



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

Progettazione Meccanica

Ciclo XXVI

TITOLO TESI

*Sistemi e dispositivi meccanici
applicati a processi fisici e chimici*

Settore/i scientifico disciplinari di afferenza

ING-IND/14 – Progettazione Meccanica e Costruzione di Macchine

Presentata da:	Ing. Giorgio Ligios
Coordinatore Dottorato	Prof. Natalino Mandas
Tutor/Relatore	Prof. Andrea Manuello Bertetto
Co-Relatore	Dott. Francesco Delogu

Esame finale anno accademico 2012 – 2013

Ai miei genitori

Prefazione

Chimica e Ingegneria sono due ambiti tematici che mostrano quotidianamente profonde complementarità. Questo è banalmente evidente nel caso dell'Ingegneria Chimica, che nasce e si sviluppa con l'obiettivo di assecondare l'utilizzo e lo sfruttamento di reazioni chimiche su scala industriale. Più rari sono gli esempi in cui altre ingegnerie sono di puntello alla Chimica. Una di queste è certamente l'Ingegneria Meccanica, il cui sapere specifico e le cui competenze trovano una naturale espressione nell'ambito della Meccanochimica.

Quest'ultima costituisce una vera e propria area tematica della Chimica, così come intesa da Friedrich Wilhelm Ostwald nel suo lavoro seminale che gli avrebbe valso il Premio Nobel per la Chimica nel 1909. L'obiettivo di tale area tematica è lo studio sperimentale e teorico delle trasformazioni indotte, o influenzate, dall'azione di forze di origine meccanica.

Non si pensi che la Meccanochimica rappresenti un'area di nicchia per soli specialisti, e non si guardi a essa come a un settore esotico privo di legami diretti con la realtà quotidiana della scienza e della tecnologia d'avanguardia e frontiera.

La Meccanochimica può vantare un'origine che si perde nella notte dei tempi, un'antica tradizione di sapienza gelosamente e orgogliosamente tramandata, un materiale storico documentale sorprendente nella sua antichità, complessità, e completezza. In realtà, agli occhi di uno storico, i documenti che attestano il volontario utilizzo di saperi per far avvenire in maniera controllata delle trasformazioni chimiche su base volontaria hanno come soggetto proprio la Meccanochimica. Scritti di Teofrasto di Ereso (sec. III A. C.), Vitruvio (sec. I A. C.), Plinio il Vecchio (sec. I D. C.), solo per citare i principali e più famosi autori tra quelli dell'antichità.

Eppure, quella della Meccanochimica è una storia che scorre sotterranea. Validamente sostenuta e praticata da Egizi, Greci, e Romani, nell'Alto Medioevo si iniziano a perdere le tracce. La ragione è evidente. Nell'ambito del sapere e delle pratiche proprie dell'Alchimia, la cosiddetta *via caloris* prende il sopravvento. Da allora, sarà il calore a fornire lo strumento principe per l'attivazione delle trasformazioni chimiche. E la Termochimica prevarrà sulle altre forme di Chimica.

Certo, alla luce degli studi più moderni appare ovvio un tale risultato. Termochimica e Meccanochimica sono diverse, profondamente diverse tra loro. Tipicamente in equilibrio termodinamico la prima. Ben lontano dall'equilibrio termodinamico la seconda. Più complessa, più profonda. Meccanismi di trasporto di massa, di energia, di momento che si sovrappongono ai modi squisitamente termici in materiali portati alla risposta chimica in condizioni localmente estreme. Questa è la Meccanochimica, una disciplina che ancora riserva e nasconde le maggiori sorprese, e pone quesiti per i quali ancora non si ha risposta. Che, quindi, attira l'attenzione e l'interesse della

comunità scientifica di frontiera. E che cerca, da decenni, la realizzazione delle proprie potenzialità tecnologiche. Apparentemente semplici. Ma solo apparentemente.

Non stupisca, pertanto, l'oggetto del presente lavoro di tesi. E' la storia di un tentativo di fornire alcuni degli strumenti tecnologici di cui la Meccanochimica necessita per gettar luce su un novero limitato dei suoi ancora ignoti recessi, e per consentirne un utilizzo efficace in ambito tecnologico.

Francesco De Logu

Indice

1	Introduzione	7
2	Problematica scientifica	12
3	Attività di ricerca	18
3.1	Dinamica dei corpi molitori	20
3.1.1	Il mulino Spex Mixer/Mill 8000	20
3.1.2	Il sensore piezoelettrico	23
3.1.3	La raccolta dei dati	24
3.1.4	L'analisi dei dati	26
3.1.5	Il reattore bidimensionale	30
3.2	Strumentazione di un reattore	34
3.3	Mulini prototipali	40
3.3.1	Attritore	42
3.3.2	Reattore a caduta	47
3.3.2.1	Applicazione diretta di un mulino prototipale: decomposizione dell'ossalato di Ag per via meccanochimica	49
3.3.3	Mulino verticale	60
4	Attività di ricerca complementari	64
4.1	Dinamica caotica	65
4.2	Compattazione di polveri	69
4.3	Reattori a flusso	72
5	Conclusioni	74
6	Ringraziamenti	75
7	Appendici	76

1. Introduzione

La Meccanochimica è la branca della Chimica che mette in relazione gli effetti degli sforzi non-idrostatici, e delle risultanti deformazioni plastiche, con la reattività chimica di molecole, cristalli, e altri aggregati di materia.

Sebbene meno nota di altre sue consimili quali la Termochimica e la Fotochimica, la Meccanochimica può tuttavia vantare una storia documentata più antica [1]. Infatti, già nel lontano passato si utilizzavano azioni eminentemente meccaniche per innescare trasformazioni chimiche a carico di sistemi complessi. Ne è un esempio l'ottenimento di mercurio metallico mediante macinazione di solfuro di mercurio in polvere utilizzando mortai e pestelli in rame in presenza di aceto, quest'ultimo avente lo scopo di evitare l'ossidazione dei materiali da parte dell'aria [1,2]. Nel caso specifico, l'attivazione meccanica porta alla formazione di solfuro di rame e mercurio metallico, prodotti che non si riscontrano invece nel caso di attivazione termica [1,2].

La documentazione scritta disponibile integralmente o in frammenti riguardante l'attivazione meccanica di trasformazioni chimiche attraversa l'intero arco dei secoli dall'antichità classica al periodo medievale e successivamente rinascimentale e illuminista [3-10]. Numerosi sono gli studiosi, gli intellettuali, i filosofi naturali che hanno prestato attenzione alla Meccanochimica, ed è forse opportuno citare qui i nomi più conosciuti per rendere palese il profondo interesse scientifico nei confronti di tale disciplina da parte di personalità di spicco della storia del pensiero umano. Teofrasto di Ereso, Vitruvio, hanno tutti volto la loro curiosità e il loro sapere all'osservazione e alla comprensione di quanto accade alle specie chimiche, spesso ai semplici minerali, in presenza di carichi meccanici.

In epoca moderna, la storia della Meccanochimica si intreccia con quella di eminenti scienziati, tra i quali spiccano i nomi di M. Faraday e F. W. Ostwald, quest'ultimo insignito del Premio Nobel per la Chimica nel 1909 [11]. Alla sua figura di scienziato dotato di visione e prospettiva si deve l'equiparazione e la definizione delle diverse forme di Chimica originate da diverse modalità di attivazione [11]. Da allora, la Meccanochimica è cresciuta. Lentamente, forse, ma costantemente, fino alla prepotente esplosione di interesse nella seconda metà degli anni '80 del XX secolo seguita alle prime avvisaglie risalenti alla fine degli anni '60 [12-14].

L'interesse della scienza fondamentale nei confronti delle trasformazioni meccanochimiche origina nella loro alterità rispetto alle trasformazioni termochimiche. In primo luogo, le trasformazioni meccanochimiche avvengono in condizioni termodinamiche di non-equilibrio a causa della presenza di gradienti di forze generati dai carichi meccanici, mentre le trasformazioni termochimiche avvengono all'equilibrio o in condizioni vicine all'equilibrio termodinamico. In

secondo luogo, le trasformazioni meccanochimiche avvengono su basi locali, essendo gli sforzi meccanici grandezze estensive. Al contrario, essendo la temperatura una grandezza intensiva, le trasformazioni termochimiche investono l'intero sistema chimico. Infine, la località delle trasformazioni meccanochimiche ha spesso come conseguenza l'imposizione alla materia di condizioni di reazione estreme. Per esempio, molteplici evidenze sperimentali e teoriche suggeriscono il raggiungimento di temperature e carichi meccanici locali dell'ordine dei 2000 K e 20 GPa rispettivamente in volumi inferiori a 10 nm^3 per tempi di poco superiori a 1 ns [15-25].

A seguito di tali condizioni estreme, il solido esibisce una risposta chimica alquanto elaborata e di difficile caratterizzazione sperimentale. Al contrario, lo studio ben si presta all'utilizzo di metodologie numeriche tese alla ricostruzione della dinamica molecolare delle diverse specie chimiche. Non sorprende, quindi, che proprio dalle simulazioni numeriche emergano alcuni aspetti caratteristici delle trasformazioni meccanochimiche [15-24]. Innanzitutto, l'instaurarsi di meccanismi di trasporto di materia ed energia mediati dall'attività di dislocazioni di varia natura [15-24]. Quindi, il ruolo cruciale giocato dai difetti puntuali, lineari, e planari del reticolo cristallino [15-24]. Infine, l'intensa dinamica delle interfacce tra fasi diverse, dove il grado di rugosità e le proprietà meccaniche governano i meccanismi di mobilità atomica e molecolare [15-24].

A titolo esplicativo, è utile qui descrivere in maggior dettaglio uno dei meccanismi alla base del mescolamento di specie atomiche metalliche durante la deformazione plastica di sistemi metallici compositi che tipicamente ha luogo durante i processi di alligazione meccanica [26-28]. Tale meccanismo insorge nel momento in cui degli sforzi meccanici anisotropi vanno a imporre una componente di scorrimento superiore al modulo di resa elastica a una regione ospitante un'interfaccia sufficientemente coesa tra due elementi metallici. A differenza di quanto si osserva nel caso di trasformazioni termochimiche, la risposta del sistema alla deformazione assume carattere cooperativo locale. Piccoli gruppi di atomi risentono di un momento netto intorno a un asse mediamente orientato perpendicolarmente alla direzione individuata dalla componente di scorrimento e parallelo alla superficie locale media dell'interfaccia [21,22,25]. Come schematicamente mostrato nella Fig. 1.1, il momento operante induce una rotazione irregolare del gruppo di atomi intorno al suddetto asse, portando nel contempo a un disordinamento delle orientazioni reciproche delle direzioni di legame. Singoli atomi vengono a trovarsi preda dell'attività delle dislocazioni che mediano la deformazione meccanica su base locale, e subiscono pertanto una separazione e, successivamente, un allontanamento dal gruppo iniziale. Le posizioni atomiche reciproche saltano, e con esse le condizioni termodinamiche di equilibrio. Il sistema evolve sotto l'influenza definita dell'energia meccanica progressivamente depositata all'interfaccia a seguito del lavoro esterno di deformazione, e mostra un'accentuata tendenza al mescolamento

entropico delle specie indipendentemente dalle energie chimiche in gioco. Nel momento in cui l'attività delle dislocazioni all'interfaccia localmente cessa, il sistema rilassa in tempi dell'ordine dei 10 ns, raggiungendo un minimo locale nell'energia libera e conservando in buona parte la configurazione più o meno disordinata raggiunta in precedenza. Ecco, perciò, ottenuto un comportamento chimico ben differente dal caso dell'attivazione termochimica, dove la mobilità di singoli atomi è mediata dal movimento di vacanze reticolari [29].

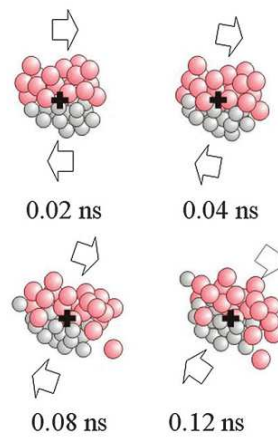


Figura 1.1

E' in meccanismi quali quello appena descritto che deve ricercarsi la peculiarità delle trasformazioni mecanochemiche, e la loro facilità a generare strutture solide metastabili con reticolo sia ordinato, sia disordinato, e con lunghezze caratteristiche dell'ordine di 1 nm. Da notare, infine, come la trasformazione mecanochemica possa innescare fenomenologie termiche più o meno convenzionali come comportamenti reattivi autopropaganti e combustioni [23,25].

Riferimenti bibliografici

1. L. Takacs, Chem. Soc. Rev. 42, 7649 (2013).
2. Teofrasto di Ereso, *De Lapidibus*, Translation and Commentary by D. E. Eichholz, Oxford University Press, New York, 1965.
3. Marcus Vitruvius Pollio, *De Architectura Libri Decem*, edito da F. Krohn, B. G. Teubner, Lipsia, 1912.
4. R. Bacon, *Opus Maius*, Oxford, 1267.
5. G. Bauer “Agricola”, *De re metallica libri XII*, Springer, Berlino, 2004.
6. V. V. A. L. Biringuccio, *De la Pirotechnia. The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio, the Classic Sixteenth-Century Treatis on Metals and Metallurgy*, tradotto da C. S. Smith e M. Teach Gnudi, Dover Publications, New York, 1990.
7. P. A. T. B. von Hohenheim “Paracelsus”, *Philosophiae et medicinae utriusque compendium*, Basilea, 1568.
8. M. Faraday, Q. J. Sci., Lit., Arts 8, 374 (1820).
9. M. Carey-Lea, Am. J. Sci., 43, 527 (1892).
10. F. W. Ostwald, *Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft, in Handbuch der allgemeinen Chemie*, ed. W. Ostwald and C. Drucker, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1919.
11. F. W. Ostwald, *The Nobel Prize in Chemistry 1909*, Nobel Lecture, 12 Dicembre 1909, tratta da *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
12. P. Yu. Butyagin, Russian Chem. Rev. 1971, 40, 901.
13. G. Heinicke, *Tribochemistry*, Akademie Verlag, Berlin, 1984.
14. P. Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, 2008.
15. P. Bellon, R. S. Averback, Phys. Rev. Lett. 74, 1819 (1995).
16. J. E. Hammerberg, B. L. Holian, J. Roder, A. R. Bishop, S. J. Zhou, Physica D 123, 330 (1998).
17. R. G. Hoagland, M. I. Baskes, Scripta Mater. 39, 417 (1998).
18. X. Y. Fu, M. L. Falk, D. A. Rigney, Wear 250, 420 (2001).
19. A. C. Lund, C. A. Schuh, Appl. Phys. Lett. 82, 2017 (2003).

20. S. Odunuga, Y. Li, P. Krasnochtchekov, P. Bellon, R. S. Averback, *Phys. Rev. Lett.* 95, 045901 (2005).
21. F. Delogu, G. Cocco, *Phys. Rev. B* 72, 014124 (2005).
22. F. Delogu, G. Cocco, *Phys. Rev. B* 74, 035406 (2006).
23. F. Delogu, *J. Appl. Phys.* 104, 073533 (2008).
24. N. Q. Vo, S. Odunuga, P. Bellon, R. S. Averback, *Acta Mater.* 57, 3012 (2009).
25. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. Manuel Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor Martínéz, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7571.
26. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1.
27. M. Sopicka-Lizer (Ed.), *High-Energy Ball Milling. Mechanochemical Processing of Nanopowders*, Woodhead Publishing, Cambridge (UK), 2010.
28. F. Delogu, G. Mulas, (Eds.), *Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry*, Transworld Research Network, Kerala (India), 2010.
29. S. R. Berry S. A. Rice, J. Ross, *Matter in Equilibrium: Statistical Mechanics and Thermodynamics*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

2. Problematica scientifica

A dispetto del carattere estremo delle condizioni sperimentate dalle specie chimiche nell'ambito delle trasformazioni mecano-chimiche, si deve notare come il loro ottenimento si riduca semplicemente all'intrappolamento di corpi granulari tra superfici collidenti con velocità dell'ordine di 1 m s^{-1} [1-3]. Sul piano sperimentale, tali eventi si producono facilmente. In particolare, è sufficiente ricorrere a semplici dispositivi meccanici che vanno sotto il nome di mulini a sfere e/o a cilindri, o ancora di mulini attritori [1-3]. In tutti i casi, delle parti mobili inducono un contatto impulsivo tra i corpi molitori, consentendo una progressiva lavorazione meccanica delle polveri. Tra i diversi sistemi citati, i mulini a sfere rappresentano indubbiamente i dispositivi di attivazione meccanica più diffusi nei laboratori di ricerca fondamentale e applicata.

I mulini a sfere costituiscono una classe di macchinari piuttosto ampia e differenziata. In termini generali, la loro azione meccanica si basa sul movimento disordinato di una o più sfere locate all'interno di un reattore. Il movimento disordinato delle sfere, impresso dal moto del reattore stesso o di una sua parte, si traduce in una serie di collisioni. In presenza di polveri, una frazione del volume di polvere viene intrappolata tra le superfici collidenti delle sfere e sottoposta a carico meccanico impulsivo. All'interno di tale volume, il carico meccanico si distribuisce in maniera disomogenea, operando una compattazione delle polveri a velocità di deformazione relativamente elevata. Conseguentemente, le particelle di polvere interessate dalla collisione possono subire una serie di processi di frattura, saldatura a freddo nel caso di metalli, e di deformazione plastica. L'insieme di tali processi porta alla diminuzione delle dimensioni medie delle particelle di polvere, e all'accumulo di difetti strutturali. Occasionalmente, il solido sottoposto a deformazione ripetuta può mostrare nanostrutturazione e amorficità [1-4].

Le soluzioni tecniche individuate per ottenere la dinamica impulsiva desiderata, ovvero per consentire alle collisioni tra i corpi molitori di verificarsi con frequenza ed energia più o meno date, sono le più diverse. Per esempio, i mulini a sfere attritori ospitano all'interno del reattore, tipicamente di simmetria cilindrica, un braccio rotante fornito di braccetti laterali con i quali comunicare il moto a un numero significativo di sfere, tipicamente tra 100 e 2000000 in dipendenza dalle loro dimensioni. In questo caso, quindi, il moto rotatorio del braccio centrale consente alle sfere di entrare in collisione e/o attridere l'una contro l'altra [1-3]. Al contrario, i mulini cosiddetti planetari contengono reattori cilindrici tenuti in posizione verticale su una piattaforma eccentrica ruotante che vengono fatti ruotare in verso opposto rispetto alla piattaforma. Le forze centripete che si sviluppano in seguito al moto sono tali da consentire alle sfere, il cui numero è tipicamente compreso tra 10 e 50, una traiettoria costituita da un arco di circonferenza percorso aderendo alla

superficie interna del reattore e da un segmento di parabola che porta al distacco della sfera dalla superficie del reattore e all'impatto sulla porzione di superficie antistante [1-3]. Infine, nei mulini cosiddetti oscillanti, il reattore viene trascinato in moto da bracci meccanici opportunamente configurati così da dar luogo a moti armonici combinati in una o più direzioni spaziali. In questo caso, le sfere all'interno del reattore, solitamente in numero tra 1 e 10, subiscono un insieme di accelerazioni quando si trovano in contatto con le superfici interne del reattore, e sottostanno a moto relativo uniforme in assenza di contatto [1-3]. Ne risulta un insieme di traiettorie più o meno disordinate in dipendenza dalla natura dell'azione meccanica del mulino e dal grado di elasticità delle collisioni che coinvolgono i corpi molitori.

L'efficienza con cui un dato mulino opera in relazione a una data trasformazione meccanochimica è intimamente legata alla frequenza delle collisioni tra i corpi molitori, all'energia meccanica trasferita secondo le varie modalità alle polveri intrappolate in ciascuna collisione, e alla quantità di polvere effettivamente intrappolata tra le superfici collidenti [1-4]. Queste grandezze, a loro volta, dipendono dalla dinamica delle sfere, dal loro numero e dimensione, dalla frequenza di oscillazione, o di lavoro, del mulino, e dalla quantità totale di polvere all'interno del reattore [1-4].

Le diverse grandezze summenzionate mostrano una dipendenza reciproca caratterizzata da relazioni funzionali altamente non lineari. Per esempio, un incremento del numero di sfere non determina necessariamente un corrispondente incremento della frequenza delle collisioni. Allo stesso modo, un aumento della massa delle sfere può non comportare un corrispondente aumento dell'energia meccanica trasferita alle polveri. Al contrario, alcuni studi dettagliati della dinamica dei corpi molitori all'interno del reattore nel caso di mulini planetari e oscillanti hanno chiaramente mostrato l'insorgere di dinamiche caotiche in determinate condizioni sperimentali, e la conseguente difficoltà di controllo del moto delle sfere [5-7].

Proprio la difficoltà di addivenire a un soddisfacente controllo delle condizioni di trattamento meccanico rappresenta una delle maggiori limitazioni all'applicazione dei processi di attivazione meccanica in mulini a sfere negli ambiti tecnologico e industriale. A tale limitazione se ne sommano principalmente altre due. La prima dovuta alla notevole inefficienza energetica, la seconda alla scarsa flessibilità operativa dei mulini attualmente in commercio.

Le origini dell'inefficienza energetica sono facilmente individuabili nella natura stessa del trattamento meccanico di corpi granulari in mulini a sfere. A tal proposito, si deve in primo luogo notare come il trattamento meccanico proceda in maniera discreta sulla base di singole collisioni. Ne risulta che il carico di polvere, ad un dato istante successivo a un determinato periodo di trattamento, sarà costituito da un insieme di popolazioni di particelle di polvere che saranno state coinvolte in un numero differente di collisioni compreso tra zero e il numero massimo di collisioni

avvenute nel dato periodo di tempo. Per tale ragione, l'omogeneizzazione delle proprietà fisiche e chimiche del carico di polvere richiederà il verificarsi di un numero elevato di collisioni, e, pertanto, tempi di trattamento corrispondentemente elevati [1-4].

