

Studio di sinterizzazione di polveri di fritte vetro - ceramiche

C.Siligardi: Dipartimento di Chimica, Facoltà di Ingegneria dell'Università Modena e Reggio Emilia

C.Leonelli: Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione dell'Università di Napoli "Federico II"

G. Soldi, E. Generali: Colorobbia Italia/Sovigliana-Vinci, Firenze

Lo scopo del lavoro presentato è quello di poter prevedere il meccanismo di sinterizzazione di polveri vetrose durante il riscaldamento che porta alla formazione di materiali o di smalti vetroceramici.

Tale studio è stato eseguito sulla base dei dati ottenuti dall'analisi termica differenziale (DTA) e dal microscopio riscaldante.

1 - INTRODUZIONE

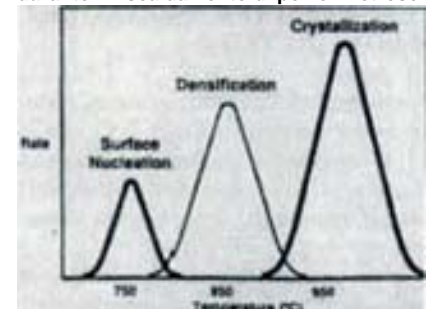
I materiali vetro-ceramici vengono comunemente preparati mediante cristallizzazione controllata di manufatti di vetri. L'effetto più appariscente della trasformazione della struttura dal preliminare stato vetroso a quello di aggregazione cristallina, è rappresentato dalla scomparsa più o meno completa della trasparenza.

I vetro-ceramici possono essere prodotti anche mediante processo di sinterizzazione di polveri vetrose ad elevata superficie specifica, e quindi con questo metodo i meccanismi di sinterizzazione e cristallizzazione possono avvenire separatamente o contemporaneamente rendendo molto più complicato il processo rispetto a quello della semplice devitrificazione. Dette polveri, una volta pressate, sono sottoposte a trattamenti di sinterizzazione: la loro densificazione, infatti, si realizza inizialmente mediante meccanismo dello scorrimento plastico, anziché seguire il meccanismo della diffusione caratteristico delle polveri cristalline, a temperatura di transizione vetrosa.

Analizziamo innanzitutto il meccanismo di densificazione di una polvere vetrosa [1]. Se si riscalda una polvere formata da grani di vetro alla temperatura di

rammollimento del vetro, i grani tendono ad assumere una forma sferica sotto l'azione delle forze superficiali, all'aumentare della temperatura si osserva la formazione di una fase liquida la cui viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura. Se la temperatura è tale da mantenere un certo grado di viscosità si formano dei colli di raccordo tra le varie sfere e la fase liquida di-venta quindi portatrice di atomi della fase solida in un processo denominato dissoluzione-riprecipitazione, nel quale le particelle piccole si dissolvono e riprecipitano su particelle di dimensioni maggiori. In questo modo di ottiene una densificazione della fase solida ed un ingrossamento dei grani. In pratica la sequenza

Fig.1 - Sequenza degli eventi che avvengono durante il riscaldamento di polveri vetrose.



Desiderata degli eventi in un processo di sinterizzazione di polveri vetrose è mostrata schematicamente in Fig 1 [2], ossia il processo di sinterizzazione termina prima che inizi quello di cristallizzazione e in questo lavoro tale comportamento sarà chiamato di tipo A. Le polveri che presentano questo tipo di comportamento danno origine a manufatti estremamente densi e poco porosi.

Sfortunatamente non sempre il processo di densificazione segue lo schema di Fig. 1, ma a seconda della composizione vetrosa e della velocità di riscaldamento, può accadere che il processo di cristallizzazione sia anticipato o avvenga contemporaneamente a quello di sinterizzazione portando a materiali porosi, eterogenei e poco uniformi; un meccanismo di questo tipo sarà invece chiamato comportamento B.

Lo scopo di questo studio è quello di poter prevedere il meccanismo di sinterizzazione di polveri vetrose durante il riscaldamento che porta alla formazione di materiali vetro-ceramici o di smalti vetro-ceramici, abbinando solo i dati ottenuti da due tecniche termo-analitiche comunemente utilizzate nel campo dei ceramici tradizionali: l'analisi termica differenziale (DTA) e il microscopio riscaldante.

