasi dell'allumina sottoforma di nanorods e nano fibre sono state ottenute anche da [7,8]. Anche rispetto a questi casi la procedura impiegata in questo lavoro si rivela significativamente più rapida. La differenza nei tempi di trattamento è evidente sia nel caso dei nanorods ottenuti mediante sintesi idrotermale controllata proposta da [8], in cui per ottenere i nanorods di γ -Al₂O₃ la sintesi in autoclave viene condotta a 200°C per 12 ore, seguita da calcinazione a 600°C per tre ore, che nel caso della sintesi idrotermale proposta da [8] dove, sempre per ottenere i nanorods, sono necessarie 90 ore di trattamento in autoclave, seguite da calcinazione a temperature comprese tra 500 e 800°C per 5 ore.

Nelle figg.6.17, 6.20 sono riportate le micrografie TEM che mostrano la microstruttura del campione AZC dopo trattamento termico a 500°C/5 min. La morfologia delle particelle della polvere ottenuta è del tutto differente rispetto al caso del campione AZA. Si osservano aggregati di dimensioni nanometriche (circa 20-40 nm) e forma sferoidale di particelle primarie, circondati da un film ricco di carbonio. La polvere mostra una elevatissima omogeneità e, come confermato dall'analisi chimica condotta mediante

EDS (figg. 6.18-6.19), nessuna separazione tra le due fasi viene in questo caso osservata.

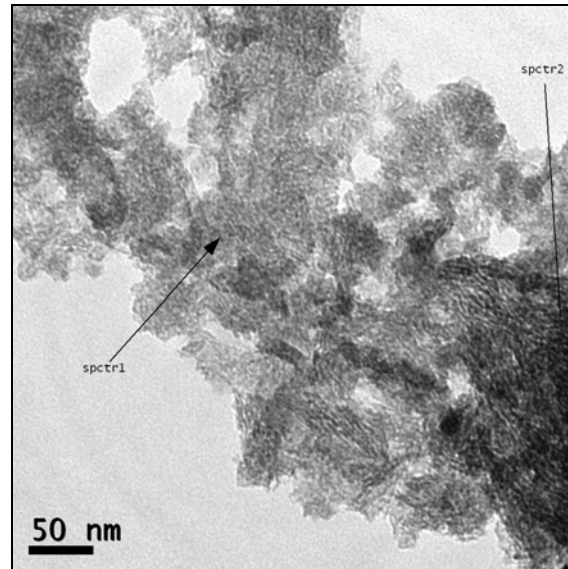


Fig. 6.17 Micrografia TEM del campione AZC calcinato a 500°C/5 min con indicazione delle zone dove è stata effettuata la microanalisi

Poiché i due campioni AZA e AZC differiscono unicamente per l'uso o meno del glicole dietilenico nella procedura di preparazione delle miscele iniziali, ciò vuol dire che quest'ultimo ha un'influenza determinante sulle caratteristiche morfologiche e chimiche delle polveri finali ottenute.

Anche in questo caso, per verificare in quale stadio avvenisse la formazione di tale microstruttura omogenea, è stata condotta un'ulteriore analisi al TEM relativa al campione AZC, prima della calcinazione. Si è così accertato che tale microstruttura è presente già dopo la fase di trattamento con le microonde e che tale morfologia non subisce significative modificazioni nelle successive fasi di trattamento termico. Probabilmente, il film di carbonio dal quale le particelle sono circondate, agisce come una sorta di "nanoreattore" prevenendo la loro separazione.