Il numero totale di collisioni richiesto per l'omogeneizzazione delle proprietà, ovvero per il completamento del processo di trasformazione meccanochimica considerato, dipende dalla quantità di polvere effettivamente lavorata in ciascuna collisione. Se questa quantità è confrontabile con il carico di polvere, il numero totale di collisioni richiesto sarà relativamente piccolo. Al contrario, se tale quantità è significativamente inferiore al carico totale di polvere, il numero totale di collisioni richiesto aumenterà significativamente. Solitamente, la situazione riscontrata in ambito sperimentale è esattamente quest'ultima. Se è vero, quindi, che il completamento di una data trasformazione meccanochimica richiede tipicamente un numero piuttosto elevato di collisioni, è anche vero che il mulino dovrà essere tenuto in funzione per tempi relativamente lunghi, con corrispondente dispendio di energia [1-4].

Quanto questo dispendio si traduca in una inefficienza energetica difficilmente tollerabile in ambito applicativo può essere indicato da una quantificazione sperimentale delle grandezze citate. Allo scopo di risultare esplicativi e diretti, la discussione si concentrerà qui sul caso del mulino a sfere Spex Mixer/Mill 8000, di gran lunga il mulino a sfere per utilizzi di laboratorio più diffuso al mondo.

Al netto di una descrizione sommaria, il mulino si presenta come un dispositivo azionato da un motore elettrico e dotato di un reattore cilindrico fissato su un braccio montato su un fulcro eccentrico. Il reattore descrive una traiettoria tridimensionale che nasce dalla combinazione di moti armonici in diverse direzioni. Al suo interno, alcune sfere, normalmente in numero tra 1 e 10, sottostanno a collisioni tra loro e con le pareti interne del reattore. Il reattore, di simmetria cilindrica, ha un raggio di circa 2 cm e un'altezza di circa 6 cm. Reattore e sfere sono tipicamente in acciaio indurito. Le sfere hanno una massa di circa 8 g, mentre il reattore ha una massa pari a circa 500 g. Nella configurazione commerciale, il mulino è dotato di un motore elettrico della potenza di 248 W, che trascina il reattore in movimento alla frequenza di circa 14 Hz. In presenza di una singola sfera da 8 g e di circa 10 g di polvere di Cu, la sfera subisce collisioni alla frequenza di circa 28 Hz. In ciascuna collisione, le analisi diffrattometriche e microscopiche suggeriscono che la quantità di Cu effettivamente deformata è pari a circa 10 µg. Ne consegue che la spesa energetica per ottenere 10 µg di Cu deformato è pari a circa 8.85 J, un numero estremamente elevato se confrontato con l'energia spesa per attivare reazioni chimiche per via termica. Soprattutto se si apprezza il fatto che la maggior parte dell'energia è spesa per azionare l'intero mulino, mentre la parte trasferita alle polveri è dell'ordine di 0.05 J [8].

A questo punto, è facile comprendere come una tale inefficienza energetica possa compromettere l'applicazione del trattamento meccanico su ampia scala in ambito tecnologico. Di qui, l'esigenza di individuare soluzioni alternative e sostenibili alle problematiche poste dai dispositivi attualmente disponibili in commercio.

In relazione alla scarsa flessibilità operativa dei mulini a sfere, è opportuno premettere che molti dei mulini a sfere solitamente utilizzati non sono stati specificamente progettati per condurre trattamenti meccanici, o meccanochimici, in maniera efficiente per tempi relativamente lunghi. In effetti, nella maggior parte dei casi, i dispositivi di trattamento meccanico sono nati come omogeneizzatori e frantumatori di polveri. Tuttavia, il loro impiego in ambito meccanochimico impone necessariamente delle esigenze nettamente differenti rispetto a quelle emerse in relazione ai loro utilizzi originari.

In primo luogo, un maggiore controllo della dinamica dei corpi molitori, avente lo scopo di conseguire una migliore capacità di controllo della trasformazione meccanochimica alla meso- e alla macro-scala. Questo, in particolare, si deve tradurre in un controllo accurato della frequenza e dell'energia delle collisioni tra i corpi molitori, e, di converso, dell'energia trasferita alle polveri durante le collisioni.

In secondo luogo, una incrementata capacità osservativa e analitica. Infatti, risulta attualmente impossibile procedere a un'osservazione diretta di quanto si verifica all'interno del reattore meccanochimico con riferimento sia alla dinamica dei corpi molitori, sia all'insieme di processi fisici e chimici che vi hanno luogo. Essenzialmente, il reattore si comporta come un sistema termodinamico chiuso che scambia con l'esterno esclusivamente energia. Sarebbe, invece, auspicabile ai fini di un miglior controllo e di un'aumentata capacità di lavoro porre il reattore in comunicazione con l'esterno. Questo consentirebbe lo scambio di materia tra l'interno e l'esterno, e quindi aprire prospettive in termini di capacità analitiche dirette. Se un tale passo è stato parzialmente fatto con alterni successi e insuccessi nel caso di fasi gassose, niente è stato fatto in relazione alle fasi solide e liquide. Eppure, i processi meccanochimici interessano principalmente proprio le fasi solide.

Alla luce di quanto detto, l'esigenza di innovare i mulini a sfere in termini sia di controllo delle condizioni sperimentali, sia di efficienza energetica, emerge prepotentemente. Nonostante non ci si possa nascondere le numerose difficoltà che ostano al raggiungimento di un tale obiettivo, appare altresì evidente che la varietà delle azioni meccaniche sfruttate nei diversi dispositivi dischiude la possibilità di intervenire nella problematica a diverso livello.

Sulla base di tali premesse, il presente lavoro di tesi si è posto alcuni obiettivi fondamentali.

Da una parte, si è inteso portare un primo contributo concreto al controllo dettagliato delle condizioni sperimentali attraverso una opportuna progettazione e strumentazione di un reattore meccanochimico esistente. Scopo di tale attività è stato quello di fornire uno strumento pratico immediato alla comunità di studiosi interessati all'indagine fondamentale nel campo della Meccanochimica. Per questo, l'attività di ideazione, progettazione, e realizzazione si è concentrata su un singolo caso di sicuro impatto, ovvero sulla strumentazione del reattore del mulino a sfere Spex Mixer/Mill 8000. Strumentazione, si aggiunge, volta alla dotazione del reattore di una serie di soluzioni tecnologiche funzionali alle esigenze di campionamento di immagini dell'interno, di innalzamento sostenibile delle pressioni di fasi gassose, di campionamento di fasi solide, liquide, e gassose, durante il periodo di operazione del mulino.

Dall'altra parte, si è inteso affrontare la problematica relativa al controllo della dinamica dei corpi molitori e alla flessibilità delle condizioni sperimentali attraverso l'ideazione, la progettazione, e la realizzazione di dispositivi meccanochimici alternativi a quelli esistenti in commercio. A tal fine, l'attività si è concentrata su alcune soluzioni specifiche di nuova concezione basate su un più omogeneo trattamento meccanico del carico di polvere e su una movimentazione dei corpi molitori differente da quanto disponibile in commercio.

Lungi dal voler, e dal poter, risolvere l'intera complessa problematica pertinente a un vasto settore scientifico e tecnologico, questa compartimentalizzazione di aspetti e difficoltà ha permesso di addivenire a risultati incoraggianti e a soluzioni funzionanti nella pratica di laboratorio. L'insieme di attività di ricerca poste in atto durante l'intero periodo che ha interessato il progetto di tesi è descritto in dettaglio nelle sezioni successive.

Per chiarezza e facilità di esposizione, a ogni specifica problematica affrontata si è dedicato un capitolo a parte.

Riferimenti bibliografici

1. C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1.
2. M. Sopicka-Lizer (Ed.), High-Energy Ball Milling. Mechanochemical Processing of Nanopowders, Woodhead Publishing, Cambridge (UK), 2010.
3. F. Delogu, G. Mulas, (Eds.), Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry, Transworld Research Network, Kerala (India), 2010.
4. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. Manuel Criado, F. Delogu, E. Dutková, E. Gaffet, F. J. Gotor Martinéz, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wiczorek-Ciurowa, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 7571.
5. T. H. Courtney, Mater. Trans. (JIM) 36 (1995) 110.
6. M. P. Dallimore, P. G. McCormick, Mater. Sci. Forum 235-238 (1996) 5.
7. G. Manai, F. Delogu, M. Rustici, Chaos 12 (2002) 601.
8. F. Delogu, Metall. Mater. Trans. B 44 (2013) 166.

3. Attività di ricerca

L'attività di ricerca si è articolata secondo più direttrici specifiche sviluppate in parallelo: lo studio dei corpi molitori, la strumentazione di un reattore, la progettazione di mulini prototipali, la compattazione di polveri e, tra le altre, anche la dinamica dei corpi molitori ed il loro comportamento durante il processo di attivazione meccanica delle polveri.

A tal fine si è scelto di studiare un mulino di tipo commerciale, il Mixer-Mill 8000, della ditta Spex, con il quale son state eseguite una serie di misurazioni circa i sistemi utilizzati per la movimentazione del reattore, lo studio del movimento dello stesso e la raccolta dei parametri fisici di funzionamento, come il tasso degli impatti, in presenza o meno di polveri al suo interno.

Si è inoltre studiato il comportamento dei corpi molitori in un volume limitato del reattore delimitato da due setti, opportunamente disposti, al fine di studiarne la dinamica in uno spazio approssimativamente bidimensionale.

Mentre su di un primo esemplare di reattore si operava uno studio di tipo "conservativo", usando strumentazioni che non andassero a modificarne la struttura, si è anche operato in modo differente su di un secondo esemplare. In questo caso si è alterato lo schema costruttivo, modificandone alcuni elementi per consentire l'utilizzo di altre metodologie d'indagine.

Grazie a tali modifiche è stata possibile una visione diretta dell'interno del reattore durante il funzionamento, l'analisi della carica in tempo reale, nonché la possibilità di aggiungere o prelevare dei campioni delle fasi gassose presenti.

Successivamente si è quindi passati ad una sua completa riprogettazione inserendo una valvola autopulente capace di raccogliere i dati in tempo reale durante il funzionamento del mulino.

Una volta sfruttata appieno la nuova configurazione sperimentale del reattore modificato, si è proseguito con la progettazione *ex novo* di nuovi prototipi di mulini con finalità di ricerca. Questi son stati sviluppati per sopperire alle limitazioni, imposte da quelli commerciali, circa lo studio dei parametri di funzionamento.

La ricerca si è quindi indirizzata sull'ideazione di tre modelli, per i quali si son progettati nuovi meccanismi per la movimentazione dei corpi molitori. Il primo modello è nato prendendo come punto di partenza il mulino Szegvari, nel quale sono state introdotte delle migliorie sul piano dell'efficienza energetica e sulla densità degli impatti modificando lo schema di funzionamento.

Ci si è concentrati in particolare sulla modularità e la facilità di configurazione, introducendo una serie di particolari strutturali atti a consentirne l'utilizzo in varie configurazioni operative.

Si sono poi aggiunti un insieme di apparati in modo da poterne controllare le condizioni di lavoro come la temperatura, la pressione, o le energie cinetiche possedute dai corpi molitori.

Parallelamente si è sviluppato un secondo modello di reattore, col fine dichiarato di permettere l'attivazione meccanica di una carica di polvere in modalità a singolo impatto. In questo caso la progettazione ha portato ad uno schema di reattore a caduta del tipo cilindro-pistone, col quale si potesse variare sia la velocità sia il peso del pistone agente come corpo molitore.

Come naturale evoluzione del precedente, è stata poi studiata una versione in cui il pistone avesse la capacità di iterare il suo movimento in modo continuativo, con la possibilità di variare sia la frequenza di impatti nell'unità di tempo, sia la propria energia cinetica. In questo caso, come si vedrà, alla struttura base del reattore a caduta è stato necessario affiancare una serie di meccanismi ad azionamento pneumatico, capaci di conferire al corpo molitore un moto di tipo alternativo.

Oltre alle tematiche summenzionate, durante il Dottorato son state seguite anche tutta una serie di linee di ricerca collaterali. Come meglio spiegato più avanti nel relativo capitolo, grazie ad esse è stato possibile focalizzare l'attenzione su una serie di problematiche in parte derivanti dallo studio della meccanochimica, ed in parte da lavori che ben si inserivano nel contesto della progettazione meccanica.

In tali linee di approfondimento han trovato spazio, come si vedrà, oltre ad uno studio sulla dinamica caotica dei corpi molitori, anche diverse campagne di sperimentazione su dispositivi innovativi inerenti la compattazione delle polveri e la realizzazione di reattori di flusso.

3.1 Dinamica di corpi molitori

Lo studio dei processi di attivazione meccanica, ha portato a considerare quali fossero le principali difficoltà riscontrate nella raccolta dei dati relativi ad essi. Queste sono da ricercarsi nella particolare struttura dei dispositivi utilizzati, i mulini a sfere, i quali per loro natura sono dei sistemi in cui sia il materiale da trattare, sia i corpi molitori, sono alloggiati all'interno di un reattore di forma opportuna. Unitamente ad esso è presente una serie di sistemi di movimentazione, atti a fornire alle sfere l'energia cinetica necessaria per indurre l'attivazione meccanica della carica di polvere.

Il modello di mulino da cui è partita la ricerca, il Mixer-Mill 8000, è rappresentativo delle difficoltà che si incontrano nel voler misurare e quantificare quanto avvenga al suo interno.

Il rapido moto oscillatorio a cui è sottoposto il reattore durante il funzionamento, unito al fatto di essere completamente sigillato, rende di fatto la raccolta dei dati molto difficoltosa. Per poter studiare e quantificare i parametri atti a determinarne la dinamica interna è stato necessario un lavoro in due fasi.

Dapprima si è misurata la geometria del reattore e del mulino nel suo insieme, nonché i parametri di funzionamento necessari alla comprensione dei cinematismi alla base del trasferimento di energia meccanica dal mulino ai corpi molitori.

Successivamente si è strumentato il reattore stesso mediante l'utilizzo di un opportuno sensore utile a determinare la dinamica del movimento delle sfere.

3.1.1 Il mulino Spex Mixer/Mill 8000

Per lo studio è stato utilizzato il mulino a sfere modello: Mixer/Mill 8000, prodotto dalla ditta Spex CertiPrep Inc. (Metuchen, OH, USA), l'esemplare in nostro possesso presenta la configurazione standard: un basamento sostenuto da quattro molle aventi la funzione di smorzamento delle vibrazioni prodotte dal mulino durante il suo funzionamento, il motore elettrico da 245 W che trascina in moto, tramite un sistema di pulegge, ed il reattore vero e proprio, fissato ad un braccio meccanico imperniato su un fulcro eccentrico.

Il tutto è racchiuso all'interno di una protezione metallica contenente le componenti elettroniche di controllo e i dispositivi di protezione e sicurezza dell'operatore.

Per maggiore agibilità e per poter meglio operare sul reattore, la protezione esterna è stata rimossa lasciando le componenti interne scoperte, vedi Fig. 3.1.1.1.

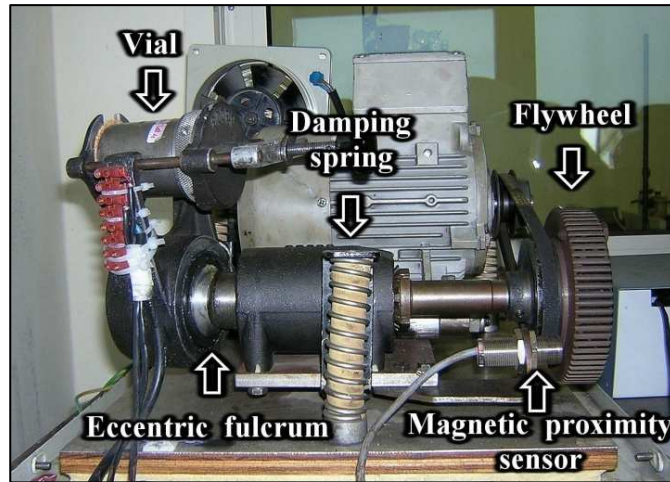


Figura 3.1.1.1 Mulino Mixer/Mill 8000.

Il sistema meccanico di movimentazione del reattore è costituito da un braccio verticale oscillante, di lunghezza pari a 95 mm, impernato su di un eccentrico solidale con un albero rotante, quest'ultimo reca ad un suo estremo un volano ed un collegamento a cinghia col motore elettrico. La velocità di rotazione del motore, una volta misurata in condizioni di lavoro, è risultata essere di 892 rpm.

Il reattore mecano-chimico vero e proprio è costituito da un cilindro cavo, chiamato anche “giara”, in acciaio indurito C440, dal diametro interno di 38 mm per un'altezza di 57 mm, fornito di base cieca e chiuso da un tappo a forma di disco piatto con anello di tenuta in materiale elastomerico. Una ghiera in alluminio, avvitata sulla superficie esterna del cilindro infine, tiene unito il tappo alla giara.

Il reattore a sua volta è sistemato su un supporto posto all'estremità del braccio oscillante, dotato di due ganasce che lo stringono in senso longitudinale rendendolo solidale con i movimenti del supporto stesso. Il baricentro della giara inoltre, non è perfettamente coincidente con l'estremità del braccio oscillante, in quanto è presente un disallineamento lungo l'asse del cilindro di circa 9 mm.

Tale scostamento, unito ad un'asimmetria nella forma del supporto, fa sì che durante il funzionamento del mulino, il reattore non compia un'oscillazione nello spazio perfettamente simmetrica rispetto al fulcro eccentrico.

La traiettoria che invece seguono gli estremi inferiore e superiore della giara sono rappresentati da due ellissi di dimensioni diverse, aventi entrambi l'asse maggiore parallelo a quello della giara stessa, ma con lunghezze degli assi rispettivamente di 50 mm per 24 mm in riferimento all'estremo inferiore, e di 50 mm per 4 mm per quello superiore. I due tracciati si possono vedere meglio in Fig. 3.1.1.2, in cui la giara è rappresentata in posizione orizzontale con il tappo posto sulla destra.

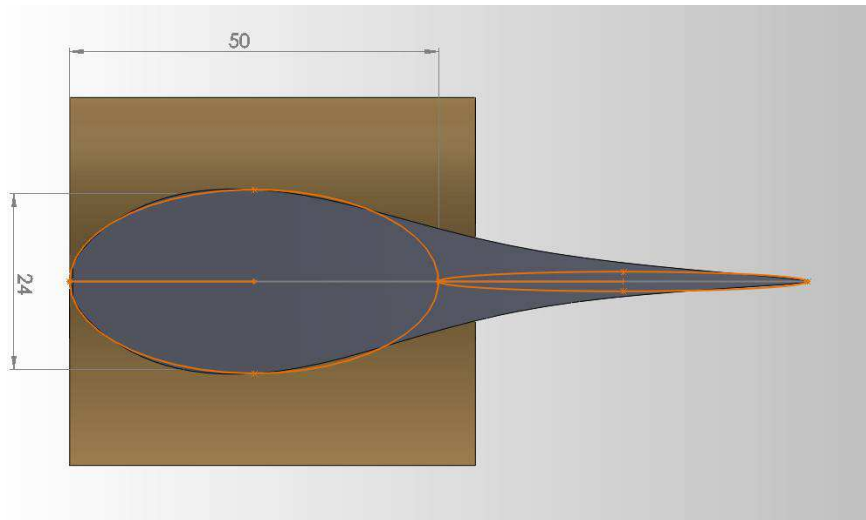


Figura 3.1.1.2 Traccia del percorso di due punti notevoli della giara durante l'oscillazione. L'ellisse di sinistra si riferisce al centro della base, quello di destra al centro del coperchio.

Tale asimmetria conferisce alla giara un movimento roto-oscillatorio che è stato messo in luce e quantificato tramite una tecnica che ha consentito di tracciarne gli spostamenti nello spazio.

A tal fine è stato messo a punto un sistema di rilevamento delle posizioni assunte da una serie di traguardi fluorescenti applicati sulla giara, mentre l'intero mulino è stato posto all'interno di una camera oscura (vedi Fig. 3.1.1.3).

Il movimento dei traguardi, resi visibili da un'illuminazione a luce ultravioletta, è stato poi registrato da una fotocamera in cui si era precedentemente impostato un tempo di posa di svariati secondi, sufficiente ad ottenere più cicli completi del movimento della giara.

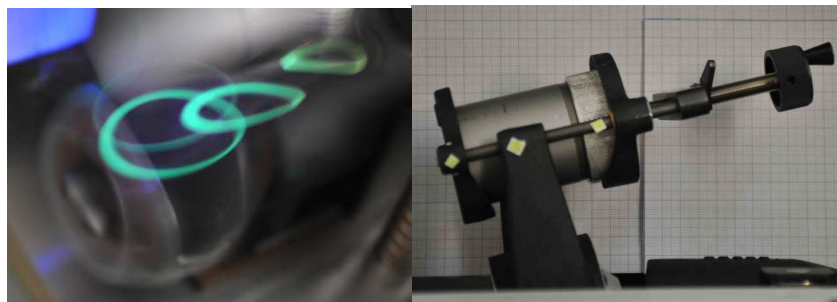


Figura 3.1.1.3 Sistema di tracciamento dei movimenti del reattore con traguardi fluorescenti.

La frequenza di oscillazione del reattore, impostagli dalla rotazione del motore, è stata misurata tramite un frequenzimetro ad infrarossi, con lettura ricavata dalla velocità di rotazione dell'albero recante il giunto eccentrico. Il valore misurato è stato di 14-15 Hz, variabile a seconda degli intervalli di tempo considerati e delle condizioni operative. La lettura, nonostante non fornisce un unico risultato, non ha mai dato valori sotto i 14 Hz o sopra i 15 Hz.

All'interno del reattore è stata posta un'unica sfera d'acciaio del diametro di 12.7 mm, il cui coefficiente di restituzione per un urto tra la sfera e il fondo del reattore è stato quantificato essere di circa 0.85.

L'allestimento sperimentale contemplava l'utilizzo di opportuni sensori che registravano la sequenza temporale degli impatti e la loro firma energetica andando a discriminare tra i diversi tipi di eventi.