Mediante l'elaborazione di semplici parametri ottenuti dalle due tecniche è possibile prevedere il tipo di comportamento alla sinterizzazione/cristallizzazione che caratterizzerà una determinata composizione vetrosa, senza dover necessariamente eseguire un dispendioso studio approfondito del processo di sinterizzazione mediante le solite curve di reificazione, con le relative misure di assorbimento d'acqua, ritiro lineare, densità ecc. in funzione della temperatura.

2 - PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL VETRO

I vetri studiate appartengono al sistema vetro-ceramico $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [3].

Il vetro base studiato appartiene al campo di stabilità della wollastonite all'intero del diagramma ternario $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [3].

Al vetro base è stato successivamente aggiunto il 5% in moli di

diversi ossidi quali Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , BaO , ZnO , TiO_2 , P_2O_5 in modo da avere diversi sistemi quaternari denominati MCZS, con differenti comportamenti alla sinterizzazione da confrontare con quello del vetro base.

Il vetro base è una fritta industriale avente la composizione sopra citata. Per ottenere le composizioni dei vetri M-CZS, alla fritta industriale si sono aggiunti i diversi ossidi e le nuove composizioni così ottenute sono state fuse in un crogiolo di mullite a 1450°C per 30 min e raffreddate velocemente in acqua.

Tutti i vetri sono stati caratterizzati mediante le tecniche termo-analitiche dell'analisi termica differenziale, DTA e del microscopio riscaldante.

Le misure in DTA (STA 409, Netzsch, Selb, Germany) sono state eseguite utilizzando circa 30 mg di polvere vetrosa avente granulometria media di circa $20\mu\text{m}$ in crogiolo di platino nell'intervallo di temperatura compreso tra 20 e 1400°C con una velocità di riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Per le misure con il microscopio riscaldante (Misura) [4] sono state impiegate le stesse polveri utilizzate in DTA pressate in modo tale da avere dei piccoli cilindri di dimensioni dell'ordine dei 2 mm di diametro e 3 mm di altezza. Le foto sono state scattate ogni 20°C a

partire da una temperatura di circa 650°C , fino alla temperatura massima di circa 1450°C . La velocità di riscaldamento è stata di circa $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

3 - PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL VETRO-CERAMICO

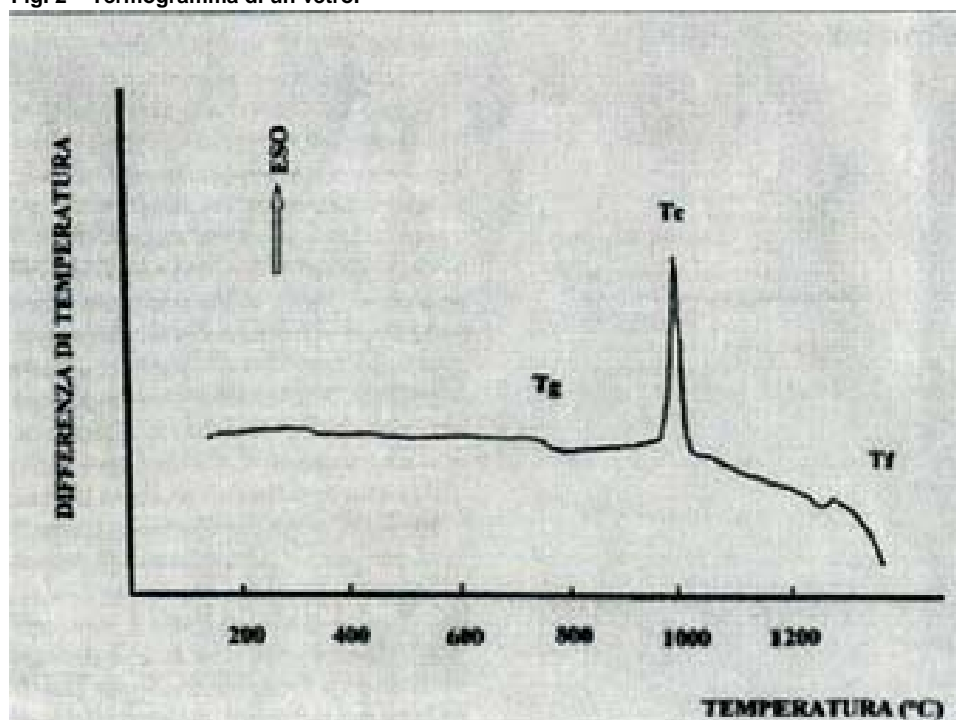
Per confermare le deduzioni fatte dopo elaborazioni dei dati ottenuti mediante le tecniche termo-analitiche, sono stati preparati anche i materiali vetro-ceramici per verificare il comportamento alla sinterizzazione dei vetri studiati.