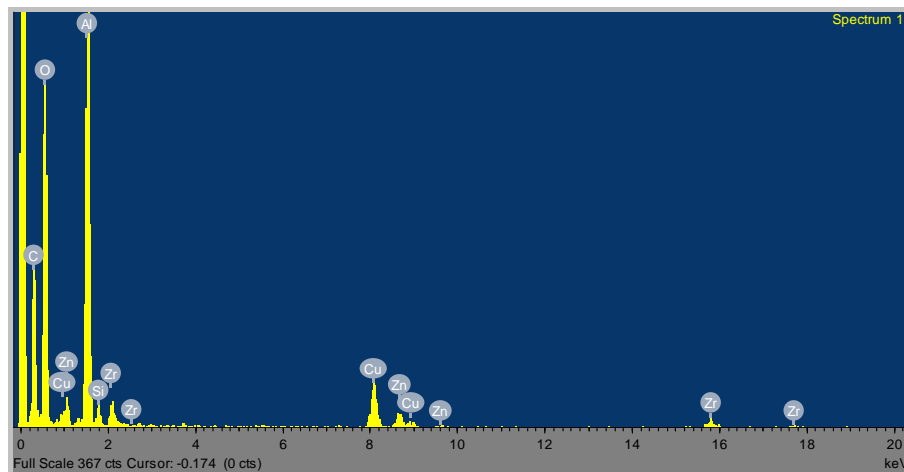


Fig. 6.18 Microanalisi relativa alla zona 1 (spctr 1) del campione AZC mostrato in fig. 6.17

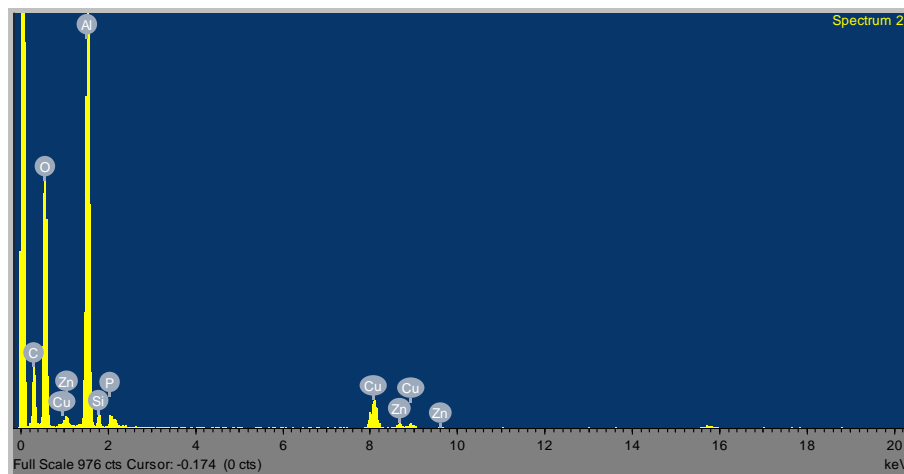


Fig. 6.19 Microanalisi relativa alla zona 2 (spctr 2) del campione AZC mostrato in fig. 6.17

Un'ulteriore interessante prosecuzione del lavoro sarebbe quella di analizzare il comportamento durante la sinterizzazione di questo campione (campione AZC), in virtù delle sue promettenti caratteristiche. La polvere presenta infatti una distribuzione della dimensione delle particelle estremamente uniforme e si presenta particolarmente soffice. Il film di carbonio potrebbe inoltre fungere da collante e garantire una più efficace modalità di impacchettamento delle particelle durante la fase di pressatura. Inoltre, l'utilizzo di una polvere composita di partenza, estremamente fine ed omogenea, per

l'ottenimento di prodotti ceramici, potrebbe essere motivo di proprietà innovative non ancora individuate in nessun altro prodotto.