3.1.2 Il sensore piezoelettrico

I dati sperimentali sono stati acquisiti mediante l'utilizzo di un sensore sismico contenente un elemento piezoelettrico. La scelta del sensore è stata effettuata tenendo debito conto dello spazio ristretto destinabile al suo alloggiamento e delle gravose condizioni di lavoro a cui sarebbe stato sottoposto. Per questi motivi, la scelta è caduta su un sensore piezoelettrico a diaframma, del tipo utilizzato come microfono nelle applicazioni audio, prodotto dalla ditta Murata, la cui forma a disco piatto ben si prestava alla limitazione degli spazi e alla sopportazione di sollecitazioni.

In particolare, si è utilizzato il modello 7bb-35-3, dotato delle caratteristiche indicate in Tab. 3.1.2.1.

Tab. 3.1.2.1 Caratteristiche operative del sensore sismico marca Murata. Modello 7bb-35-3.

Frequenza di risonanza (KHz)	Impedenza di risonanza (Ohm)	Capacità a 1 KHz (nF)	Diametro del piatto (mm)	Diametro dell'elemento (mm)	Diametro dell'elettrodo (mm)	Spessore (mm)	Materiale del piatto
2.8 ± 0.5	200 max.	30.0 ± 9	35.0	25.0	23.0	0.53	Ottone

Il sensore è reperibile in commercio privo di fili di collegamento. Per questo, è stato necessario saldare due fili conduttori rispettivamente al bordo esterno ed all'elettrodo centrale. L'operazione di saldatura è stata eseguita tenendo presente sia la delicatezza dell'elettrodo, sia il possibile contatto tra il disco e le ganasce del mulino, entro le quali viene alloggiato il reattore.

Le saldature sono state realizzate quanto più possibile al bordo sia del disco esterno, sia della lamina piezoelettrica, così da evitare la compressione dei fili conduttori e della loro guaina isolante sulla superficie attiva dell'elettrodo.

Il sensore è stato posizionato sulla base inferiore del reattore. Allo scopo di rendere il sensore solidale con il reattore, tra la sua superficie posteriore e la superficie della base del reattore si è interposto un sottile strato uniforme di plastilina.

Al di sopra del sensore si è posto un altro strato di plastilina, questa volta a forma di anello, in corrispondenza del bordo superiore del disco di ottone, in modo tale da lasciare libera la superficie dell'elemento piezoelettrico.

I due fili conduttori, opportunamente isolati, sono stati fatti passare radialmente verso l'esterno, in modo da evitare interferenze a carico del sensore durante il suo funzionamento. L'elemento piezoelettrico è stato ulteriormente protetto avvolgendo il sensore e la base inferiore del reattore in un sottile foglio di materiale plastico. Infine, una volta posizionato il reattore nell'apposito alloggiamento del mulino, le ganasce di contenimento sono state strette così da ottenere una compressione relativamente uniforme dello strato di plastilina al di sotto e al di sopra del sensore.

Questo ha consentito l'allargamento dello strato, che ha così raggiunto il bordo esterno dell'elemento piezoelettrico coprendo anche il punto di saldatura. La quantità di plastilina è stata opportunamente tarata così da evitare che la stretta delle ganasce potesse portare la plastilina a ricoprire l'elemento piezoelettrico, ostacolandone la possibilità di vibrazione e, quindi, la capacità di funzionamento.

La lunghezza dei fili elettrici di collegamento dal reattore all'apparecchio di misura è stata scelta adeguatamente in modo da non indurre tensioni e strappi durante il funzionamento del mulino.

3.1.3 La raccolta dei dati

Il sensore sismico è stato connesso alla presa audio in ingresso di un calcolatore elettronico equipaggiato con scheda audio dedicata e programma di registrazione. Il sensore è stato utilizzato come microfono al fine di registrare la traccia sonora generata dalla dinamica di sfera e polveri presenti all'interno del reattore durante il funzionamento del mulino. L'adozione di una scheda audio dedicata per la registrazione degli eventi di collisione della sfera ha permesso l'utilizzo di un programma per la gestione audio di natura professionale.

Nello specifico, si è utilizzato il programma "Audacity", caratterizzato da notevole versatilità. Infatti, è stato possibile regolare sia la sensibilità del sensore, sia la velocità di campionamento.

Questo ha consentito il raggiungimento di una finezza di acquisizione tale da poter distinguere nettamente tra collisioni propriamente dette, rimbalzi secondari e rotolamenti della sfera sulle pareti interne del reattore.

L'acquisizione dei dati sperimentali è stata preliminarmente eseguita alle frequenze di campionamento pari a 44100 e 88200 Hz. La seconda è stata poi effettivamente utilizzata per

l'acquisizione finale in quanto capace di consentire l'isolamento di singoli contatti tra sfera e reattore dal rumore di fondo.

La raccolta dei dati è stata condotta in varie condizioni di funzionamento, sia in assenza di corpi molitori, sia in presenza di un'unica sfera. In quest'ultimo caso, la sensibilità del sensore è stata tarata sul rumore di fondo così da esaltare il guadagno durante l'acquisizione dei dati.

Le varie prove hanno avuto durate comprese tra 30 s e 10 min, in modo da verificare la stabilità di funzionamento meccanico del mulino ed il corretto funzionamento. Le registrazioni sono state fatte iniziare qualche istante prima dell'accensione del mulino, e terminare solamente dopo il fermo e lo spegnimento dello stesso.

Il sensore sismico e il programma di registrazione sono stati fatti lavorare a un valore della frequenza di campionamento pari a 88200 Hz. Il programma è stato impostato in modalità monocanale, e in visualizzazione a forma d'onda, mentre il volume d'ingresso è stato tarato su un valore pari a 0.9. Questo ha permesso di osservare il tracciato di registrazione in tempo reale.

Le osservazioni sperimentali indicano che le collisioni della sfera sono sempre ben individuabili, essendo l'intensità del segnale del rumore di fondo sempre inferiore di almeno un fattore 10 rispetto all'intensità del segnale relativo alle collisioni, comprese quelle meno energetiche.

Un esempio rappresentativo dei grafici a forma d'onda ottenibili sperimentalmente è mostrato in Fig. 3.1.3.1.a/b.

La Fig. 3.1.3.1.(a) riporta i dati sperimentali relativi alla traccia ottenuta in assenza di sfera e polveri, mentre la Fig. 3.1.3.1.(b) riporta i dati sperimentali relativi alla traccia ottenuta in presenza di una singola sfera.

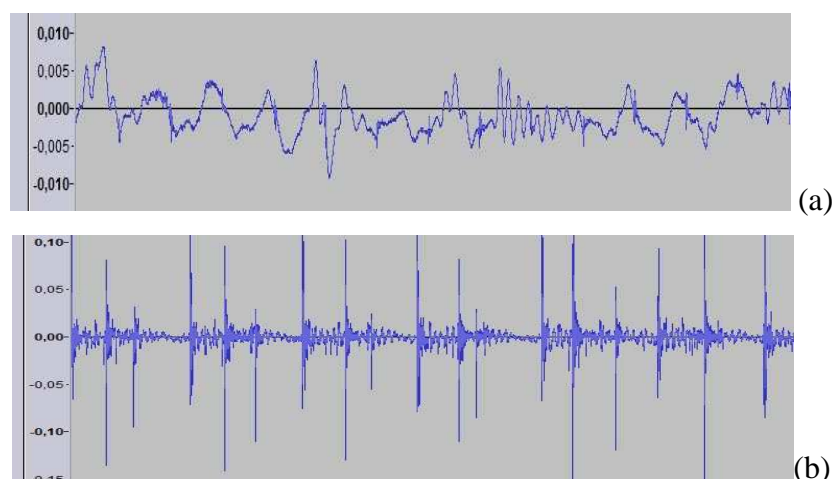


Figura 3.1.3.1 Intensità del segnale registrato in funzione del tempo di acquisizione, in assenza di sfera (a), e in presenza di una singola sfera (b).

Da notare la differenza nella scala relativa delle intensità, che lascia ben capire come sia generalmente possibile distinguere tra collisioni e rumore di fondo.

3.1.4 L'analisi dei dati

Una volta registrate, le tracce audio sono state elaborate così da eseguire le analisi desiderate. Per esempio, è stata estratta una serie rappresentativa e relativa ad un periodo di funzionamento del mulino pari 1 s, in condizioni di regime, in presenza di una sola sfera, e in assenza di polveri.

Tale serie di dati è costituita da 1×10^5 punti. Il grafico delle intensità di segnale in funzione del tempo di acquisizione, limitato a 0.34 s, corrispondenti a 3×10^4 punti, è mostrato in Fig. 3.1.4.1.

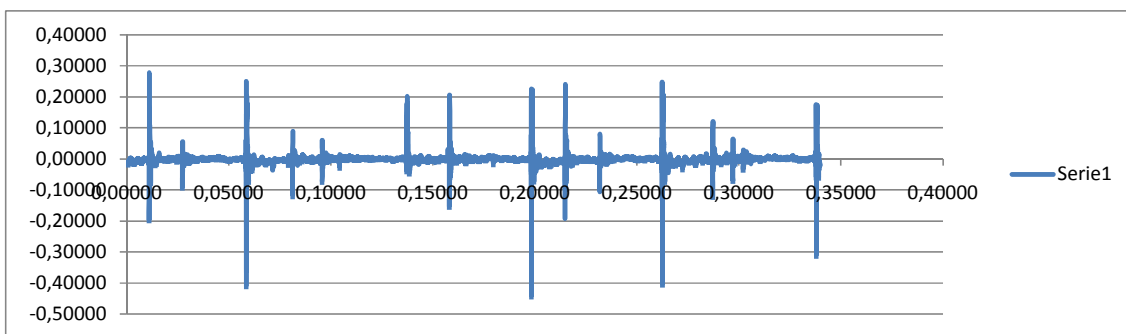


Figura 3.1.4.1 Intensità del segnale registrato in funzione del tempo di acquisizione in presenza di una singola sfera.

Come si può vedere, le singole collisioni della sfera sulla superficie interna del reattore sono facilmente distinguibili. Tuttavia, l'analisi può essere spinta oltre la semplice individuazione delle collisioni e dei relativi tempi. Infatti, l'elevata frequenza di campionamento permette di discriminare tra collisioni reali e falsi positivi dovuti a possibili vibrazioni del sensore causate dal movimento del braccio mobile del mulino o della lamina stessa del sensore piezoelettrico durante le vibrazioni smorzate conseguenti a una sollecitazione sismica.

A tal proposito, è opportuno notare come sia stato possibile identificare alcune dinamiche particolari della sfera all'interno del reattore. Tra queste, di particolare interesse quella messa in luce da un'analisi della traccia audio mostrata in Fig. 3.1.4.2. La traccia si riferisce a una prova eseguita in presenza di una singola sfera, e in assenza di polveri. Al di là di metodi numerici, anche il semplice ascolto della traccia audio a una velocità pari a 0.01 volte il valore normale permette di apprezzare la transizione da un regime dinamico caratterizzato da collisioni e rimbalzi a uno caratterizzato dalla loro assenza.

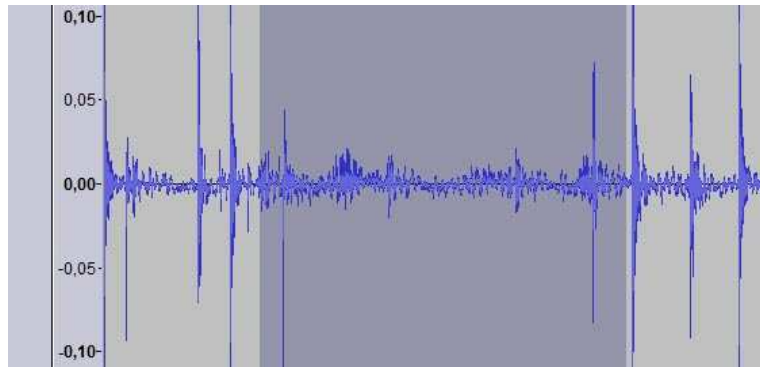


Figura 3.1.4.2 Intensità del segnale registrato in funzione del tempo di acquisizione in presenza di una singola sfera. La regione interessata dalla dinamica priva di collisioni è quella ombreggiata.

In particolare, nel tratto della figura evidenziato, di lunghezza pari a circa 160 ms, la sfera tende a rotolare lungo la superficie cilindrica del reattore, che serve quindi da guida allo spostamento della sfera lungo la direzione assiale del reattore. Una volta trascorsi i 160 ms, la sfera ha ripreso il suo comportamento tipico, caratterizzato da collisioni ripetute tra le basi del reattore e la superficie laterale.

La transizione da un regime all'altro, e viceversa, è stata notata ripetutamente e sembrerebbe far parte della dinamica intrinseca della sfera nelle condizioni operative considerate.

Un'altra caratteristica messa in luce dalle registrazioni è stata quella relativa alle differenze temporali per quanto riguarda i tempi di volo della sfera all'interno del reattore.

Considerando gli impatti che danno luogo a rimbalzi diretti tra il fondo e il coperchio, senza che sia interessata la superficie cilindrica, si è visto che esiste un'asimmetria tra il caso in cui la sfera rimbalza dal fondo al coperchio e quando invece avviene l'opposto, e partendo dal coperchio arriva sul fondo.

Tale comportamento è stato messo in luce in quasi tutte le prove eseguite, ed è spiegabile considerando la diversa rigidità delle varie parti del reattore. Esso ha fatto sostanzialmente la forma di un bicchiere cilindrico in acciaio dello spessore di circa 6 mm col bordo superiore filettato e su cui si poggia un coperchio a forma di disco pieno dello stesso materiale, dello spessore anch'esso di circa 6 mm.

Tra il coperchio ed il bordo del recipiente è interposta una guarnizione del tipo O-ring, ricavata in una sede direttamente scavata nel coperchio. Una ghiera in alluminio filettata stringe il disco sul bordo del bicchiere impegnandosi nella filettatura di quest'ultimo.

Anche se l'aspetto finale è quello di un cilindro chiuso molto rigido, dobbiamo andare a vedere le caratteristiche meccaniche del reattore per notare che tale impressione sia solo apparente.

Per la sua realizzazione infatti, il bicchiere viene ottenuto in un sol pezzo lavorandolo dal pieno mediante tornitura. Ciò porta ad una rigidità strutturale molto elevata riguardo alla base del cilindro, essendo questa un pezzo unico con la superficie laterale.

Di contro, il coperchio è costituito da due parti distinte, un disco piatto ed una ghiera, i quali vengono tenuti premuti contro il cilindro dalla ghiera filettata. Tale connessione, per via anche della guarnizione interposta, fa sì che il reattore sia a tenuta stagna ma non garantisce però la stessa rigidità data dal fondo del reattore per quanto riguarda i rimbalzi della sfera al suo interno.

Il coperchio quindi si comporta come uno smorzatore e avendo massa molto inferiore al resto del reattore presenta un coefficiente di restituzione per gli urti sulla sua superficie interna più basso rispetto al corrispettivo della base.

Tutto ciò si traduce in una più bassa velocità di rimbalzo della sfera dal coperchio rispetto a quella relativa ad uno dalla base e, a parità di velocità incidente, si ha un conseguente divario nel tempo di percorrenza base-coperchio e coperchio-base.

Nel caso in cui la sfera, per effetto di un urto, rimbalzi sulla base e si muova verso il coperchio, si avrà quindi un tempo di volo inferiore rispetto al caso opposto, quando, dopo un urto col coperchio la sfera si muova in direzione del fondo.

Tali considerazioni hanno permesso di capire e quantificare esattamente il numero di urti a cui è sottoposta la sfera in ogni condizione di funzionamento, ed essendo la differenza molto marcata sia all'analisi audio, sia sui grafici generati durante le registrazioni, è stato possibile distinguere i due tipi di eventi e di discernere tra urti e fenomeni diversi come i rotolamenti e i rimbalzi sulla superficie cilindrica del reattore.

Ulteriori prove fatte in seguito a tali risultati hanno permesso di stabilire che i valori dei coefficienti di restituzione si attestano intorno allo 0.85 e 0.50 rispettivamente per il fondo ed il coperchio. Tali valori sono da considerare indicativi in quanto le condizioni operative di funzionamento del reattore non permettono una quantificazione più precisa per effetto della costruzione stessa del mulino.

A bordo di esso infatti, sono presenti dei sistemi di smorzamento delle vibrazioni e di stabilizzazione del movimento, i quali, se da un lato permettono un funzionamento sicuro ed evitano rotture meccaniche alla struttura di contenimento, dall'altra non permettono misure molto precise e puntuali dei coefficienti di restituzione.

Per contro, la misurazione molto precisa della sequenza temporale degli urti ha permesso di dare una spiegazione ad un fenomeno che ha attanagliato in passato le ricerche svolte sul reattore Spex.

Per molti anni infatti, non si era capito perché i tracciati forniti dagli accelerometri relativamente alla registrazione degli urti all'interno del reattore presentassero degli andamenti particolari, ovvero un'alternanza di picchi e creste inattesa e per la quale non si era trovata una giustificazione valida.

I mezzi tecnologici disponibili infatti, non erano molto sofisticati e non era stato possibile discriminare con sufficiente chiarezza tra i vari tipi di urti all'interno del reattore, basti pensare che la raccolta dei dati con una frequenza di campionamento di 5000 Hz veniva poi elaborata in svariate ore mentre a tutt'oggi con i nuovi esperimenti si è stato in grado di campionare ad una frequenza di 88.200 Hz in tempo reale.

Tale finezza di raccolta dei dati ha permesso di capire quale significato dare ad alcuni tracciati realizzati in particolari condizioni sperimentali in cui si utilizzava una sola sfera e non si introduceva polvere nel reattore al fine di studiare la dinamica dei corpi molitori in assenza di carico da trattare.

In particolare, se si guarda il tracciato in Fig. 3.1.4.3, si nota come il grafico non sia simmetrico rispetto all'asse x, ma presenti un andamento fortemente sbilanciato verso l'asse positivo o quello negativo.

Le singole creste che si vedono rappresentano i singoli urti della sfera contro le superfici interne del reattore, ma l'andamento del segnale registrato dal sensore sismico per sua natura dovrebbe essere simmetrico rispetto all'asse delle ascisse in quanto rappresenta un segnale di tensione generato dalla flessione alternata della lamina piezoelettrica da cui è costituito.

Essa si deforma ogni qual volta registra un urto di una sfera generando una tensione proporzionale all'entità della deformazione e così facendo oscilla fintanto che l'onda d'urto si dissipa nel corpo del reattore, lungo i supporti che lo sorreggono e in definitiva su tutta la massa che costituisce il mulino.

Dal tracciato però, emerge che il segnale generato dal sensore piezoelettrico, non è coerente con il comportamento che lo vedrebbe deformarsi alternativamente nell'uno e nell'altro verso, secondo la direzione passante per l'asse del disco di ottone che funge da supporto per il cristallo piezo.

Il tipo di tensione rappresentata è invece quella relativa ad un sensore che risenta di una forza che lo faccia flettere soltanto in un verso, per poi oscillare tornando alla posizione di riposo, senza assumere però durante l'oscillazione una posizione simmetrica rispetto a quella di zero.

Riassumendo, possiamo dire che l'oscillazione registrata non è tra $(-h)$ e $(+h)$, con h un valore di scostamento della lamina dalla posizione neutra, come ci si aspetterebbe, ma si attesta tra $(-h)$ e zero o tra zero e $(+h)$ a seconda dei casi.

La spiegazione di tale comportamento risiede nel particolare approntamento che è stato utilizzato per la raccolta dei dati.

Il sensore sismico è stato fissato sulla superficie esterna della base del reattore utilizzando, come si diceva, un sottile strato di plastilina che funzionava come smorzatore naturale delle oscillazioni, mentre la particolare disposizione di essa intorno al disco piezoelettrico, ha fatto sì che gli urti che avvenivano contro la superficie di base del reattore facessero flettere la lamina del preferibilmente in una sola direzione, impedendole di incurvarsi in quella contraria.

Al contempo, quando gli urti interessavano la sfera ed il coperchio, l'onda d'urto originatasi dall'impatto viaggiava lungo la parete cilindrica del reattore e andava a colpire il sensore lungo il suo bordo esterno, deformandolo in senso inverso rispetto a quanto avveniva nel caso precedente, e facendo generare al piezo un segnale elettrico con tensione opposta a quanto visto per la base.

In tutto questo è risultato essere molto importante lo spessore di plastilina utilizzato per fissare il sensore sul reattore, in quanto una non uniforme distribuzione dello strato steso, o un non perfetto centramento sulla lamina portava a risultati molto diversi a seconda degli allestimenti sperimentali.

È stata comunque raggiunta una certa ripetibilità anche se tuttavia le difficili condizioni dettate dalla dinamica stessa del mulino non hanno poi consentito di approfondire ulteriormente quest'aspetto della raccolta dei dati.

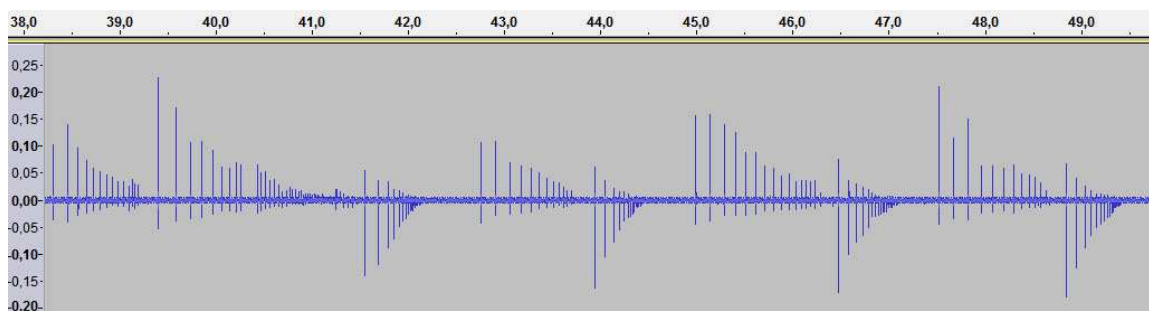


Figura 3.1.4.3. Alternanza del segnale registrato in funzione del tempo di acquisizione in presenza di una singola sfera. I picchi verso l'alto sono impatti sul fondo, quelli verso il basso sul coperchio.