Le fritte delle diverse composizioni sono state macinate a umido in modo da ottenere una distribuzione granulometria media all'ordine del $20\mu\text{m}$.

Le polveri sono state essiccate in stufa e successivamente umidificate al 5% in peso di acqua e pressata a 30MPa di pressione ottenendo delle pastiglie di circa 40 mm di diametro, 5 mm di spessore e 10 gr in peso.

Le pastiglie sono state successivamente trattate termicamente in forno a resistenze di laboratorio con un gradiente di riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ fino alle temperature massime di 800, 900, 1000°C per la maggior parte dei campioni, solo la fritta Li-CZS è stata trattata a 700, 800, 900°C . alla fine del trattamento termico i campioni sono

Fig. 2 – Termogramma di un vetro.



Stati raffreddati a temperatura ambiente in circa 30 min.

4 – RISULTATI E DISCUSSIONE

In un termogramma di un vetro (Fig. 2) sono presenti il flesso della transizione vetrosa, T_g , il pacco esotermico di cristallizzazione, T_c , e il picco endotermico di fusione presente o no, a seconda della composizione [5]. Questo tipo di andamento è stato riconosciuto in tutti i vetri presi in esame. Riportando invece in grafico i valori di ritiro lineare ottenuti dall'analisi al microscopio riscaldante rispetto la temperatura otteniamo l'andamento riportato in Fig. 3. Nella prima parte del grafico il campione di polvere sinterizza, quindi ritira durante il riscaldamento termico, in quanto avvengono tutti i fenomeni già precedentemente descritti. Ad una certa temperatura è possibile notare che la curva del ritiro non cresce più in modo lineare ma diventa piatta. Questo significa che, raggiunto un certo grado di compattazione quindi di ritiro, l'effetto termico dovuto all'aumento della temperatura non agisce più sui meccanismi di sinterizzazione ma favorisce il processo di cristallizzazione. Inoltre, in grafico è stata indicata la temperatura di inizio sinterizzazione che strumentalmente corrisponde ad un ritiro del 2%. Sovrapponendo in un unico grafico i

risultati ottenuti da entrambe le tecniche termo-analitiche appena descritte, sono stati osservati, in linea di massima, due comportamenti che riportiamo in Fig 4 a e b. In Fig. 4° la temperatura di cristallizzazione, T_c , cade esattamente all'inizio del plateau. Una polvere di vetro che presenta questo tipo di andamento, sinterizza prima che avvenga il processo di cristallizzazione; in questo caso abbiamo il comportamento di tipo A.

Nel caso invece riportato in Fig. 4b, è possibile vedere come la T_c cade molto prima dell'inizio del plateau. Nei vetri che presentano un comportamento simile a questo, ossia di tipo B, il processo di cristallizzazione avviene prima della completa densificazione. I vetri studiati in questo lavoro a seconda della composizione presentano uno o l'altro comportamento e i risultati sono indicati in Tabella 1. E' interessante notare come i diversi ioni influenzano il comportamento del vetro base. Infatti i risultati riportati in tabella sono in buon accordo con il ruolo che hanno i singoli ioni quando introdotti all'interno di un vetro silicatico [6]. In linea generale, gli ossidi alcalini ed alcalino terrosi, essendo ossidi modificatori non influenzano molto il comportamento durante il processo di cristallizzazione ma in generale abbassano la temperatura di fusione, quella di transizione vetrosa e possono al limite anti-

cipare la temperatura di cristallizzazione ma solo per il semplice fatto che a parità di temperatura la viscosità diminuisce e quindi i vari processi diffusivi che sono alla base del processo di cristallizzazione sono anticipati. E' necessario fare un altro discorso invece per quanto riguarda gli ossidi P_2O_5 , TiO_2 , MgO e ZnO . Nel caso del campione contenente P_2O_5 , questo comportamento di tipo B, può essere spiegato considerando che l'ossido di fosforo è uno dei principali ossidi detti formatori di reticolo vetroso per cui qualora introdotto in una matrice silicatica

Fig. 3– Ritiro lineare di un campione riscaldato nel microscopio riscaldante.