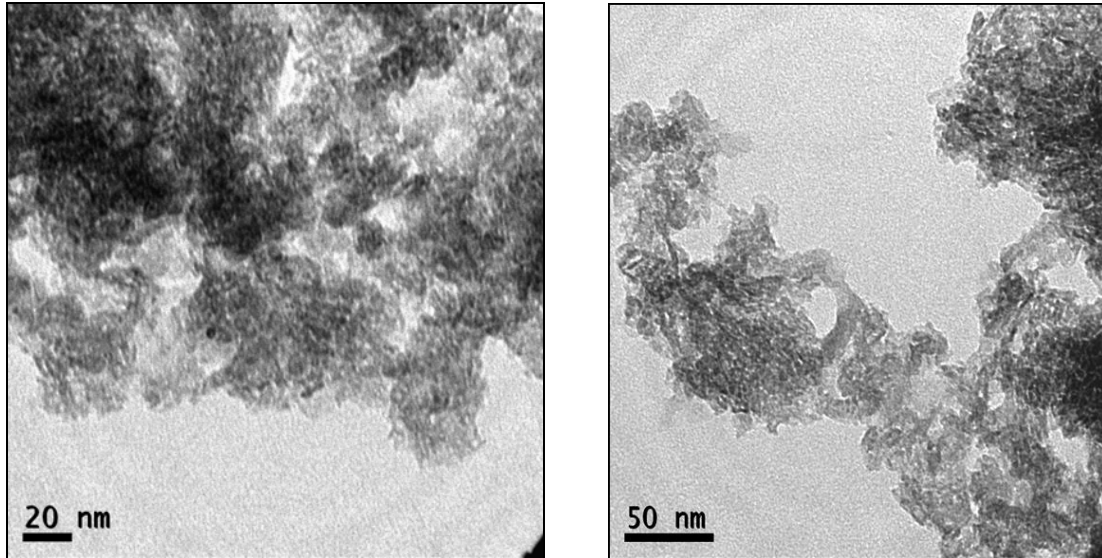


Fig. 6.20 Micrografie TEM del campione AZC dopo calcinazione a 500°C/5min

6.4 Discussione dei risultati

I risultati ottenuti hanno evidenziato come la sintesi di nanopolveri allumina-zirconia mediante trattamento idrotermale assistito da microonde appaia particolarmente utile per ottenere polveri composite di dimensioni nanometriche e allo stesso tempo versatile per ottenere materiali con microstruttura differenziata.

Due dei campioni così preparati, denominati AZA e AZC, hanno mostrato caratteristiche particolarmente interessanti. I risultati ottenuti dall'analisi ai raggi X di tali campioni hanno rivelato che è stato possibile, infatti, ottenere direttamente l'ossido di zirconio, nelle forme tetragonale e monoclina, mediante trattamento idrotermale assistito da microonde a 200°C/2 ore. L'idrossido di alluminio (boehmite), ottenuto a seguito del trattamento idrotermale assistito da microonde, invece, viene, convertito negli ossidi di alluminio (γ e δ -Al₂O₃) già dopo 5 minuti di trattamento termico a 400°C (campione AZC).

Tale metodologia di preparazione consente di ottenere, dunque, le fasi cristalline desiderate a temperature sensibilmente inferiori e con tempi nettamente inferiori,

rispetto ai trattamenti che utilizzano sorgenti di calore convenzionali. Ciò ha delle conseguenze importanti sullo stato di aggregazione delle particelle che compongono la polvere, essendo queste ultime sottoposte a temperature inferiori e per tempi ridotti di trattamento, non formano gli aggregati duri, difficilmente processabili, come quelli risultanti dalla sintesi per coprecipitazione e calcinazione convenzionale, di cui si è parlato nel capitolo 4.

L'analisi al microscopio elettronico a trasmissione, ha poi evidenziato che il tipo di solvente impiegato nella preparazione delle miscele iniziali, influenza significativamente la microstruttura finale delle polveri. L'uso del glicole dietilenico, in aggiunta all'acqua come solvente nella preparazione delle miscele precursori, non consente la separazione delle fasi allumina e zirconia, come, invece, osservato nel caso in cui esso non viene utilizzato, campione AZC. Inoltre, l'utilizzo di tale tipologia di solvente organico è anche in grado di influire sulla cristallizzazione e dimensione delle particelle delle polveri ottenute, che diminuiscono fortemente.