3.1.5 Il reattore bidimensionale

In un secondo allestimento sperimentale si è voluto indagare il comportamento dei corpi molitori in condizioni particolari, limitandone i movimenti in un parallelepipedo inscritto all'interno del volume cilindrico del reattore.

Le dimensioni dei lati maggiori sono state fissate a 57 mm e 38 mm, pari rispettivamente all'altezza ed al diametro interno, mentre l'altezza del parallelepipedo è stata limitata a 12,7 mm. Tale misura è esattamente pari al diametro della sfera d'acciaio costituente il corpo molitore.

La realizzazione di tale volume è stata ottenuta inserendo due setti in policarbonato, dello spessore di 5 mm, all'interno del reattore, su due piani paralleli e simmetrici rispetto all'asse della giara.

La distanza tra i due piani è stata fissata a circa 12,7 mm, sufficiente perché la sfera d'acciaio potesse agevolmente muoversi tra i piani senza avere però la possibilità di rimbalzare tra di essi.

Tale configurazione ha costretto quindi il corpo molitore a muoversi in una regione di spazio approssimativamente bidimensionale, in cui gli unici movimenti consentiti erano limitati ai rimbalzi tra i punti del rettangolo ottenuto dall'intersezione del cilindro interno del reattore e il piano equidistanti dai setti inseriti all'interno della giara. In Fig. 3.1.5.1 si vede come sia stata realizzata tale configurazione.



Figura 3.1.5.1 Reattore aperto. Si notano i due setti in policarbonato inseriti nel corpo del cilindro ed il sensore sismico separato dal fondo della giara.

Una volta introdotto all'interno dello spazio tra i due setti il corpo molitore, il reattore è stato chiuso e strumentato in modo del tutto analogo a quanto spiegato per il caso della giara senza setti.

Il reattore è poi stato collocato all'interno dei supporti del mulino ed è stata realizzata tutta una serie di prove con diverse orientazioni dei setti rispetto al piano passante per il supporto, il braccio oscillante e l'albero recante il giunto eccentrico.

Per brevità, essendo il braccio oscillante, in posizione di riposo, in posizione verticale, si considererà da qui in avanti tale riferimento come l'asse verticale del mulino.

Nelle prove eseguite con la giara dotata di setti fissati secondo i tre orientamenti: verticale, orizzontale, o a 45° , si è vista per i tre casi, una sostanziale similitudine nella frequenza degli

impatti e nei tempi di volo del corpo molitore, sia nel caso di impatti fondo-coperchio sia in quelli coperchio-fondo.

A questo c'è da aggiungere la similitudine, nelle tre configurazioni, per quanto riguarda la firma energetica delle varie tipologie di impatto: quelli del corpo molitore sulla base e quelli sul coperchio. In definitiva le tre configurazioni in cui è stata disposta la giara contenente i setti non sembrano dare risultati molto diversi tra loro.

Differente è invece se consideriamo le tre configurazioni della giara contenente i setti, rispetto alle prove eseguite con la giara priva di essi. In quest'ultimo caso si nota come il corpo molitore rimbalzi liberamente su tutta la superficie interna del reattore. Dai dati raccolti infatti, si notano numerosi episodi in cui la sfera d'acciaio, costituente il corpo molitore, collide alternativamente prima sulla superficie cilindrica e poi su sul fondo o sul tappo, per poi, in molti casi, impattare nuovamente sulla parte cilindrica.

Tale comportamento comporta nelle registrazioni un andamento discontinuo nei grafici per quanto riguarda la firma energetica degli impatti, in quanto il corpo molitore perde energia ogni volta che colpisce una parete mentre la riacquista quando invece va a rimbalzare su una delle due facce piatte del cilindro.

Nel caso invece delle prove seguite con la giara contenenti i due setti, si vede dai dati raccolti come ci sia un sostanziale livellamento dei livelli energetici dei vari impatti, sia sulla base sia sul coperchio, pur continuando ad esistere la differenza tra le due distinte firme energetiche.

Tale differenza si deve, come nel caso della giara priva di setti, ai due diversi valori dei coefficiente di restituzione relativi alla base del reattore ed al coperchio, oltre che per il fatto di avere il sensore di acquisizione dei dati, a diretto contatto con la superficie esterna della base del reattore.

La presenza dei due setti all'interno del reattore ha quindi come conseguenza la riduzione nel numero dei gradi di libertà relativi al movimento dei corpi molitori, con la conseguente sparizione dei rotolamenti sulla superficie interna della giara.

La sfera d'acciaio, che costituisce il corpo molitore, è quindi costretta a muoversi in una regione di spazio "bidimensionale", senza poter compiere tutti i rimbalzi multipli che portavano la sua traiettoria ad assumere percorsi a spirale all'interno dello spazio cilindrico del reattore.

Tutto ciò porta ad eliminare dalla traiettoria della sfera d'acciaio tutti i segmenti di percorso che alteravano la frequenza degli impatti, fino a stabilizzare la dinamica del corpo molitore su una frequenza delle collisioni pressoché costante, e pari ad 29-30 al secondo.

Come si vede anche dalla Fig. 3.1.5.2, l'andamento del grafico registrato dal sensore piezoelettrico mostra una stabilizzazione del comportamento del corpo molitore quando nel reattore siano presenti i due setti, comunque orientati.

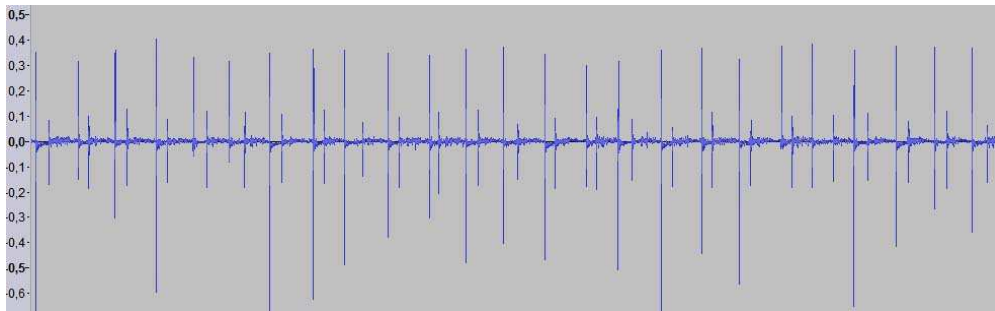


Figura 3.1.5.2 Tracciato in presenza dei due setti.

Nella figura precedente infatti, si vedono i picchi relativi ai soli eventi collisionali propriamente detti, mancano invece completamente le tracce relative ai semplici contatti ed ai rotolamenti, mentre il rapporto tra i tempi di volo del corpo molitore tra la base ed il coperchio, ed tra il coperchio e la base mantiene un valore costante pari ad $\frac{1}{2}$ del primo rispetto al secondo.

3.2 Strumentazione di un reattore

La conoscenza della dinamica dei corpi molitori è un presupposto necessario per il controllo delle condizioni sperimentali di trattamento delle polveri, e per l'opportuna caratterizzazione dei processi meccanochimici *in situ*. Per questa ragione, l'attenzione si è concentrata sul reattore del mulino a sfere Mixer/Mill 8000, prodotto dalla ditta Spex CertiPrep Inc. (Metuchen, OH, USA), con l'obiettivo di dotarlo di opportuni sistemi di accesso, misura, e controllo.

A questo proposito si è proceduto con una parziale modifica dello stesso in modo da poter raccogliere dati di diversa natura dal reattore.

Uno dei problemi del reattore Spex infatti, è stata la difficoltà di ottenere i dati riguardanti i processi meccanochimici in atto al suo interno, durante il suo funzionamento, con la conseguenza che il più delle volte ci si limitava ad un'analisi a posteriori, ad esperimento concluso, sul materiale da trattare. Ciò è dovuto alla particolare concezione costruttiva del reattore ed del mulino, che ha sempre ostacolato l'utilizzo di una sensoristica che rilevasse i dati dall'interno del reattore in tempo reale.

Per ovviare a tali inconvenienti si è studiata una nuova serie di modifiche alla struttura stessa del reattore, pur mantenendone intatte le caratteristiche funzionali.

Dapprima si è cercato di studiare delle soluzioni che permettessero una visione diretta della dinamica dei corpi molitori, ripensandone la struttura base e vedendo di utilizzare nuovi materiali che potessero sostituire, almeno in parte, l'acciaio di cui è costituito il reattore della Spex.

La ricerca quindi si è concentrata su un modello di reattore che avesse le caratteristiche richieste e che avesse un'affidabilità meccanica compatibile con la durata degli esperimenti.

Già in passato infatti, si era giunti ad utilizzare una giara trasparente realizzata in quarzo ma si era visto che gli impatti da parte dei corpi molitori contro superficie interna, tendevano a renderla opaca in breve tempo. Il cilindro di quarzo veniva infatti "picchiettato" e perdeva in breve tempo la sua trasparenza.

Tale configurazione fu in seguito abbandonata anche per via dell'alto costo di realizzazione. Inoltre la sua trasparenza calava tanto rapidamente da poter essere utilizzata solamente per sperimentazioni di breve durata, prima di esser costretti a sostituirla perché ormai completamente opaca, rendendosi così inservibile per gli scopi preposti.

Prendendo spunto da tali inconvenienti si è deciso di progettare una giara che permettesse ancora la visione diretta dell'interno, ma che non presentasse gli inconvenienti dei modelli esistenti. Così facendo si è giunti ad un modello di reattore sulla cui superficie laterale è stata ricavata una finestra rettangolare.

La conformazione di tale finestra è tale da presentare un bordo, dotato di opportuna guarnizione elastomerica a tenuta, su cui si impegna un tassello, realizzato in policarbonato, col profilo coniugato con quello della superficie cilindrica del reattore. I due elementi sono poi tenuti insieme dai coperchi del reattore, derivati direttamente dal modello utilizzato sullo Spex, ma in numero di due, uno per entrambe le facce piatte della giara. Il disegno dei coperchi è anche stato rivisto, realizzando direttamente su di essi la filettatura, in modo da poter eliminare la ghiera. (vedi Fig. 3.2.1)

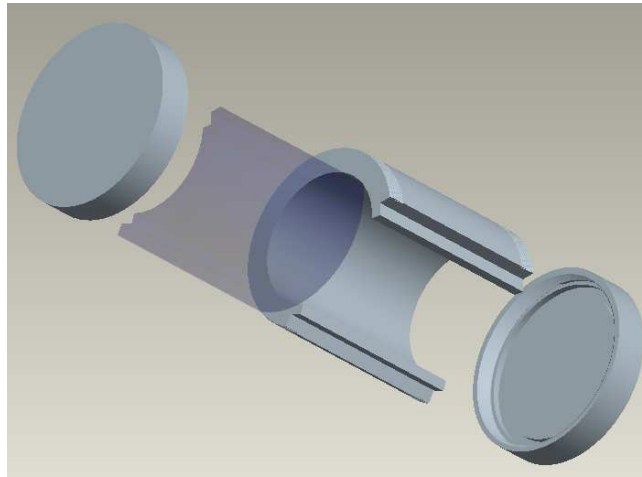


Figura 3.2.1 Giara con finestra in policarbonato.

La scelta del materiale per realizzare l'inserto trasparente è andata sul Lexan, un policarbonato particolarmente resistente ai graffi e dalle caratteristiche meccaniche adeguate allo scopo. Il tipo di giunzione tra la parte in Lexan e il resto della giara, è stato pensato affinché il tassello trasparente sia facilmente separabile e sostituibile.

Tale soluzione si è resa necessaria in quanto le prove eseguite, hanno messo in luce che anche il policarbonato tende a diventare opaco. Le collisioni dei corpi molitori sulla faccia interna, e l'alto potere abrasivo della polvere, tendono a graffiare il policarbonato e per esperimenti di durata elevata, anche esso, finisce per perdere la propria trasparenza.

Il vantaggio rispetto alla soluzione con la giara in quarzo sta però nel fatto che mentre quest'ultima ha un costo elevato, e va sostituita integralmente, con la soluzione trovata ciò non accade. La finestra di Lexan ha un basso costo di realizzazione, inoltre la sua sostituzione periodica sul reattore, consente di mantenere la giara ispezionabile visivamente con una notevole economia d'esercizio.

Come altra soluzione, in seguito si è anche studiato un sistema che permettesse una visione diretta dell'interno del reattore pur mantenendone la struttura del corpo completamente in metallo.

Ciò si è reso necessario in quanto non sempre risultava possibile utilizzare del materiale plastico per realizzare la finestra trasparente, sia per la reattività dei materiali da trattare, sia per la durata dei trattamenti stessi.

Ragion per cui si è sperimentato anche l'utilizzo di un sistema di visione interna del reattore tramite sonda a fibra ottica. Il vantaggio di questa tecnica sta nella poca "invasività" e nella possibilità di eseguire analisi particolari delle polveri soggette ad attivazione meccanochimica, come ad esempio misure della composizione tramite tecnica LIDAR.

Tale sonda è stata poi accoppiata ad una termocoppia per la misura della temperatura, direttamente alloggiata nella parete della giara, in cui la parte sensibile era affacciata all'interno del reattore in un incavo realizzato sulla superficie laterale. Ciò ha consentito di tenerla al riparo dagli impatti da parte dei corpi molitori, lasciandola nel contempo in diretta comunicazione con l'atmosfera interna del reattore.

Nel contempo, così come si era fatto nel caso della giara Spex non modificata, anche questi nuovi modelli sono stati strumentati mediante l'utilizzo di un sensore sismico che registrava la sequenza temporale degli impatti e la loro firma energetica andando a discriminare tra i diversi tipi di eventi.

Un ulteriore livello di strumentazione del reattore, si è poi reso necessario per poter ottenere una più precisa caratterizzazione dei processi meccanochimici in atto. Fino ad oggi infatti, gli sforzi compiuti in altre ricerche, non erano riusciti a dare una risposta soddisfacente su come ottenere un controllo dinamico dell'atmosfera di processo all'interno della giara.

A questo va anche aggiunto, che i campionamenti delle fasi liquide e gassose durante lo svolgimento delle reazioni meccanochimiche, rimanevano comunque una sfida tecnica molto impegnativa. Per tale ragione si è pensato di progettare *ex novo* la giara dello Spex, dotandola di una serie di caratteristiche innovative.

Da un lato si è andati ad agire sulla struttura stessa del reattore, dall'altro però non si è voluto intervenire sulla parte meccanica del mulino, in modo da poter utilizzare lo stesso sistema di movimentazione attualmente in uso. Il motivo è dovuto al fatto che non ci si voleva discostare dai parametri di funzionamento tipici del mulino della Spex, quali il peso della giara, la forma del supporto, e la frequenza di oscillazione del braccio meccanico.

La soluzione trovata è stata individuata in un particolare tipo di valvola, detta a sfera flottante, ampiamente utilizzata nel caso di condutture con fluidi in pressione. Nel nostro caso si è riprogettata una valvola a sfera a due vie dotandola di opportune caratteristiche.

Lo scopo era quello di ottenere un accesso all'interno del reattore per poter effettuare un campionamento dell'atmosfera, senza però far fuoriuscire la polvere, e senza che questa ostruisse le vie d'accesso all'esterno.

Quando si ha un impatto infatti, una certa quantità di polvere vien intrappolata tra un corpo molitore e la superficie interna del reattore, con effetti che possono portare a saldature a freddo del materiale sulle pareti della giara.

Ogni foro che metta in comunicazione con l'esterno, finisce quindi per ostruirsi in pochi minuti, per l'effetto della polvere che vi viene forzata all'interno dalla sfera durante le collisioni.

Per ovviare a questo inconveniente si è disegnata una valvola autopulente a tre vie costituita da una sfera d'acciaio di circa 21 mm di diametro, con un foro passante di circa 3 mm al suo interno, disposto in modo tale che i centri delle due aperture sottendano, rispetto al centro della sfera, un angolo di 120°.

La sfera è alloggiata in un corpo cilindrico, direttamente saldato alla superficie laterale del reattore, e direttamente affacciata alla camera interna con una calotta sferica di circa 15 mm di diametro. L'insieme della sfera e della sua sede rappresentano una valvola a tre vie, la quale, come si vede in Fig. 3.2.2, può assumere tre diverse posizioni.

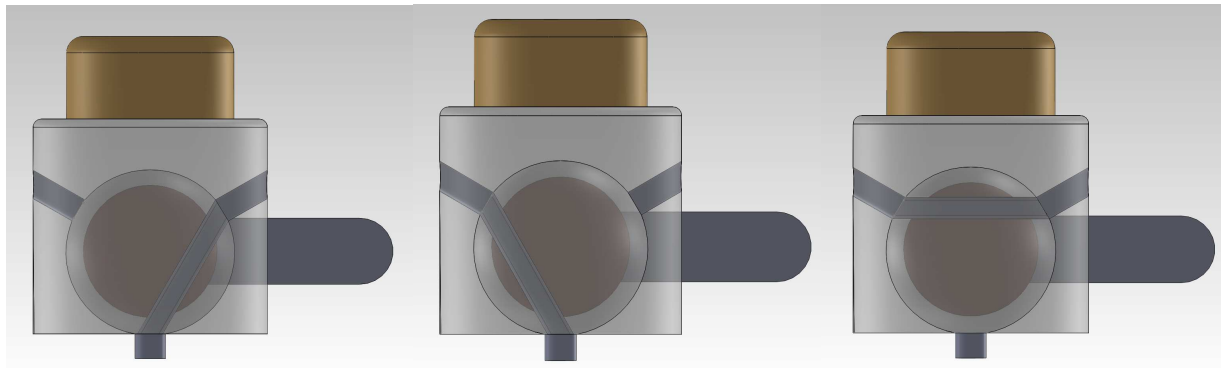


Figura 3.2.2 Posizioni della valvola a tre vie. Il reattore, non raffigurato, è posizionato in corrispondenza del collegamento inferiore.

Nelle prime due immagini da sinistra vediamo la valvola a sfera posizionata in modo tale da mettere in comunicazione l'interno della giara con, rispettivamente, l'uscita destra e sinistra del corpo-valvola. Nell'ultima immagine a destra vediamo invece la valvola in posizione di chiusura mentre le due uscite del corpo valvola sono messe in comunicazione tra loro.

Quel che si riesce ad ottenere da una tale configurazione è la possibilità di poter controllare dinamicamente l'atmosfera all'interno del reattore. Sfruttando uno dei due accessi della valvola, infatti, si può aggiungere o prelevarne la fase gassosa, continuando nel contempo a campionarne

l'atmosfera ad intervalli regolari dall'altra apertura, ed infine, effettuare una pulizia della stessa con un getto di gas ad alta pressione, ogni qual volta sia ruotata sia in posizione di chiusura.

Il vantaggio di un tale sistema autopulente consente di eseguire analisi in tempo reale durante gli esperimenti, anche di lunga durata, in quanto non si necessita più di interrompere una prova per rimuovere i residui di polvere dai canali d'accesso alla camera interna del reattore.

Altro particolare di cui è dotata la valvola è un particolare seggio in Teflon, nel quale ruota la sfera d'acciaio. A differenza delle normali valvole flottanti, in cui le due tenute sono realizzate a forma di anello, in questa hanno la forma di un semiguscio, in modo da avvolgere completamente il corpo sferico, non lasciando nessuna intercapedine tra la sfera forata ed il corpo valvola.

Tale modifica si è resa necessaria in quanto ci si è accorti di un problema in sede di sperimentazione con i primi prototipi.

Quando si allineava il foro della sfera con la camera del reattore infatti, una parte della polvere riusciva comunque a passare da questo fin dentro la sfera, la quale, ruotando, la spargeva poi all'interno del corpo della valvola. Da qui la polvere non poteva più essere rimossa, nemmeno effettuando il "lavaggio" in posizione di chiusura, con la diretta conseguenza di contaminare ogni successivo campionamento effettuato dai dispositivi di analisi connessi alla valvola.

Con i due seggi realizzati a forma dei semiguscio invece, tale problema non si presenta più, in quanto la sfera non può più rilasciare materiale polverulento al di fuori di essa, mentre quello che resta all'interno del foro può essere agevolmente eliminato dal getto di gas usato per la pulizia tra due campionamenti successivi.

Nella Fig. 3.2.3 si ha una vista d'insieme della valvola collegata al reattore. Per chiarezza di rappresentazione la giara e una parte della valvola a sfera sono stati disegnati trasparenti.

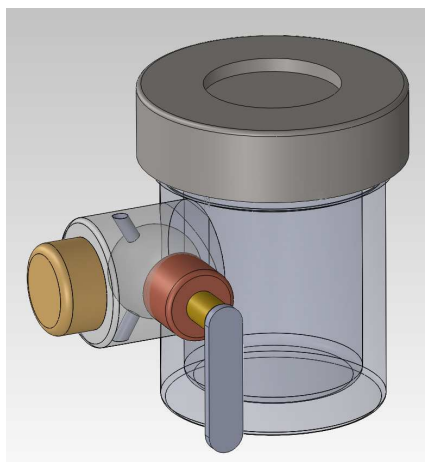


Figura 3.2.3 Giara con valvola a tre posizioni.

Dalla figura precedente si nota come sia stata inserita una leva per l'azionamento della valvola a tre posizioni.

In realtà nella versione definitiva tale leva verrebbe sostituita da un servomeccanismo azionato elettricamente con comando a distanza, non essendo possibile agire a mano su di esso durante il funzionamento del mulino.



Figura 3.2.4 Uno dei due seggi semisferici in Teflon utilizzati come tenuta della sfera.

Di seguito si riportano alcune foto eseguite durante la realizzazione di un prototipo della giara strumentata mediante valvola a tre vie.



Figura 3.2.5. Giara dopo il rinvenimento seguito alla saldatura.



Figura 3.2.6 Giara con valvola a tre vie.

3.3 Mulini prototipali

La ricerca effettuata sul mulino a sfere Mixer/Mill 8000, benché abbia dato buoni risultati sul piano della raccolta dei dati sulla dinamica dei corpi molitori, essenziali per il controllo delle condizioni sperimentali, ha messo in luce le limitazioni poste da un reattore di tipo commerciale.