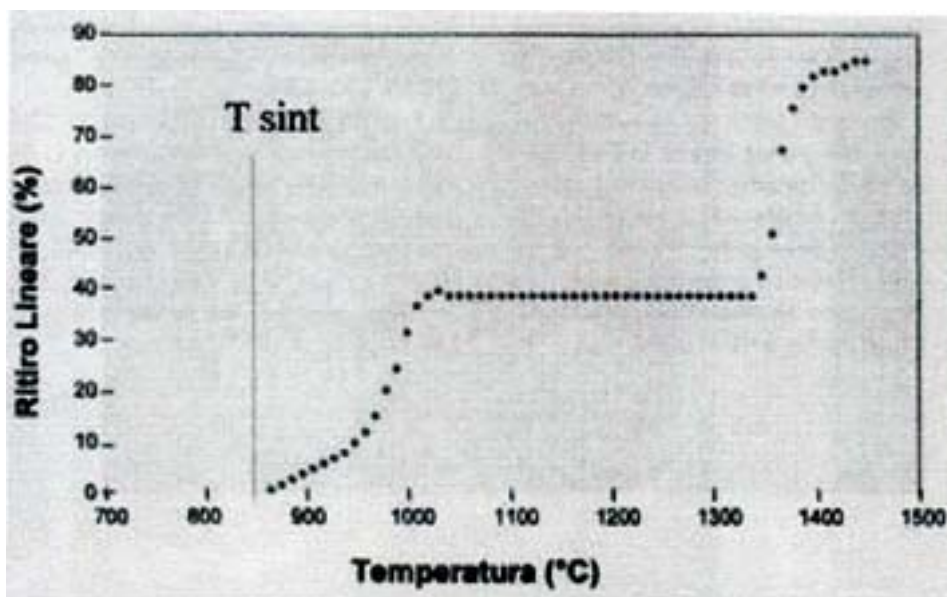
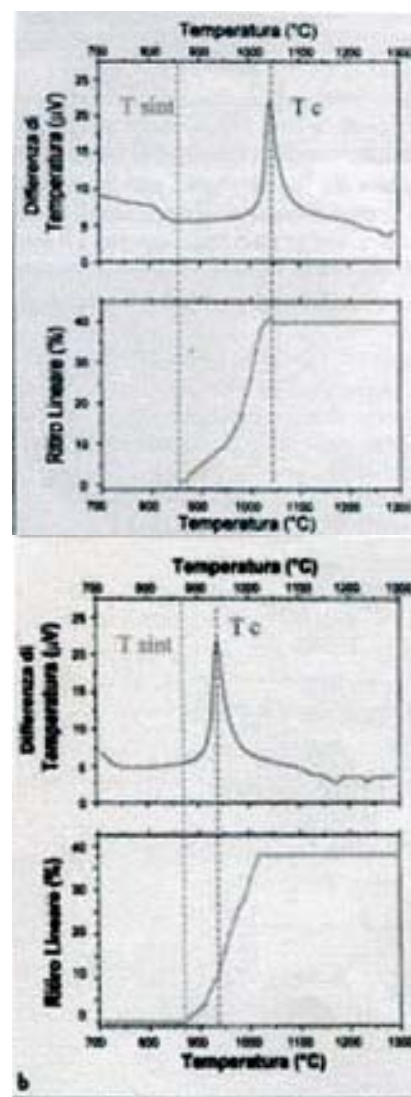


Fig. 4 – Sovrapposizione dei risultati ottenuti dalle tecniche termo-analitiche DTA e microscopio riscaldante: (a) comportamento A; (b) comportamento B.



Composizione	Comportamento
Base	A
Li-CZS	A
Na-CZS	A
K-CZS	A
Ba-CZS	A
Mg-CZS	B
Zn-CZS	B
Ti-CZS	B
P-CZS	B

sinterizzazione/cristallizzazione dei vetri studiati.

che contiene anche ioni calcio può modificare in modo consistente la struttura vetrosa rendendola più reticolata quindi meno mobile, inibendo i fondamentali meccanismi di sinterizzazione.