Utilizzando il metodo di sintesi mediante trattamento idrotermale assistito da microonde è stato possibile ottenere due polveri con microstrutture differenziate. La prima, il campione AZA, formata da una matrice di "nanorods" di γ e δ - Al_2O_3 allumina in cui sono disperse particelle sferiche di zirconia, il cui utilizzo potrebbe essere interessante nel campo della catalisi, degli adsorbenti o come rinforzo. La seconda, campione AZC formata da una distribuzione estremamente omogenea delle due fasi e costituita da aggregati di particelle che possono essere facilmente distrutti prestandosi così all'ottenimento di nanocompositi allumina-zirconia con elevate densità finali e con proprietà innovative.

Bibliografia

- [1] F. Bondioli, A.M. Ferrari, C. Leonelli, C. Silligardi, G.C. Pellacani, *Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders*. J. Am. Ceram. Soc., 84, 11, 2728-30, 2001.
- [2] W. H. Gitzen, *Alumina as a ceramic material*. The American Ceramic Society, Westerville, OH, U.S.A. (1970).
- [3] M-G Ma, Y-J Zhu, Z-L Xu. *A new route to synthesis of γ -alumina nanorods*. Materials Letters, 61, 1812-1815, 2007.
- [4] M. Adachi, T. Harada, M. Harada, *Formation of Huge Length Silica Nanotubes by a Templating Mechanism in the Laurylamine/Tetraethoxysilane System*, Langmuir, 15(21), 7097-7100, 1999.
- [5] M. Adachi, T. Harada and M. Harada, *Formation Processes of Silica Nanotubes through a Surfactant-Assisted Templating Mechanism in Laurylamine Hydrochloride/Tetraethoxysilane System*. Langmuir 16 (5), 2376-2384, 2000.
- [6] H.Y. Zhu, J.D. Riches and J.C. Barry, *γ -Alumina Nanofibers Prepared from Aluminum Hydrate with Poly(ethylene oxide) Surfactant*, Chem. Mater. 14(5), 2086-2093, 2002.
- [7] L. Qu, C. He, Y. Yang, Y. He, Z. Liu, *Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant*. Materials Letters 59, 4034-4037, 2005.
- [8] X.Y. Chen, Z.J. Zhang, X.L. Li, S.W. Lee, *Controlled hydrothermal synthesis of colloidal boehmite (γ -AlO(OH)) nanorods and nanoflakes and their conversion into γ -Al₂O₃ nanocrystal*. Solid State Communications, 145, 368-373, 2008.

CAPITOLO 7. CONCLUSIONI

7.1 Conclusioni

L'attività di ricerca svolta durante i tre anni di dottorato, focalizzata sulla sintesi di nanopolveri composite allumina-zirconia, ha permesso di trarre due importanti conclusioni:

- 1) tra le tecniche di sintesi sperimentate nel corso del lavoro, la sintesi idrotermale assistita da microonde rappresenta la metodologia più idonea e conveniente per la produzione di nanopolveri composite allumina-zirconia;
- 2) l'uso delle microonde risulta molto vantaggioso, sia nella fasi di sintesi che nel processamento di nanopolveri ceramiche, rispetto all'uso di tecniche che prevedono metodi di riscaldamento convenzionali.

Riguardo al primo punto, il confronto tra le tecniche di sintesi prese in esame ha evidenziato come la sintesi per coprecipitazione, sperimentata durante il primo anno di dottorato, consenta di ottenere polveri composite allumina-zirconia estremamente omogenee, ma per contro, fortemente agglomerate. La presenza di agglomerati favorisce la formazione di veri e propri aggregati, a seguito della fase di calcinazione, necessaria per formare gli ossidi di alluminio e zirconio nella polvere finale. Il controllo della fase di calcinazione delle polveri risulta, inoltre, particolarmente importante nel determinarne le caratteristiche finali. Gli aggregati, di cui le polveri sono composte, sono estremamente duri e non vengono distrutti, durante la compattazione, utilizzando tecniche di formatura e sinterizzazione convenzionali. La loro morfologia e dimensione è sfavorevole ad un impacchettamento ottimale, durante la pressatura, ed è causa della formazione di porosità e conseguentemente di basse densità in verde ed in sinterizzato. Inoltre, tale metodo è piuttosto lungo a causa dei numerosi passaggi, necessari per l'ottenimento delle polveri finali, che rappresentano anche possibili fonti di contaminazione dei prodotti.