Tramite la sua riprogettazione come si è visto, si è stati in grado di sviluppare un dispositivo capace di aggiungere o prelevare campioni delle fasi gassose presenti nel reattore, pur restando gli inconvenienti della bassa percentuale di materiale trattato nell'unità di tempo, della difficoltà di eseguire campionamenti della carica e sullo studio dei parametri di funzionamento.

Parallelamente alla strumentazione e modifica del Mixer/Mill 8000 quindi, si è proceduto all'ideazione di tre modelli specifici di reattore, per i quali son stati studiati nuovi approcci per quanto riguarda la movimentazione dei corpi molitori, i meccanismi con cui viene fornita loro l'energia cinetica da trasferire al materiale da trattare, nuovi sistemi di accesso delle sonde all'interno e più efficaci sistemi di controllo dell'atmosfera di processo e di campionamento della carica.

Non da ultimo, le motivazioni che han guidato una riprogettazione ad ampio raggio dei mulini, sono da ricercarsi anche nelle grandi differenze funzionali tra i vari tipi esistenti.

Se da un lato infatti, mulini come lo Spex consentono di ottenere elevati valori delle energie d'impatto e, tramite le modifiche studiate, anche un sufficiente controllo delle condizioni di processo, presenta caratteristiche strutturali a volte non ottimali a seconda delle ricerche effettuate.

Il fatto che in esso gli impatti avvengano comunque all'interno di un reattore non statico, ma avente anche esso una sua dinamica, rende la quantificazione di alcuni parametri relativi ai corpi molitori, non sempre ricavabili con certezza. C'è anche da aggiungere che l'attivazione meccanica interessa sempre piccole percentuali della carica totale presente nel reattore. Il risultato è che a fronte di una concentrazione di energia da impatto su limitati volumi di polvere, si ha poi per contro una dispersione della stessa all'interno della massa di materiale ancora non trattato, con una miscelazione tra polvere da trattare e quella già trattata.

Per tali motivi si è anche studiata una serie di dispositivi con caratteristiche differenti rispetto a quelli a reattore "mobile".

Due ramificazioni della linea di ricerca han così condotto ad esplorare altrettante classi di mulini operanti secondo differenti principi di funzionamento.

La prima, sviluppata partendo dal concetto di reattore statico, dotato al suo interno di più corpi molitori nonché dei sistemi di movimentazione degli stessi, così da avere un numero molto elevato di eventi collisionali nell'unità di tempo.

Tali impatti agiscono ciascuno su una piccola porzione della massa di polvere, ma rendono il reattore più adatto in relazione a ricerche che richiedano energie d'impatto confrontabili con quelle fornite dallo Spex, ma con più alti volumi di materiale trattato nell'unità di tempo.

L'unità sviluppata ha preso come modello di riferimento il reattore Szegvari, al quale sono state introdotte delle migliori tecniche mediante una parziale riprogettazione dello schema di funzionamento di base.

Alcune modifiche hanno riguardato un incremento dell'efficienza energetica e della densità degli impatti e, nel contempo, ci si è concentrati sulla modularità e la facilità di configurazione. A tal fine si sono ideati dei particolari strutturali atti a consentirne l'utilizzo in varie condizioni operative.

A questi è stata aggiunta tutta una serie di dispositivi il cui fine è quello di facilitare il controllo delle parametri di funzionamento, quali la temperatura, la pressione all'interno del reattore, o le energie cinetiche possedute dai corpi molitori.

La seconda classe sviluppata invece, abbraccia un concetto del tutto differente. La possibilità di trattare, con un singolo impatto, tutta la massa della polvere introdotta nel reattore. Ciò permette di affrontare dei processi in cui è importante verificare i vari stadi con cui le trasformazioni mecano-chimiche si manifestano sull'intero volume trattato.

In questo caso, si è ideato un reattore avente uno schema costruttivo cilindro-pistone, in cui il pistone costituisce il corpo molitore e dove, sia la velocità, sia il peso dello stesso possono essere regolati a seconda della quantità di energia cinetica desiderata.

Partendo da tale schema, si è poi progettato un reattore che ne fosse una diretta estensione, generalizzando il concetto di cilindro-pistone, fino ad arrivare ad un dispositivo capace di iterare la modalità a singolo impatto in modo continuativo, con la possibilità di variare sia la frequenza di impatti nell'unità di tempo, sia l'energia cinetica posseduta dal corpo molitore.

In tale reattore ritroviamo la serie di dispositivi ausiliari, già sviluppati per il modello derivante dallo Szegvari, relativi al controllo dell'atmosfera di processo, al campionamento della carica e al controllo delle condizioni ambientali.

3.3.1 Attritore

Il nuovo mulino studiato durante la ricerca, presenta uno schema di funzionamento in parte mutuato da quello relativo al modello Szegvari, ma al quale son state aggiunte svariate caratteristiche che ne accrescono le capacità ed estendono i campi di utilizzo rendendolo adatto a compiere ricerche in condizioni sperimentali prima non consentite.

Il funzionamento di base è quello di un mulino cilindrico ad asse verticale con palettature e giranti interne montate su di un asse rotante e messe in rotazione da un sistema motorizzato esterno.

Il reattore è costituito essenzialmente da tre parti principali.

Il contenitore inferiore, nelle figure seguenti reso trasparente per poterne mostrare l'interno, è realizzato in acciaio inossidabile AISI-304 con uno spessore di 10 mm per parete cilindrica e di 15 mm sul fondo, al cui interno si nota l'albero rotante e le palettature di varia geometria.

Il coperchio di chiusura del contenitore, a forma di disco piatto, sormontato da una struttura in cui sono ricavate degli innesti per collegamenti ad un manometro (mostrato nei disegni) o a tubature per l'entrata-uscita dei componenti in studio, siano essi liquidi, gassosi od in polvere.

La parte superiore cilindrica della chiusura a tenuta del contenitore, in cui è alloggiato il "magnetic drive coupling", un sistema di trasferimento magnetico della forza motrice dal motore esterno all'albero della palettatura che non utilizza alcun accoppiamento meccanico ed evita trafile e perdite, permettendo di lavorare in pressione.

A queste vanno aggiunti i corpi molitori, tipicamente sferici e di dimensioni adeguate (non mostrati nelle figure), che vanno inseriti nel contenitore i quali, messi in rotazione dalle palettature, compiono il lavoro di macinazione e trattamento dei materiali in studio presenti nel mulino.

Come si vede dalla Fig. 3.3.1.1, il dispositivo si presenta in una configurazione molto compatta, con un'altezza di circa 450 mm ed un diametro di circa 120 mm.

Il piccolo volume interno del contenitore è stato voluto proprio per ovviare a uno dei difetti dei mulini industriali presenti sul mercato, l'impossibilità di lavorare piccole quantità di materiale e allungando così i tempi di lavorazione e il costo di ogni "carica" trattata.

Il modello ideato invece ha la possibilità di trattare e studiare quantità di materiali che vanno da qualche decina di grammi a qualche centinaio, in particolare quello qui mostrato ha un volume utile di lavorazione di circa 500 cc. ed una capacità di accogliere al suo interno cariche variabili fino a circa 50 cc. come limite inferiore.

Tale caratteristica e la possibilità di realizzarlo su scale maggiori lo rende molto adatto in quegli studi in cui sia importante avere sempre un'alta percentuale di materiale trattato indipendentemente dalla quantità introdotta.



Figura 3.3.1.1 Attritore.
Vista in configurazione di lavoro.

All'interno del contenitore è presente un albero scanalato di tipo commerciale, del tipo UNI 8953-8-10-14S, e una serie di agitatori e boccole (UNI 8953-8-10-14) di varie geometrie da inserire sull'albero in posizione libera in modo da ottenere le configurazioni delle rotanti desiderate ed un diverso comportamento del mulino consentendogli di lavorare in molteplici configurazioni, siano esse costituite da corpi molitori di dimensioni differenti, sia con materiali liquidi, polverulenti o dalle caratteristiche fisiche particolari.

Oltre agli agitatori, una palettatura a forma di vite ed un fondo, smontabile, a profilo coniugato con l'area "spazzata" dall'elica, offrono la possibilità di lavorare tutta la polvere presente nella parte bassa del contenitore senza che questa si stratifichi andando a decantare sul fondo.

Altro elemento di spicco rispetto ai mulini tradizionali è la presenza di un sistema a barre "antivortice" in numero variabile da due a quattro (nella Fig. 3.3.1.2 ne sono mostrate due) in modo da migliorare il mescolamento intervenendo sul trasporto di massa macroscopico indotto dalle vorticosità.

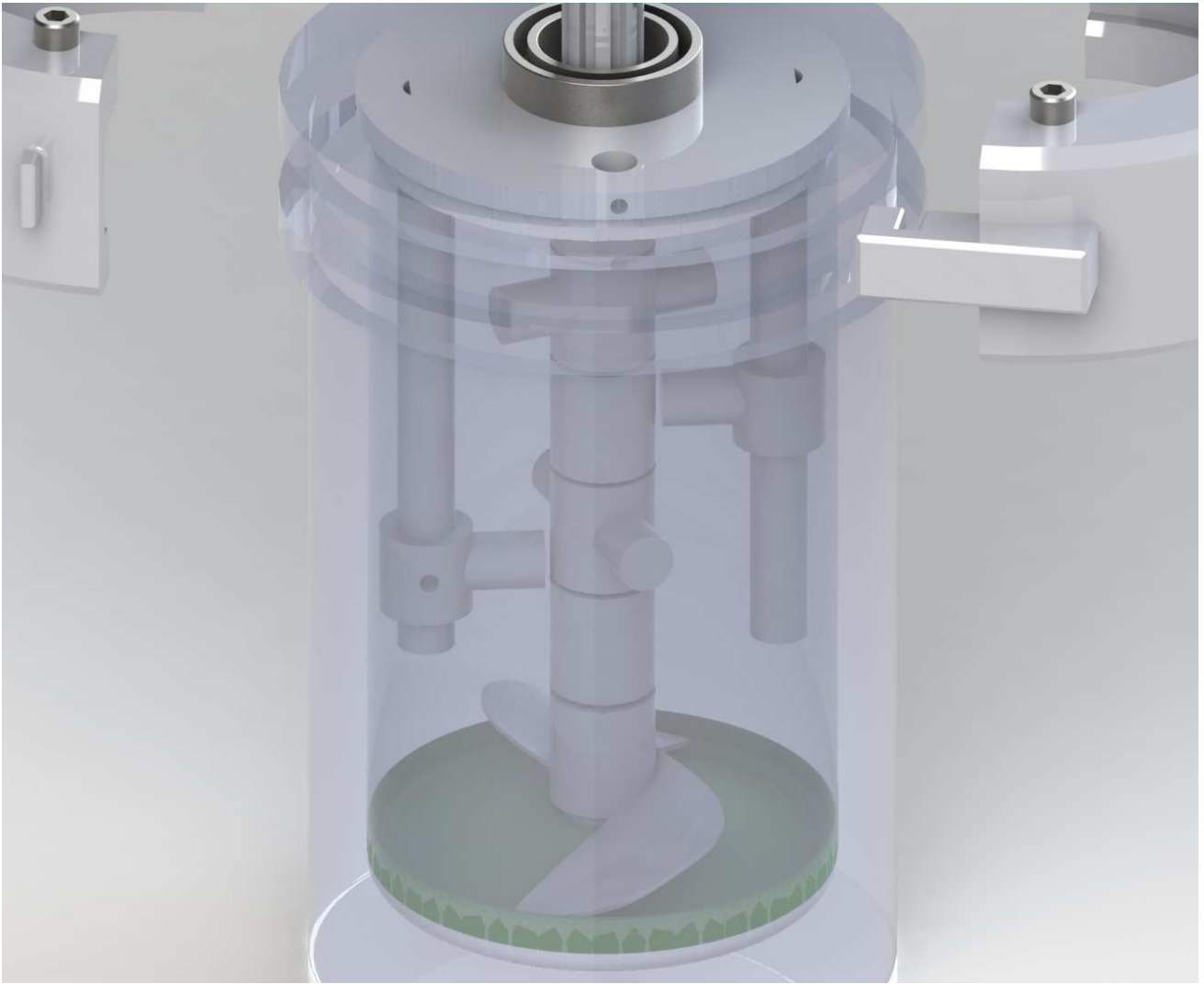


Figura 3.3.1.2 Attritore. Particolare dei bracci rotanti.

Tutti gli elementi descritti sono facilmente smontabili e riposizionabili a piacere e consentono una grande personalizzazione del dispositivo, tramite un montaggio semplificato sia delle palettature, del fondo, e dei vari distanziali le cui posizioni relative e le configurazioni finali possono quindi cambiare a secondo delle esigenze dello sperimentatore.

Il coperchio superiore (vedi Fig. 3.3.1.3 e 3.3.1.4), funge sia da chiusura che da collegamento verso l'esterno in quanto su di esso sono ricavati sei passaggi che mettono in comunicazione l'interno del contenitore con l'esterno tramite sei tubi dotati di valvole a cui collegare dispositivi di ingresso e uscita di liquidi e gas, o per permettere il caricamento di polveri durante il funzionamento del mulino.

Il tutto è dotato di guarnizioni ad O-ring doppie, ed è completato da due semicollari, la cui funzione è quella di tenere collegati parte superiore del mulino e contenitore mediante viti di pressione, mentre le due parti restano unite tra loro da un sistema a sgancio rapido.

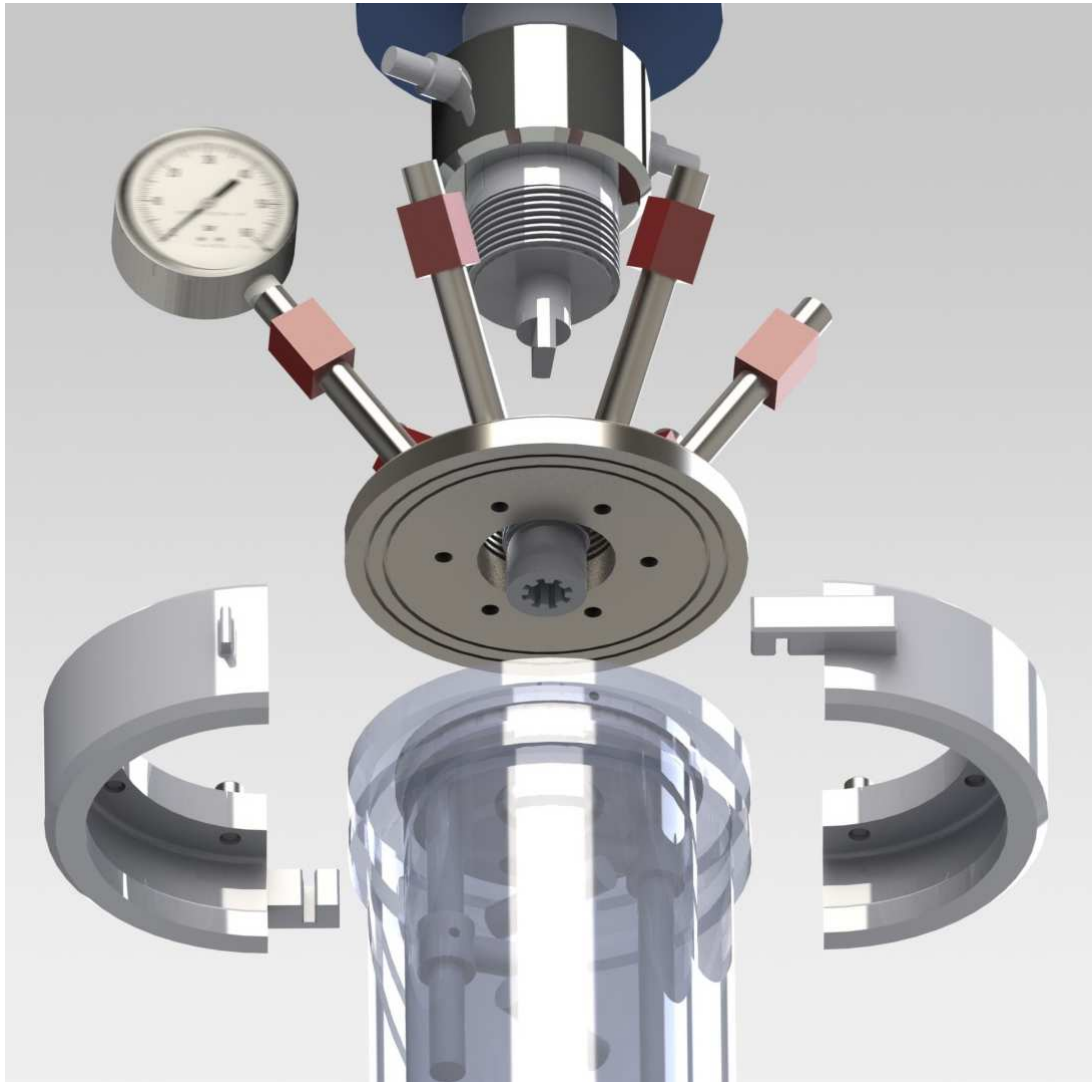


Figura 3.3.1.3 Attritore. Particolare del coperchio.

La parte superiore del dispositivo è costituita dal “magnetic drive coupling”.

Il sistema consta di un doppio contenitore a forma di campana cilindrica dove sono alloggiati due serie di magneti affacciati. Una è posizionata sulla campana esterna, l'altra su quella interna. Grazie ai campi magnetici molto intensi, generati da magneti al neodimio, il moto rotatorio imposto da un motore esterno, non mostrato nelle figure, si trasmette per trascinamento magnetico all'albero solidale con la campana interna e da questa all'albero inferiore dotato di giranti. L'assenza di accoppiamenti meccanici evita trafilamenti e perdite, e permette di lavorare in condizioni di alta pressione, oltre 100 bar, e in assenza di qualunque lubrificazione esterna.

Il sistema si presta quindi all'utilizzo anche in presenza di polveri abrasive, liquidi, gas, e corpi molitori dalle più svariate caratteristiche, inoltre il contenitore realizzato senza alberi passanti o dispositivi di movimentazione entranti dal basso, ne consente il fissaggio su di un basamento o l'accoppiamento con riscaldatori o refrigeratori esterni.

La forma compatta e il peso contenuto ne rendono poi agevole il trasporto, mentre la capacità di poter essere scollegato ancora sigillato dall'incastellatura esterna, non mostrata nelle figure, in cui sono alloggiati i motori e i dispositivi d'entrata-uscita dei reagenti, consente di poterlo aprire all'interno di "glove-box" ad atmosfera controllata.

Per contro, i mulini commerciali attuali invece, presentano dei supporti di forma differente che permettono di staccare e portare via soltanto il contenitore sottostante, ma solo una volta aperto, non permettendo di realizzare tutti quegli esperimenti con materiali da trattare in assenza di atmosfera ossidante.



Figura 3.3.1.4 Attritore. Vista esplosa.

3.3.2 Reattore a caduta

Una seconda tipologia di reattore studiato durante la ricerca reca in se delle caratteristiche che lo differenziano sostanzialmente dallo Spex o lo Szegvari. Quest'ultimi infatti si basano sull'utilizzo di corpi molitori sferici, alloggiati dentro un contenitore e messi in movimento da sistemi meccanici di vario tipo. Ciò che li accomuna è però il fatto che entrambi lavorano una piccola percentuale della carica di polvere presente al loro interno.

L'attivazione meccanica del materiale trattato viene fornita dai corpi molitori durante le collisioni sulle superfici interne del reattore, o contro altri corpi molitori, ma sempre limitatamente alle piccole porzioni di polvere intrappolate tra le due superfici a contatto. L'intero volume della carica presente nel reattore, richiede quindi un tempo di lavorazione proporzionale al suo ammontare, al numero dei corpi molitori e alla frequenza degli impatti nell'unità di tempo.

Col reattore definito "a caduta" si è invece sperimentato uno schema in cui l'intera carica di polvere fosse soggetta all'impatto causato dai corpi molitori.

Il concetto seguito ha preso il via dal voler definire un reattore in cui la zona d'impatto fosse rigidamente definita e dove si potesse concentrare il materiale da trattare.

Ciò ha dato origine ad una camera cilindrica, posta in verticale, in cui un unico corpo molitore, del diametro confrontabile con quello del cilindro, andasse ad impattare per caduta, collidendo sul fondo della camera e comprimendo sotto di se, l'intera massa della carica.

Costruttivamente il reattore è costituito da un cilindro cavo in acciaio inossidabile AISI-304, nella figura seguente reso trasparente per poterne mostrare l'interno, col diametro esterno di 50 mm e con un'altezza pari a circa 120 mm (vedi fig 3.3.2.1). All'interno di esso è ricavata una camera cilindrica in due parti, quella superiore presenta un diametro di 30 mm per un'altezza di circa 70 mm. La parte bassa ha invece un diametro di 10 mm e costituisce la camera del reattore in cui viene introdotta dall'esterno la carica di polvere da trattare.

All'interno del cilindro scorre un pistone, anch'esso cilindrico, avente diametri corrispondenti alle due diverse sezioni. Una molla di richiamo è presente per far risalire il pistone una volta arrivato a fine corsa. Per il materiale è stato scelto l'AISI-304 anche per esso in quanto, la varietà di materiali trattati nel reattore, rende consigliabile l'uso di acciai resistenti all'ossidazione.

La parte superiore del cilindro funge anche da accesso al reattore. Tramite di essa vien introdotta la polvere e al di sopra vien posto il pistone.

Un sistema pneumatico, non mostrato in figura, e collegato all'estremità superiore del cilindro tramite un disco forato, si occupa di mettere in pressione la parte superiore della camera.

Il fondo del cilindro è chiuso da un tappo, tenuto tramite e viti e dotato di tenute ad O-ring, e permette di essere smontato agevolmente per estrarre la polvere dopo il trattamento.