Per quanto riguarda invece TiO_2 tale ossido è ben noto essere un ottimo enucleante per i vetri, ciò significa che agisce da "promotore" per il processo di cristallizzazione a scapito di quello di sinterizzazione; questo effetto giustificherebbe, quindi, l'anticipo della T_c rispetto al vetro di composizione base.

MgO e ZnO necessitano di un discorso a parte. Entrambi gli ossidi, sono noti per essere modificatori di reticolo, ma nello stesso tempo anche stabilizzanti della struttura vetrosa ed in generale entrambi aumentano la viscosità del vetro rispetto ad altri ossidi bivalenti quali CaO e BaO . In particolare il catione Mg^{2+} avendo una forza di campo elevata può agire da centro di nucleazione all'interno di un vetro, mentre lo Zn^{2+} stabilizzando la struttura vetrosa e rendendola più stabile può avere un comportamento assimilabile a quello del fosforo.

5 - CONCLUSIONI

Le osservazioni morfologiche dei

Campioni studiati al microscopio elettronico hanno confermato le ipotesi sui comportamenti dei modelli di tipo A e B. Infatti i campioni che presentavano un comportamento di tipo A erano ben sinterizzati, mentre al contrario, quelli con comportamento di tipo B si presentavano poco sinterizzati, molto porosi con porosità anche dell'ordine dei $100\mu m$.

È ovvio che alcune composizioni hanno mostrato anche dei comportamenti intermedi in quanto le variabili da controllare in questo studio sono diverse essendo diversi i parametri che possono influenzare il processo di sinterizzazione e tra questi ricordiamo:

- la granulometria delle polveri, poiché la forza motrice del processo di sinterizzazione è legata alla riduzione dell'eccesso di energia libera e quindi granulometria delle polveri perché particelle con distribuzione bimodale portano a densità in verde maggiori rispetto a quelle con distribuzione unimodale;
- la pressione: le condizioni di pressatura hanno effetto principalmente sull'aumento della superficie di contatto per unità di volume, sulla produzione di deformazioni elastiche e plastiche sull'inclusione di gas. A pressione più alte corrispondono maggiori densità in verde con minor ritiro del sinterizzato;
- la temperatura e il tempo di riscaldamento in quanto tutti i cambiamenti strutturali associati al processo di sinterizzazione dipendono da meccanismi di trasporto, molti dei quali sono processi diffusivi.

Quindi per poter avere dei risultati coerenti e riproducibili risulta molto importante mantenere costante la granulometria delle polveri durante le misure in DTA e in microscopio riscaldante, anche se uno studio precedente a questo ha evidenziato che il microscopio riscaldante è

Meno sensibile alle variazioni di granulometria rispetto alla DTA. Inoltre è necessario utilizzare, nel limite del possibile, uno stesso grado di compattazione dei provini utilizzati nelle due analisi. Infine la variabile più importante da controllare in questo studio è sicuramente il gradiente termico di riscaldamento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R.M. German "Fundamentals of sintering" in Section 4: Firing/Sintering: Densification, Volume 4, Engineered Materials Handbook Ceramics and Glasses, ASM International, USA (1991), 242-304.
- (2) E. A. Giess; J. P. Fletcher and L. W. Herron "Isothermal Sintering of Cordierite-Type Glass Powders", J. Am. Ceram Soc., 67 [8] (1984) 549-52.
- (3) K. Matsumoto, T. Sawamoto, S. Koide, Asahi Kenkyu Hokoku, 4 [2] (1954) 8.
- (4) M. Paganelli "Nuove prospettive di studio del comportamento dei vetri e delle fritte ceramiche grazie all'analisi automatica delle immagini fornite dal microscopio riscaldante" Ceramurgia 27 (4) set. (1997) 232-238
- (5) F. W. Wilburn and J. B. Dawson in "Differential Thermal Analysis" Section E: Applications in Industry, 34. Glass Edited by R.C. Mackenzie, Academic Press, London and New York, (1972) 229-242
- (6) A.K. Varshneya "Fundamentals of inorganic glasses" Academic Press Inc., London, Cap. 3, (1994) 27-59.