La sintesi di nanopolveri allumina-zirconia, mediante il metodo dei citrati, sperimentata durante il corso del secondo anno di dottorato, risulta più vantaggiosa rispetto al caso

precedente, poiché consente di eliminare alcuni passaggi cruciali (come quelli relativi alla filtrazione e al lavaggio dei precipitati) e di ottenere polveri non caratterizzate dalla presenza di aggregati duri. Le polveri così ottenute possono essere facilmente disaggregate utilizzando un semplice mortaio di agata e non necessitano di essere più volte macinate. Inoltre, conducendo la fase di calcinazione delle polveri così ottenute in un forno a microonde, è possibile formare gli ossidi di alluminio e zirconio a temperature significativamente inferiori e per tempi di trattamento sensibilmente ridotti, rispetto ad una calcinazione convenzionale. In tal modo le polveri sono sottoposte a temperature più basse e per tempi minori, così da ridurre la possibilità di formazione di aggregati duri.

La sintesi idrotermale assistita da microonde, sperimentata nell'ultima parte del corso di dottorato presenta ulteriori vantaggi rispetto al metodo dei citrati e risulta la più rapida ed efficiente tra le tecniche esaminate, poiché consente di ottenere, direttamente dopo il trattamento idrotermale assistito da microonde a 200°C/2 ore, l'ossido di zirconio. Per la formazione degli ossidi di alluminio, è necessaria una calcinazione di soli 5 minuti, alla temperatura di 400°C.

Riguardo al secondo punto, si è visto che l'uso delle microonde, sia nella fase di sintesi, che nella fase di calcinazione delle polveri ottenute in questo lavoro, implica degli indubbi benefici.

Come già anticipato, le temperature di formazione delle fasi cristalline e i tempi di trattamento si riducono notevolmente. Nel caso delle polveri ottenute mediante sintesi idrotermale assistita da microonde, è sufficiente una calcinazione a 400°C per 5 minuti, per ottenere la formazione delle stesse fasi cristalline, individuate nelle polveri sintetizzate per coprecipitazione e calcinate in maniera convenzionale a 900°C per 4 ore, a dimostrazione che il riscaldamento è più efficace.

La possibilità di trattare i materiali a temperature ridotte e per tempi minori, si rivela particolarmente utile per le polveri analizzate in questo lavoro, ma anche per i nanomateriali in generale, poiché contrasta il manifestarsi di fenomeni di accrescimento di particelle e grani, durante i trattamenti termici, consentendo così di preservare la "nanostruttura" e le sue caratteristiche proprietà.

Infine, alcune considerazioni vanno fatte sullo stato dell'arte riguardante la ricerca nel campo delle nanopolveri ceramiche. I dati presenti in letteratura, nonostante la diffusione delle nanotecnologie negli ultimi decenni, sono ancora scarsi, in particolar modo per quanto riguarda la sintesi di polveri composite di dimensioni nanometriche. Il

problema legato all'attitudine delle nanopolveri a formare agglomerati, rimane ancora una problematica cruciale da risolvere, per ottenere prodotti con caratteristiche ottimali. Sono, infatti, proprio le caratteristiche delle polveri iniziali ad influire, in maniera determinante, sulle proprietà dei prodotti ceramici, che con esse vengono ottenuti. Un'importante sfida è rappresentata, dunque, dalla possibilità di ottenere polveri scarsamente agglomerate o costituite da agglomerati di forma e dimensioni tali, da agevolare i processi di impacchettamento delle particelle durante il consolidamento. Il raggiungimento di elevate densità nei nanocompositi ceramici è fondamentale nel consentire il manifestarsi delle innovative e promettenti proprietà legate alla nanoscala.