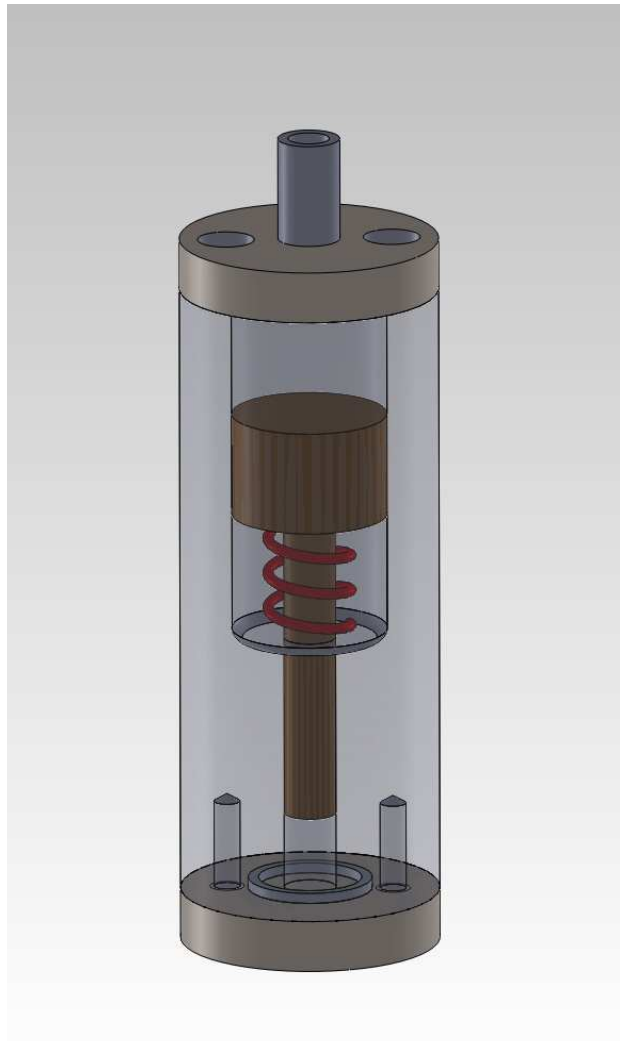


Figura 3.3.2.1 Reattore a caduta. La camera è stata resa trasparente per poter mostrare il pistone all'interno.

L'intero reattore è fissato in posizione verticale su di un supporto tramite un sistema a sgancio rapido. Il movimento del pistone è ottenuto immettendo aria compressa nel reattore al di sopra del pistone, il quale, muovendosi rapidamente verso il basso, va a colpire il letto di polvere ad di sotto di esso con velocità regolabile fino a circa 10 m/sec.

Un volta conclusa la corsa, la pressione viene tolta ed il pistone, che rappresenta il corpo molitore, si sposta nuovamente verso l'alto per effetto della molla di richiamo.

Il sistema così concepito ha la possibilità di generare impatti con energia cinetica variabile, semplicemente andando ad agire sulla pressione nel circuito pneumatico e conseguentemente sulla velocità di discesa del pistone.

Un'ulteriore regolazione dei parametri relativi alla dinamica degli impatti è offerta dalla possibilità di utilizzare corpi molitori di massa differente così da poter variare sia la velocità che la forza d'impatto sulla carica di polvere.

Oltre a questi tipi di regolazioni, il reattore si presta molto bene per essere accoppiato a sistemi esterni per il controllo della temperatura mediante un collare esterno riscaldante e/o refrigerante da avvolgere direttamente al corpo cilindrico.

C'è da aggiungere che tale tipo di reattore ha dato prova della propria validità proprio durante il lo sviluppo della ricerca, in quanto ha reso possibile eseguire delle verifiche fondamentali per quanto riguarda la meccanochimica sperimentale. Grazie ad esso infatti, si è potuta studiare la decomposizione, per attivazione meccanica, dell'ossalato di Ag in Ag metallico e biossido di carbonio, i cui risultati son poi stati ampiamente trattati nella pubblicazione che da tale ricerca ha preso origine e dalla qual è tratto il sunto qua di seguito.

3.3.2.1 Applicazione diretta di un mulino prototipale:

decomposizione dell'ossalato di Ag per via meccanochimica

Mediante l'utilizzo del reattore a caduta si è potuta studiare la risposta chimica dell'ossalato di Ag in seguito agli impatti generati dalla caduta di corpo molitore all'interno di un reattore meccanochimico. Le prove di laboratorio son state effettuate prendendo in esame differenti quantità di polvere, e son stati utilizzati corpi molitori di diverso raggio, massa e velocità d'impatto.

I risultati sperimentali hanno indicato che le collisioni son state in grado di indurre una parziale decomposizione dell'ossalato in Ag metallico e anidride carbonica. Si è visto che la massa di ossalato decomposta è proporzionale all'energia della collisione, quando invece si mantiene costante l'energia degli impatti, la massa decomposta è inversamente proporzionale all'area superficiale del letto di polvere e aumenta irregolarmente al crescere dello spessore dello strato di polvere.

La scelta di utilizzare tale sale è dovuta al fatto che per i cristalli ionici, la reattività chimica per effetto dell'attivazione meccanica, può essere messa in relazione con l'intensità delle forze repulsive derivanti dalla presenza anche di piccole deformazioni meccaniche. Quando gli ioni hanno una struttura molecolare complessa, tali forze possono risultare così intense a livello intermolecolare da attivare i legami covalenti ed indurre reazioni chimiche fortemente localizzate. Esattamente com'è avvenuto nell'ossalato di Ag ($Ag_2C_2O_4$).

Il $Ag_2C_2O_4$ anidro, è un sale solido bianco, con un reticolo cristallino monoclinico ($P2_{1/m}$) nel quale i cationi Ag^+ e gli anioni $C_2O_4^{2-}$ formano approssimativamente delle catene planari.

Partendo da una temperatura di circa 373 K, $Ag_2C_2O_4$ si decompone in Ag cristallino e CO_2 seguendo una cinetica sigmoideale. La decomposizione per via cinetica può essere affetta da vari fattori, incluse le condizioni sperimentali durante la preparazione dei cristalli, e dalle perturbazioni esterne originate da campi elettrici, irradiazioni, e deformazioni meccaniche.

Dagli esperimenti si è visto che le collisioni che avvengono durante l'attivazione meccanica, attivano la decomposizione del $Ag_2C_2O_4$ anche in assenza di un simultaneo trattamento termico. Dalla decomposizione risulta ancora la formazione di Ag metallico e di CO_2 . Tuttavia, a differenza che con l'attivazione termica, le particelle di Ag metallico che si formano hanno un diametro di circa 5 nm.

Le piccole dimensioni delle particelle di Ag suggeriscono che queste si formino come conseguenza della decomposizione di piccoli volumi di $Ag_2C_2O_4$. Questi volumi possono essere idealmente identificati con regioni dei cristalli affette da stress meccanici non-idrostatici localizzati, operanti tra i punti di contatto tra le particelle.

Gli esperimenti sono stati fatti utilizzando polvere di $Ag_2C_2O_4$ sintetizzata coi metodi chimici classici. 100 ml di soluzione acquosa 0.5M di $AgNO_3$ (Aldrich, 99,9%) sono stati miscelati con 60 ml di soluzione acquosa 0.5M di ossalato di sodio $Na_2C_2O_4$ (Aldrich, $\geq 99\%$) con un mescolatore magnetico a temperatura ambiente. Si è formato un precipitato bianco costituito da cristalli idrati di $Ag_2C_2O_4$. Il precipitato è stato filtrato, lavato quattro volte con acqua distillata e asciugato in forno a 110° per dieci ore. Dopo è stato sigillato in un contenitore di vetro in atmosfera di Argon.

Dopo la preparazione il sale è stato nel reattore a caduta disponendolo nella zona d'impatto in un letto uniforme di spessore h variabile tra 1 e 1.5 mm, ed è stato accuratamente livellato. Il pistone cilindrico, di raggio r è stato posto nella camera, al di sopra della carica, pronto per essere spinto verso il basso dal sistema pneumatico. Il pistone è poi stato fatto collidere con la polvere a differenti velocità v in un campo di variazione tra 1 e 10 $m s^{-1}$ con incrementi di 1 $m s^{-1}$. Questa scelta è dovuta al fatto che il corpo molitore, nelle collisioni in un mulino a sfere, assume delle velocità d'impatto proprio in quell'intervallo.

Del reattore sono stati realizzati vari esemplari aventi raggio del pistone variabile tra 0.5 mm e 3.5 mm, con intervalli di 0.5 mm. Per ogni valore del raggio r la massa m_r del pistone è stata fatta variare tra i 3 e i 18 g, con incrementi di 1 g.

Ciascun esperimento era univocamente determinato da i valori: h , r , m_r , v . Le variazioni indipendenti delle quattro variabili hanno permesso il controllo delle condizioni di impatto e hanno reso possibile uno studio sistematico della risposta chimica della polvere di $Ag_2C_2O_4$ all'applicazione di carichi meccanici impulsivi.

In ciascuna collisione tutta la polvere intrappolata era soggetta ad un carico meccanico da parte del pistone. Il processi che avvengono nel letto granulare costituito dalla polvere è schematizzato in Fig. 3.3.2.1.2.

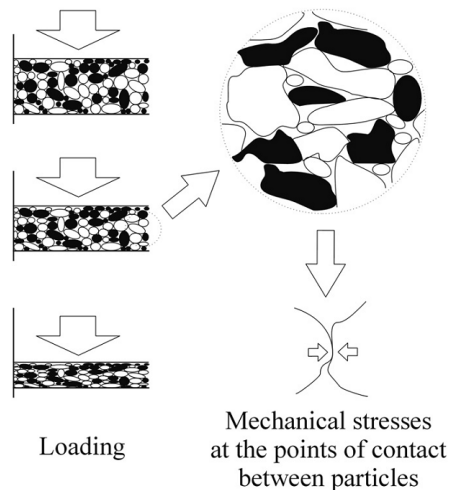


Figura 3.3.2.1.2 Schema delle compressioni del letto di polvere.

Due caratteristiche generali degli esperimenti con il reattore a caduta vanno però precisate. La prima è che l'intero letto di polvere viene processato ad ogni impatto, la seconda è che la compressione dinamica dello strato di polvere fa crescere una disomogenea distribuzione degli sforzi meccanici non-idrostatici localizzati che avvengono tra i punti di contatto delle particelle di polvere confinanti. Da ciò ne consegue che gli esperimenti col reattore a caduta sono intrinsecamente differenti da quelli realizzati con i mulini a sfere.

In quest'ultimo caso, la superficie curva delle sfere induce sforzi meccanici molto intensi al centro dell'area d'impatto, ma progressivamente meno intensi man mano che la distanza da esso aumenta. Inoltre le particelle di polvere possono assorbire energia cinetica, ed essere espulse dall'area dell'impatto. al contrario, nel reattore a caduta gli sforzi meccanici operano molto uniformemente su tutta l'area d'impatto, e nessuna particella di polvere può lasciare l'area d'impatto. Queste condizioni inducono una compattazione dinamica del letto di polvere fortemente granulare. Gli sforzi meccanici sul letto di polvere si considerano essere disomogenei per via della distribuzione stocastica delle particelle granulari così come succede in altri processi simili di compattazione. Gli sforzi meccanici agenti sulle letto granulare possono essere così intensi da indurre una parziale decomposizione del $Ag_2C_2O_4$. Il processo di decomposizione è stato

monitorato con analisi gravimetriche. La massa di polvere all'interno del reattore era stata pesata in laboratorio con una bilancia di precisione capace di misurare differenze di 0.001 mg. Ciò ha permesso di quantificare la massa di $Ag_2C_2O_4$ decomposta durante le collisioni con notevole precisione.

Per ogni dato set di valori: h , r , m_r , v , son stati fatti dieci diversi esperimenti, ogni volta con un nuovo carico di polvere. I risultati son stati usati per stimare la massa media m^* di $Ag_2C_2O_4$ decomposta ad ogni impatto. la deviazione standard è stata poi utilizzata per stimare l'incertezza associata con la raccolta dei dati sperimentali.

In vari casi la massa m^* era talmente piccola da non poter essere misurata. Ciò succedeva quando l'ammontare totale di $Ag_2C_2O_4$ nel reattore era poca, o le collisioni erano non troppo energetiche. Per esempio quando il cilindro aveva il raggio massimo (3.5 mm) o la massa minima (3 g), oppure ancora quando lo strato di polvere aveva lo spessore minimo. In questo caso si raccoglievano informazioni svolgendo più esperimenti e misurando poi le quantità totali di massa persa. Analoghe considerazioni vanno fatte sull'altezza totale del letto granulare compresso.

In linea di principio sarebbe possibile stimare il grado di compressione del letto di polvere misurandone l'altezza prima e dopo la compressione, in pratica le loro altezze possono essere stimati solo in pochi casi.

Primo perché le differenze di altezza sono molte volte talmente esigue da non poter essere misurate con precisione, secondo perché molte volte il letto compresso non è molto integro in quanto il pistone, durante la risalita nel reattore per effetto della molla di richiamo, trascina verso l'alto una parte della polvere dal letto sottostante, provocandone la frammentazione.

Inoltre la polvere anidra di $Ag_2C_2O_4$ non si salda per sola compattazione, pertanto anche piccole sollecitazioni sono in grado di disgregare il letto compattato.

Tuttavia, in pochi casi favorevoli, si è potuto misurare che la compattazione dinamica porta la polvere ad avere una densità finale di circa 4.2 g cm^{-3} , in accordo con la densità del $Ag_2C_2O_4$ cristallino, che è di circa 5 g cm^{-3} .

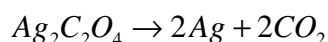
La polvere di $Ag_2C_2O_4$ cristallino iniziale e quella dopo il trattamento nel reattore son state entrambe analizzate mediante la diffrazione a raggi-X (XRD). Le analisi con il XRD son state eseguite con campioni discoidali della polvere compattata. I modelli son stati raccolti con un rifrattometro Miniflex II Rigaku equipaggiato con tubo a CuK_α .

Un microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è stato utilizzato per visualizzare le nano particelle di Ag formate dalla decomposizione della polvere di $Ag_2C_2O_4$ e per stimare le loro

dimensioni. A questo scopo, la polvere di $Ag_2C_2O_4$ anidra è stata dispersa in acqua distillata contenente 5 g l^{-1} di polivinilpirrolidone. La dispersione è stata mescolata per circa 2 ore ed un campione è stato osservato col TEM.

Analizzando i dati si è visto che in molti di diversi esperimenti fatti risulta una parziale decomposizione della polvere di $Ag_2C_2O_4$. La massa media m^* decomposta nelle collisioni mostra una dipendenza da vari parametri relativi agli impatti. I processi di decomposizione interessano solamente una piccola frazione dell'intero ammontare della carica di $Ag_2C_2O_4$ presente nel reattore.

Questo può essere messo in relazione con la disomogenea distribuzione degli sforzi meccanici operanti nel letto granulare durante le collisioni. Più specificatamente, è ragionevole aspettarsi che solo gli sforzi che avvengano tra i punti di contatto tra due particelle adiacenti siano sufficientemente intensi da attivare le reazioni di decomposizione. La perdita di massa osservata può essere descritta tramite la reazione di decomposizione seguente.



Questa reazione esibisce un'energia di Gibbs associata di $-211.9\text{ kJ mol}^{-1}$, è quindi termodinamicamente favorita, e ci si doveva aspettare che bastasse una forza esterna per attivarla. Ipotesi dimostrata dalle analisi XRD.

Un campione rappresentativo di $Ag_2C_2O_4$ lo troviamo in Fig. 3.3.2.1.3.

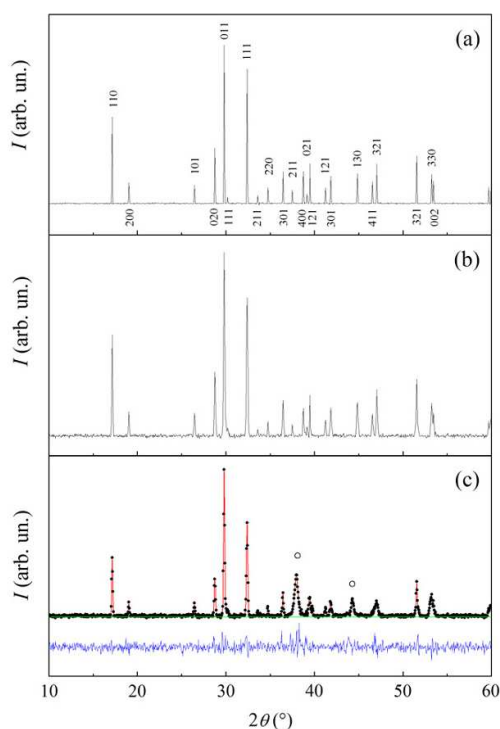


Figura 3.3.2.1.3 Campione XRD per il $Ag_2C_2O_4$ cristallino (a), dopo la compattazione (b), ed in presenza di nano cristalli di Ag.

Le tre parti dell'immagine rappresentano un campione XRD relativo al $Ag_2C_2O_4$ cristallino (a); al $Ag_2C_2O_4$ dopo aver subito il trattamento nel reattore avente raggio del pistone r pari a 2.5 mm, massa m_r pari a 10 g, altezza del letto h di 0.6 mm, e velocità d'impatto v di 8 m s^{-1} (b); e al $Ag_2C_2O_4$ in presenza di Ag nano-cristallino.

I valori ottenuti risultano in sensibile accordo con quelli presenti in letteratura. Dalle analisi è risultato che i domini relativi all' Ag hanno una dimensione variabile tra i $10 \pm 3 \text{ nm}$. Si ha che l' Ag metallico prodotto dalla decomposizione è di circa $14.4 \mu\text{g}$ ogni qual volta si processa un quantitativo di $Ag_2C_2O_4$ pari ad 1 mg. Questo valore è in linea con le analisi gravimetriche effettuate. Tuttavia va notato come le incertezze sperimentali derivanti dall'uso della XRD siano superiori rispetto a quella ottenibile con le indagini gravimetriche. Per questa ragione sono state utilizzate solamente analisi gravimetriche per quantificare la massa di $Ag_2C_2O_4$ decomposta.

La formazione di particelle nano-metriche di Ag è stata confermata anche dal TEM. Nella Fig. 3.3.2.1.4 possiamo vedere una micrografia ottenuta con il TEM, dove si possono notare le caratteristiche dimensioni delle particelle di Ag tra i 2 e i 14 nm.

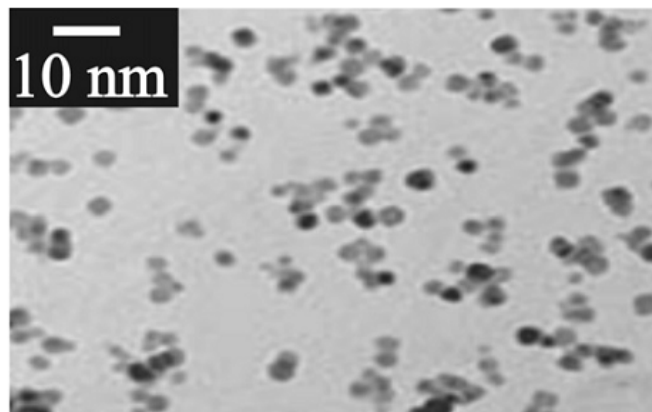


Figura 3.3.3.1.4 Fotografia al TEM di nano particelle di Ag .

La distribuzione statistica delle particelle, non mostrata in figura, è abbastanza stretta e simmetrica con un massimo intorno ai 6 nm, si è anche visto che esperimenti con corpi molitori di diversi diametri producono particelle con la stessa distribuzione di dimensioni.

Ciò suggerisce che le condizioni a cui avvengono gli impatti non sono significative per le dimensioni delle regioni soggette a sforzi meccanici, ma solo al loro ammontare.

Come si vede dalla Fig. 3.3.2.1.5, se consideriamo α la frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta ad ogni collisione, si può notare come α muti al variare dell'altezza del letto h di polvere, e della velocità v d'impatto del cilindro.

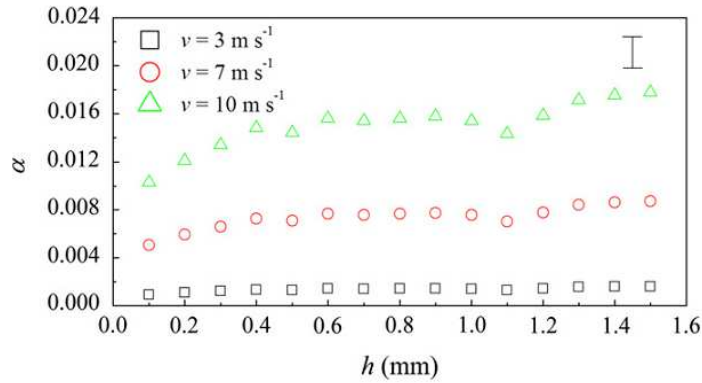


Figura 3.3.2.1.5. variazione della frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta al variare dello spessore del letto.

Si ha un generale aumento di α all'aumentare dello spessore h dello strato di polvere, così come avviene all'aumentare della velocità d'impatto.

Nella Fig. 3.3.2.1.6 vediamo la variazione di α al variare del raggio del corpo molitore, indicato come il reciproco del quadrato del raggio del pistone r^{-2} , nell'intervallo tra i 0.5 e i 3.5 mm, con incrementi di 0.5 mm. Per ogni valore di r la massa del pistone è stata fatta variare tra i 3 e i 18 g ad incrementi di un grammo. I dati sono riferiti ad un letto di polvere dello spessore di 0.4, 0.7, e 1.5 mm, ed una velocità d'impatto di 5 m s^{-1} . Si vede come in definitiva al crescere dell'area d'impatto diminuisca la frazione di $Ag_2C_2O_4$ decomposta.

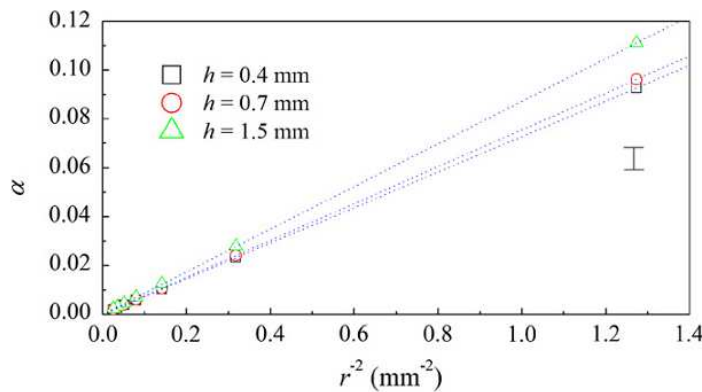


Figura 3.3.2.1.6 variazione della frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta al variare del raggio del pistone..

La Fig. 3.3.2.1.7 mostra la variazione di α al crescere della massa del pistone tra i 3 e i 18 g, con incrementi di un grammo. Gli esperimenti sono stati condotti per differenti valori di h pari a 0.4, 0.7, e 1.5 mm, per un raggio r di 2 mm, ed una velocità d'impatto di 5 m s^{-1} . Si può notare come α subisca un incremento lineare all'aumentare della massa m_r .

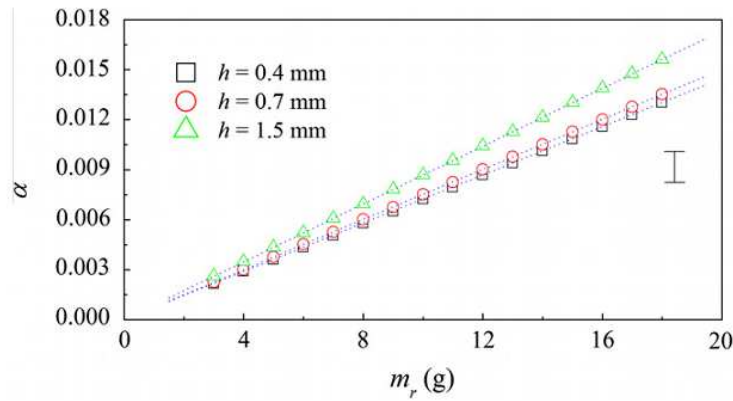


Figura 3.3.2.1.7 variazione della frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta al variare della massa del pistone.

La Fig. 3.3.2.1.8 mostra la variazione di α al crescere della velocità d’impatto del cilindro tra 1 e 10 $m\ s^{-1}$, con incrementi di $1\ m\ s^{-1}$. il valore di α mostrato è in funzione del quadrato della velocità di collisione v , ovvero v^2 . I dati sono riferiti ad un letto di polvere dello spessore di 0.4, 0.7, e 1.5 mm, mentre il raggio del cilindro è pari a 2 mm, mentre la massa m_r è posta pari a 8 g. si vede come α aumenti linearmente con v^2 , da ciò segue che α è in qualche modo proporzionale all’energia E degli impatti.

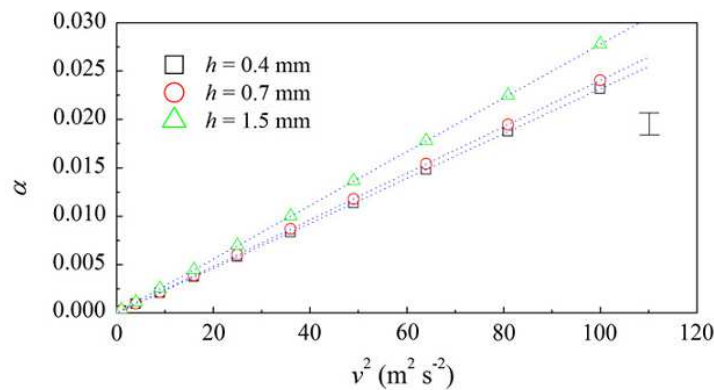


Figura 3.3.2.1.8 variazione della frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta al variare della velocità del pistone.

Sebbene i dati rappresentati nei grafici siano relativi a pochi esperimenti significativi, i risultati mostrati hanno validità generale. Le variazioni di r , h , m_r e v hanno sempre gli stessi effetti qualitativi su α . In tutti i casi α cresce irregolarmente come h aumenta, e decresce iperbolicamente come aumenta l’area del pistone e, infine, aumenta linearmente con m_r e v^2 .

La dipendenza di c da m_r e da v^2 , suggerisce una dipendenza di α dall’energia cinetica $E = m_r v^2 / 2$.

Tale dipendenza è supportata dai dati sperimentali disponibili.

In Fig. 3.3.2.1.9 possiamo vedere il valore di α in funzione di E per uno spessore del letto di polvere di 1 mm, con un pistone di raggio pari a 2 mm. Si può vedere come la distribuzione dei dati si disponga su una tendenza lineare come combinazione dei valori di m_r e v coi quali il valore di E è stato ottenuto. Ne consegue che solo il valore di $m_r v^2$ è rilevante per α .

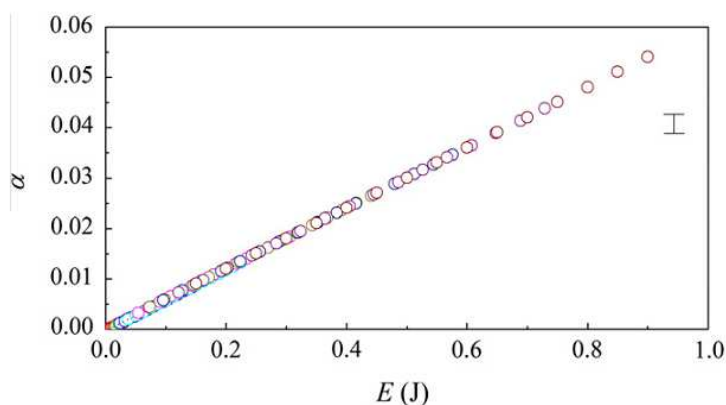


Figura 3.3.2.1.9 variazione della frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta al variare dell'energia cinetica E .

Nella Fig. 3.3.2.1.10 rappresenta una ristretta porzione della figura precedente con valori di α relativi a valori di E nell'intervallo tra zero e 0.05 J. È anche indicata la soglia di energia E_0 .

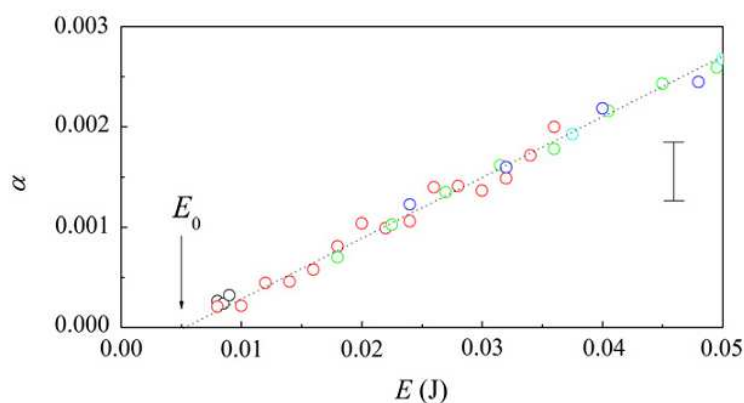


Figura 3.3.2.1.10 variazione della frazione media di polvere di $Ag_2C_2O_4$ decomposta al variare dell'energia cinetica E , per valori sotto 0.05 J.

Si nota come la linea di tendenza dei valori sperimentali intersechi l'asse di E in un punto diverso da zero. Questo valore, identificato come soglia E_0 è pari a circa 0.005 ± 0.001 J. Si considera tale valore di E il minimo valore dell'energia d'impatto sotto il quale non avviene alcuna decomposizione del $Ag_2C_2O_4$. È stato infatti notato che esperimenti condotti con pistoni di massa

m_r , tra 1 e 4 g, che coprivano un intervallo di energie d'impatto al cui interno era compreso il valore E_0 , ottenute con piccoli valori della velocità di caduta v , non davano origine ad alcuna decomposizione del $Ag_2C_2O_4$.

Riguardo al significato fisico di E_0 , esso rappresenta una stima fenomenologica dell'energia cinetica minima che un pistone di un reattore a caduta deve possedere per indurre la decomposizione chimica della polvere di $Ag_2C_2O_4$.

Questa energia cinetica è trasferita alla polvere tramite un singolo impatto. Inoltre si può prevedere che tale processo dia anche luogo a vari processi chimici e fisici all'interno del letto di polvere compressa, inclusi riarrangiamenti nelle particelle che costituiscono la polvere, la loro frattura e deformazione plastica, frizione, generazione di calore e decomposizione chimica.

Pertanto E_0 non può essere interpretato alla stregua di un'apparente energia di attivazione per processi di decomposizione chimica come usualmente si intende nella convenzionale cinetica chimica. Anche se in questa fase una relazione tra E_0 e le energie di attivazione che governano i differenti processi facenti capo alla decomposizione chimica non possa essere esclusa, nessuna informazione su tale relazione è al momento disponibile.

Nel suo complesso, i risultati sperimentali ottenuti indicano che gli esperimenti con il reattore a caduta è capace d'indurre la parziale decomposizione della polvere di $Ag_2C_2O_4$.

La massa m^* di $Ag_2C_2O_4$ decomposta negli impatti dipende dal totale ammontare m_t della polvere coinvolta nel processo di collisione, così come l'efficienza α del caricamento meccanico lo è nell'indurre la reazione di decomposizione. La dipendenza di α dai parametri d'impatto può essere ben rappresentata dall'equazione:

$$\alpha = f(h) \frac{E - E_0}{a}$$

dove $f(h)$ è un fattore che incorpora l'irregolare dipendenza di α da h , più precisamente $f(h)$ presenta un valore caratteristico per ogni valore di h assegnato.

Tale equazione soddisfa l'evidenza sperimentale che α è inversamente proporzionale all'area del pistone direttamente proporzionale ad E . Vale la pena notare che il valore di E_0 è compatibile col corrispondente valore identificato in uno studio delle trasformazioni mecano-chimiche attivate con un mulino a sfere. Infatti, è stato osservato che nel caso di metalli puri e leghe metalliche, E_0 presenta un valore all'interno dell'intervallo tra 0.003 e 0.024 J.

In questi casi E_0 rappresenta la soglia sotto la quale nessuna trasformazione strutturale o processo di alligazione, può essere indotto da trattamenti meccanici. Pertanto E_0 si riferisce a

processi abbastanza differenti da quelli di decomposizione chimica della polvere di $Ag_2C_2O_4$. Nonostante questo, la decomposizione chimica del $Ag_2C_2O_4$ mostra un valore di E_0 simile a quello di altri sistemi metallici.

È anche interessante notare che α esibisce la stessa dipendenza da E della frazione di polvere che può essere effettivamente processata in un impatto nel mulino a sfere. In entrambi i casi il relativo ammontare di polvere trasformata durante la collisione dipende linearmente da E , e il quantitativo minimo trasformabile è identificato dalla soglia E_0 . Tutto ciò suggerisce che i risultati ottenuti con il mulino a caduta possano essere utili per la comprensione dei processi meccanochimici attivati coi mulini a sfere.

3.3.3 Mulino verticale

La naturale evoluzione del mulino a caduta, è rappresentata da un dispositivo che racchiude in se le caratteristiche tipiche dei due modelli studiati in precedenza. La possibilità di trattare tutta la massa di polvere simultaneamente, relativa al reattore ad impatto singolo, e la capacità di generare più impatti nell'unità di tempo, come nello Szegvari.

La struttura di base deriva direttamente da quella del reattore a caduta, dal quale però si differenzia per quanto riguarda la movimentazione del corpo molitore.

Come si vede dalla Fig. 3.3.3.1, anche in questo caso si ha un reattore costituito da una camera cilindrica realizzata in acciaio AISI-304, nelle figure che seguono reso trasparente per poterne mostrare l'interno, all'interno del quale scorre un pistone che funge da corpo molitore.

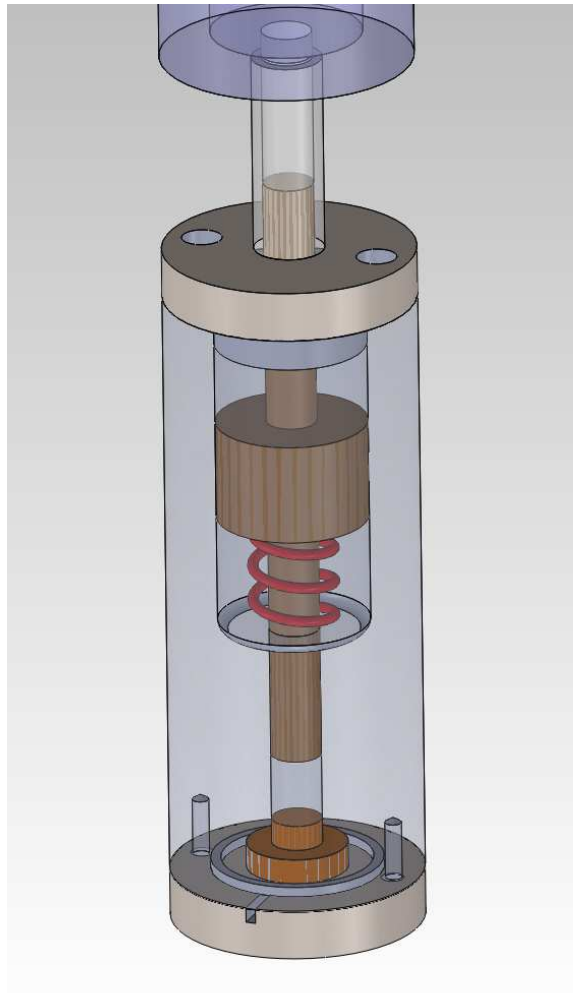


Figura 3.3.3.1 Reattore verticale. Particolare della camera e del corpo molitore.

La camera vera e propria dove vengono alloggiati le polveri, ha un diametro di 10 mm e un'altezza di circa 20 mm.

Al di sotto di essa è alloggiato un elemento vibrante, funzionante tramite un sistema piezoelettrico, il cui scopo è quello di far vibrare il letto di polvere affinché questo non si compatti troppo tra un impatto ed il successivo. Un tappo fissato con viti e dotato di tenute ad O-ring, sigilla inferiormente la camera del reattore.

Il disegno del corpo molitore si differenzia dal corrispondente relativo al mulino a caduta in quanto presenta un gambo posteriore di 10 mm di diametro, che scorre attraverso il coperchio superiore, il quale, assume anche lo scopo di guida assiale.

Al di sopra di esso l'intero reattore è collegato tramite un tubo rigido, vedi Fig. 3.3.3.2, ad una camera cilindrica che funge da attuatore pneumatico per la movimentazione del corpo molitore.

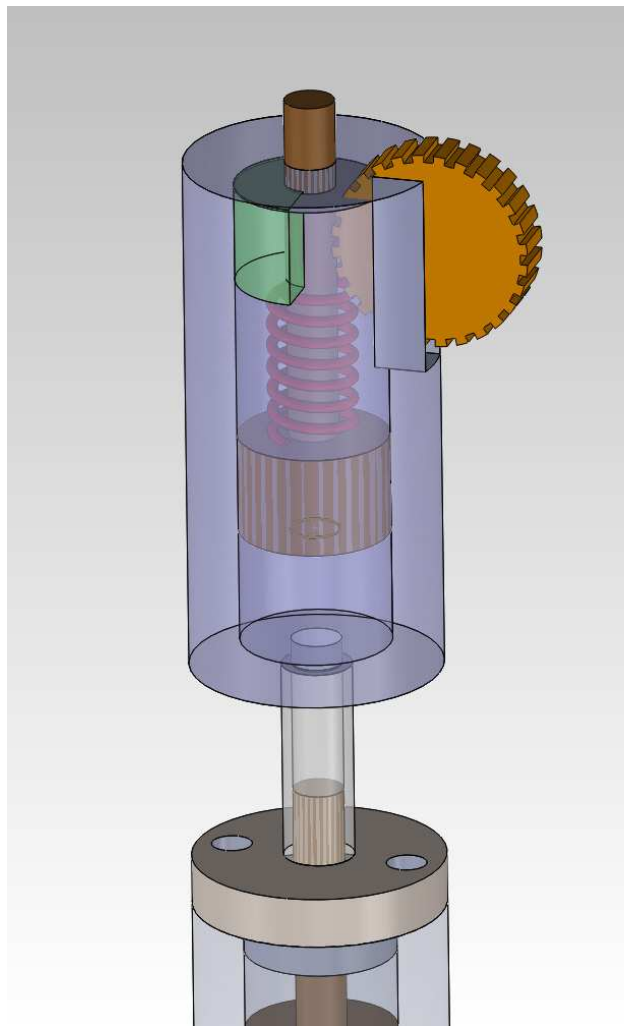


Figura 3.3.3.2 Attuatore pneumatico per la movimentazione del corpo molitore.

All'interno dell'attuatore troviamo una camera cilindrica in cui scorre un pistone dotato di opportune tenute, in modo da comprimere l'aria di fronte a se durante il suo moto verso il basso.

Mentre su di un lato è ricavata un'apertura attraverso la quale il gambo del pistone si impegna con un meccanismo a cremagliera, solo parzialmente mostrato in figura, azionato a sua volta tramite un motore elettrico.

L'intero meccanismo si occupa di far salire il pistone in posizione di caricamento finché non vien compressa totalmente la molla posta dietro di esso. A questo punto un sistema di sgancio libera dalla cremagliera il pistone che grazie alla spinta della molla si muove velocemente verso il basso. L'aria di fronte ad esso viene compressa, e a sua volta spinge verso il basso il corpo molitore presente nella camera inferiore del reattore, andando ad impattare sul letto di polvere al di sotto di esso.

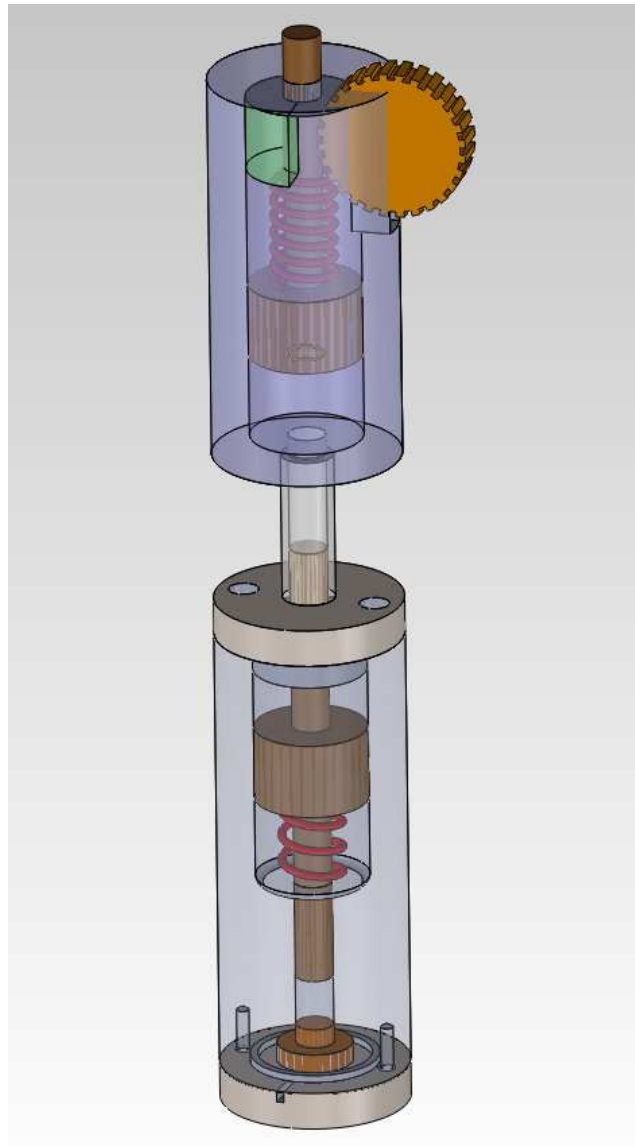


Figura 3.3.3.3 Mulino verticale. Vista d'insieme del reattore e del sistema pneumatico.

Il sistema di azionamento è concepito per poter ripetere l'intero ciclo in modo automatico e continuativo, con la possibilità di variare entro margini molto ampi tutti i parametri relativi alla dinamica del corpo molitore. Modificando la costante elastica della molla del sistema di caricamento pneumatico, possiamo ottenere varie velocità di discesa del corpo molitore ed inoltre, agendo anche sulla massa di quest'ultimo, modificarne a piacere il valore dell'energia cinetica.

A questo va aggiunta la capacità del sistema di poter regolare la frequenza degli impatti fino a circa 50 al secondo.

Del tutto similmente al reattore a caduta, anche quest'ultimo modello sviluppato, ben si presta ad essere utilizzato in accoppiamento con tutta una serie di dispositivi esterni per il controllo dell'atmosfera di processo, della temperatura, tramite collari riscaldanti e/o refrigeranti, o ad essere munito di meccanismi per l'aggiunta della carica in tempo reale durante il funzionamento.

4. Attività di ricerca complementari

Il lavoro svolto durante i tre anni del dottorato, ha anche seguito delle linee di attività non direttamente collegate con la ricerca principale. Da una parte perché si volevano approfondire certe tematiche, come ad esempio la dinamica dei corpi molitori, dall'altra perché ci si presentavano delle problematiche la cui soluzione era comunque inerente ad una ricerca di dottorato in progettazione meccanica.

Ne è un esempio la proficua e continuativa collaborazione con il Prof. Rustici, ed i suoi collaboratori, del Dipartimento di Chimica presso l'Università di Sassari. Il lavoro svolto insieme al suo gruppo ha permesso di raccogliere tutta una serie di risultati sperimentali utili alla comprensione e alla modellizzazione del comportamento dei corpi molitori all'interno del mulino Mixer/Mill 8000. I risultati dello studio teorico e delle simulazioni effettuate son stati poi confrontati risultando in buon accordo con i dati sperimentali.

Sotto la supervisione del Prof. Enzo, del Dipartimento di Chimica dell'Università di Sassari, è poi stata condotta una campagna di sperimentazione sulla compattazione di polveri metalliche, affrontando una serie di problematiche che han portato a progettare e costruire, diversi prototipi di "pastigliatori" operanti secondo diversi schemi di funzionamento.

Tali dispositivi han dato buoni risultati e son stati usati con successo nella preparazione di campioni di differenti tipologie costituiti da polveri metalliche compattate.

Mentre si lavorava allo sviluppo di nuovi mulini sperimentali per la ricerca sulle problematiche della meccanochimica, si son anche realizzati, in collaborazione col Ing. Mascia del dipartimento di Ingegneria Meccanica, Chimica e dei Materiali dell'Università di Cagliari, alcuni "reattori a flusso" da utilizzarsi per specifiche applicazioni sperimentali.

Le loro caratteristiche innovative hanno consentito di venire incontro ad esigenze di laboratorio che non si riusciva a risolvere utilizzando delle apparecchiature standard, per questo motivo, il loro utilizzo ha poi trovato immediata applicazione della pratica di laboratorio.

4.1 Dinamica caotica

I risultati della strumentazione e raccolta dei dati dal mulino Mixer/Mill 8000 è stata affiancata da un lavoro di analisi dei dati e modellazione tramite simulazione numerica.

Grazie allo studio effettuato, è stato possibile capire che le trasformazioni di fase, e la frequenza con cui avvengono, sono intimamente collegate all'energia trasferita durante gli eventi collisionali che avvengono all'interno del reattore.

L'efficienza del trasferimento dipende, in ultima analisi, dal grado di elasticità della collisione, la quale ha effetti sulle caratteristiche generali della dinamica dei mulini.

Al crescere dell'elasticità, la dinamica cambia da periodica ad aperiodica. Tale comportamento è stato proficuamente caratterizzato con l'aiuto dell'analisi dinamica non lineare, realizzando un modello del mulino e delle traiettorie di una singola sfera, costituente il corpo molitore, che impattavano elasticamente sulle pareti interne del reattore.

Investigazioni preliminari avevano già messo in luce la possibilità d'instaurarsi di regimi caotici durante i trattamenti di macinazione ad opera del mulino, così come di regimi con dinamica regolare, come dimostrato da misure dirette dei valori medi del numero delle collisioni e della loro energia d'impatto. Da qui l'importanza dello studio della transizione da regime periodico a caotico per capirne i motivi del perché avvenga e in quali situazioni, in modo da poter efficacemente evitare il manifestarsi.

La modellizzazione è partita con un descrizione analitica del moto del reattore. Basandosi su di esso la dinamica del sistema reattore-sfera è poi stata riprodotta tramite una simulazione computerizzata. Il moto della giara, costituente il corpo del reattore, è stata descritta come una rototraslazione sincrona rispetto ad un sistema fisso di assi cartesiani.

La maggior componente di movimento consiste in un'oscillazione angolare armonica sul piano verticale, accoppiata ad una rotazione sincrona sul piano equatoriale, come mostrato in Fig. 4.1.1.

Si utilizzano due sistemi cartesiani, il primo inerziale di coordinate (X;Y;Z), è centrato sul fulcro eccentrico del mulino, mentre il secondo, non inerziale e di coordinate (x;y;z), ha la sua origine coincidente con il baricentro della giara e si muove con essa.

L'oscillazione periodica del braccio meccanico sul piano verticale e la sua rotazione sul proprio asse, R , sono descritte dalle seguenti equazioni:

$$\theta = \theta_0 \cos (\omega t + \delta) \quad (1)$$

$$\alpha = \alpha_0 \sin (\omega t + \delta) \quad (2)$$

dove θ_0 e α_0 sono le ampiezze dei movimenti angolari, $\omega = 2\pi v$ con v la frequenza di oscillazione e δ è un fattore di fase che dipende dalle condizioni iniziali. È evidente dalla Fig. 4.1.2 che l'angolo θ

l'angolo α hanno un differenza di fase pari a $\pi/2$. La massima ampiezza angolare di θ e α corrisponde a 15° , mentre la lunghezza del braccio R è pari a 100 mm.

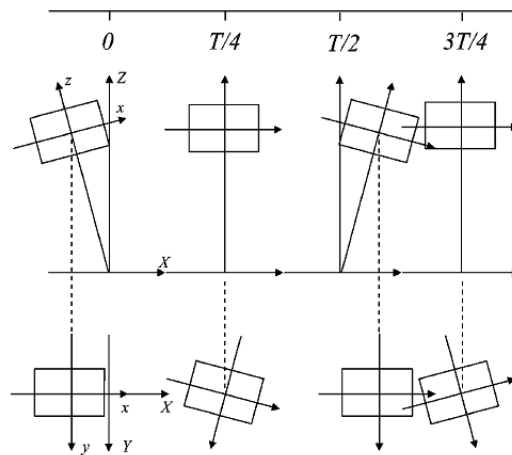


Figura 4.1.1 Movimento del reattore Mixer/Mill della Spex.

Il moto della giara sul piano verticale (X;Z) e su quello equatoriale (X;Y).

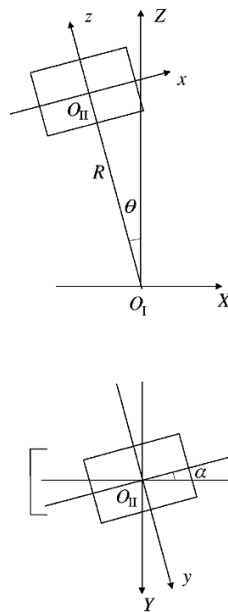


Figura 4.1.2 Sistema di riferimento inerziale (X;Y;Z), e non inerziale (x;y;z).

Una volta completata la descrizione analitica del reattore, sono state effettuate varie simulazioni modificando di volta in volta il valore del coefficiente di restituzione, relativo agli urti sfera-giara.

Le serie temporali delle coordinate non inerziali della sfera, risultanti dalle soluzioni numeriche delle equazioni del moto, sono state analizzate per caratterizzare il comportamento dinamico della sfera.

C'è da dire che la sfera all'interno del reattore in condizioni operative, si comporta ne più ne meno come una sorta di oscillatore forzato - smorzato. Il forzamento è dovuto al moto del reattore, che permette alla sfera di muoversi in entrambe le direzioni lungo l'asse della giara, mentre lo smorzamento è connesso con l'elasticità degli impatti e con la dissipazione dell'energia cinetica che ha luogo durante ciascuna collisione.

Tenendo costante la frequenza di oscillazione del moto della giara e cambiando il grado di elasticità degli impatti, tramite il coefficiente di restituzione, si può cambiare la capacità di smorzamento dell'oscillatore. La dinamica del sistema è stata così studiata prendendo il coefficiente di restituzione come parametro di riferimento per caratterizzare il comportamento dinamico dell'intero sistema.

Si è così visto che in condizioni di impatti perfettamente anelastici, la frequenza delle collisioni risulta essere semplicemente il doppio della frequenza di oscillazione del mulino, pari a circa 14 Hz, e si raggiunge una certa regolarità nei movimenti della sfera.

Quando il coefficiente di restituzione è 0,4 si ha che la frequenza delle collisioni raggiunge un massimo, vedi Fig. 4.1.3.

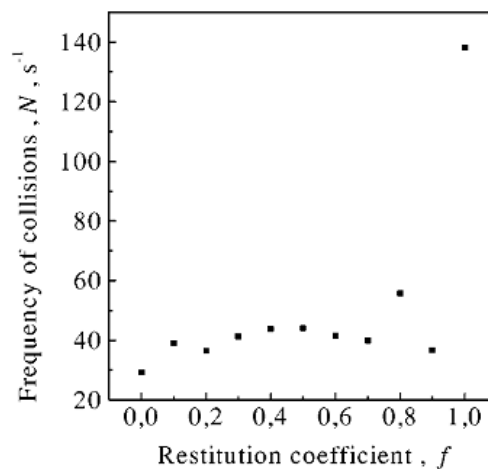


Figura 4.1.3. Frequenza media delle collisioni in funzione del coefficiente di restituzione.

Se però facciamo salire tale valore fino a 0,8 si hanno repentini salti di frequenza passando da circa 39 Hz a 55 Hz. Per valori tra 0.9 ed 1, si ha un secondo salto improvviso e la frequenza arriva a valori di 138 Hz, tale risultato supporta l'idea che per tali valori del coefficiente di restituzione si abbia una dinamica non più regolare.

Si ha quindi che per bassi valori del coefficiente di restituzione si presenta un regime di collisioni anelastiche e le traiettorie della sfera esibiscono un comportamento periodico.

Come il coefficiente di restituzione sale, gli spostamenti della sfera lungo i tre assi x,y e z perdono gradualmente di regolarità, fino a mostrare un carattere fortemente aperiodico finché il sistema non entra in un regime di collisioni elastiche. Questa transizione consiste in una complessa sequenza di alternanze tra dinamiche periodiche e aperiodiche, mentre si osserva inoltre la comparsa di regimi caotici.

Ulteriori simulazioni hanno mostrato che la variazione dei parametri θ_0 , α_0 e ν , non ha alcun effetto sulla transizione da regime caotico a regime periodico.

Per contro, una nuova comprensione della dinamica del corpo molitore è stata acquisita disaccoppiando i modi di oscillazione sul piano verticale da quello sul piano equatoriale. È apparso chiaro infatti, che il sistema manifesta un persistente carattere caotico quando è attivo il solo modo d'oscillazione sul piano equatoriale mentre quello sul piano verticale è bloccato.

In questo caso la dinamica della sfera diviene completamente insensibile alle variazioni del coefficiente di restituzione all'interno dell'intero campo di variazione tra zero e 1.

Viceversa, una transizione da un regime periodico ad uno caotico, ancora influenzato dal variare del coefficiente di restituzione, si osserva quando è attivo il solo modo oscillatorio sul piano verticale, ed il reattore si muove, virtualmente, come se si trovasse in uno spazio bi-dimensionale.

4.2 Compattazione di polveri

Una delle attività di ricerca complementari ha interessato la problematica della compattazione di polveri metalliche. I problemi inerenti la realizzazione di “pastiglie” di piccolo spessore, da ottenersi per sola compressione a freddo, ha richiesto di affrontare numerosi problemi tecnici riguardanti il tipo di compattatore da usare e con quale tecnica ottenere i migliori risultati.

Esperimenti svolti con varie tipologie di polveri metalliche, han messo in luce l'estrema fragilità dei compattati e la bassa percentuale di campioni integri ottenuti mediante l'utilizzo di sistemi di pressatura standard.

Ci si è accorti infatti che i dispositivi utilizzati non garantivano una compattazione delle polveri metalliche sufficiente a garantirne una coesione strutturale duratura. Quando i campioni venivano estratti dalle presse, tendevano a disfarsi per via della struttura stessa della camera di pressatura, un cilindro cavo in cui venivano alloggiare due incudini, anch'esse cilindriche, scorrevoli al suo interno, poste subito sotto e sopra il letto di polvere da comprimere. Il tutto veniva posto sotto una pressa idraulica capace di generare una forza di circa 20 tonnellate.

Tale configurazione, se da un lato garantisce la tenuta e la distribuzione ottimale della pressione su tutto il letto di polvere, rende però molto disagiata estrarre la pastiglia dalla camera una volta compressa la polvere. Alcuni esperimenti eseguiti, richiedevano di estrarre la pastiglia mediante appositi “estrattori” costituiti da un cilindro avente lo stesso diametro della camera, e tramite i quali, agendo su di essi mediante l'uso di un martello, si riusciva ad estrarre la pastiglia appena formata.

Tale tecnica, benché desse buoni risultati con i compattati di diametro intorno ai 14 mm, non ha dato buoni risultati per diametri inferiori.

Neanche le tecniche che prevedevano un'estrazione lenta della pastiglia dalla camera, riuscivano ad evitare fratture e lesioni nella struttura dei compattati, col risultato di rendere quasi nulla la percentuale di campioni integri realizzati con un diametro di 10 mm.

Per ovviare a tali problemi si è completamente ridisegnata la camera di compattazione delle polveri, introducendo un nuovo meccanismo di estrazione della pastiglia ottenuta.

Il nuovo “pastigliatore” ideato è costituito, come si vede dalla Fig. 4.2.1, da due cilindri concentrici realizzati in acciaio del diametro di circa 60 mm, i quali vanno ad inserirsi uno dentro l'altro costituendo, quello superiore la guida, e l'inferiore la battuta, per il pistone che scorre al loro interno.

Tra di essi è interposta una tenuta ad O-ring per evitare una contaminazione, da parte dell'atmosfera, di quelle polveri che durante la compattazione necessitassero di un ambiente privo di ossigeno.

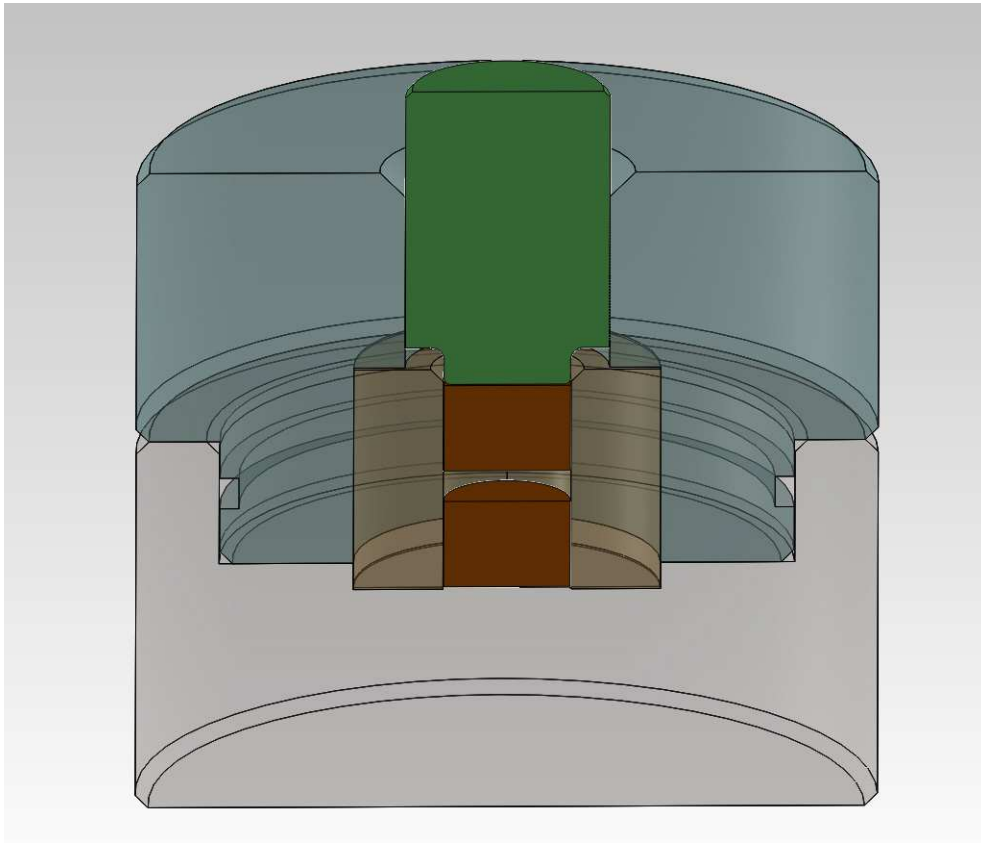


Figura 4.2.1 Pastigliatore. Vista in sezione.

All'interno del cilindro superiore troviamo due serie di cilindri coassiali realizzati in acciaio indurito.

Quelli più interni, in numero di due, del diametro di circa 10 mm ed un'altezza di circa 7 mm, costituiscono le due incudini tra le quale viene introdotta la polvere metallica da compattare, quello superiore invece, è un pistone avente il diametro superiore di 16 mm, con la parte inferiore di 10 mm, in modo da potersi poggiare direttamente sull'incudine superiore.

Attorno alle due incudini vi è in anello, diviso in due parti da un piano passante per l'asse, il cui scopo è quello di fare da "camicia" per le due incudini.

Come si vede meglio dalla Fig. 4.2.2 infatti, tale anello funge da guida di scorrimento per le due incudini durante la fase di pressatura, e a sua volta è alloggiato all'interno del cilindro superiore.

Una volta finita la fase di compattazione il pistone assume anche una seconda funzione grazie al bordo inferiore di cui è dotato.

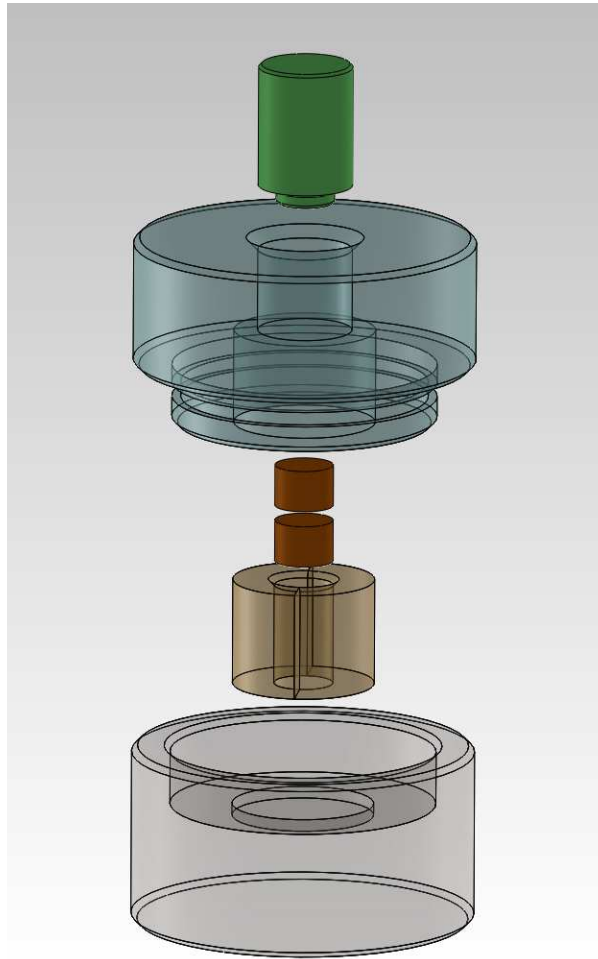


Figura 4.2.2 Pastigliatore. Vista esplosa.
Tutti i componenti son stati rappresentati trasparenti per chiarezza.

Dopo aver compattato la polvere con una pressa esterna, non rappresentata nelle figure, la fase di estrazione della pastiglia risulta molto agevole. Basta infatti, separare i due cilindri esterni, ed esercitare una live pressione sul pistone, il quale, grazie al suo particolare disegno, spinge all'esterno l'anello di tenuta delle incudini, liberando la pastiglia al suo interno.

In questo modo la pastiglie non sono soggette a stress meccanici e la loro integrità strutturale rimane del tutto intatta.

4.3 Reattori a flusso

In un'ottica di perfezionamento e miglioramento di apparecchiature utilizzate per la sperimentazione, si è sviluppato un nuovo reattore elettrochimico a flusso per deposizione in strato sottile di sistemi chimici eterogenei composti, di tipo miniaturizzato rispetto a quelli attualmente in commercio.

Tale dispositivo consta, come si vede in Fig. 4.3.1, di un cilindro realizzato in Plexiglass del diametro di circa 60 mm, diviso in due parti di altezza pari a circa 30 mm, e tenute insieme da due viti che vanno ad impegnarsi in filettature direttamente ricavate nel corpo del cilindro inferiore.

All'interno di ciascuno dei due semicilindri è stata ricavata, tramite una fresa a controllo numerico, una tasca di dimensione opportuna, capace di alloggiare al suo interno un elettrodo metallico.

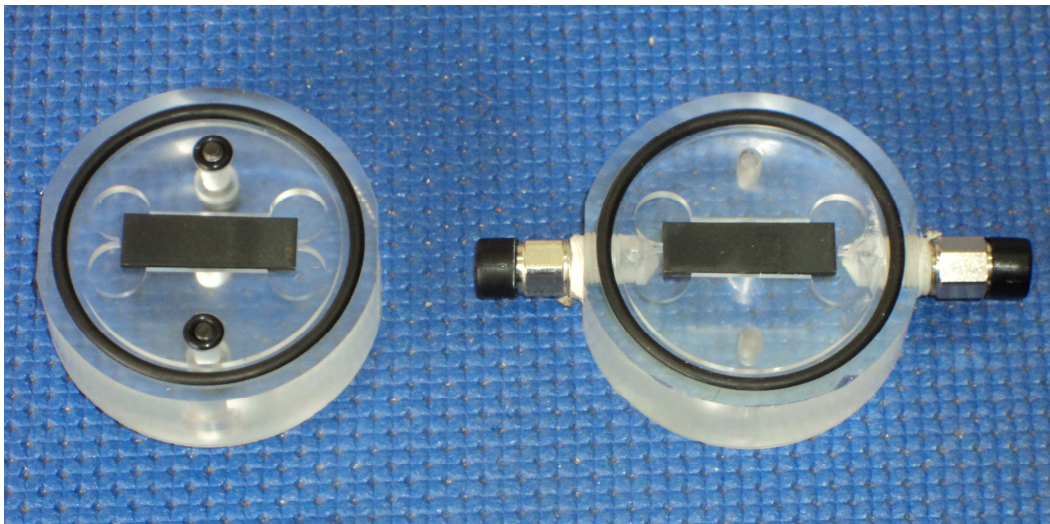


Figura 4.3.1 Reattore a flusso. Le due parti sono separate per mostrare i due elettrodi interni.

Due sottili canali, realizzati nel corpo dei due cilindri, mettono in comunicazione i due lati opposti della tasca con l'esterno, mediante due spinotti ad attacco rapido G-block da 1/8 di pollice.

Le due parti del reattore sono dotate di tenute ad O-ring sia sul bordo, sia attorno alle sedi delle viti, in modo da essere perfettamente a tenuta una volta unite le due parti.



Figura 4.3.2 Reattore a flusso. Disco distanziale.

Sopra una delle due sezioni del cilindro vien posto un sottile foglio di materiale isolante, il cui scopo, grazie alla forma della finestra realizzata all'interno di esso, è quello di tenere separati i due elettrodi.

La distanza tra i due può essere variata usando fogli isolanti di diverso spessore.

Il reattore, una volta chiuso e fissato con le viti, viene collegato ad una pompa esterna che fa circolare un liquido opportuno al suo interno, attraverso i due connettori G-block, consentendo ai due elettrodi di funzionare come capacimetri, al fine di effettuare tutta una serie di prove di laboratorio sui liquidi utilizzati.

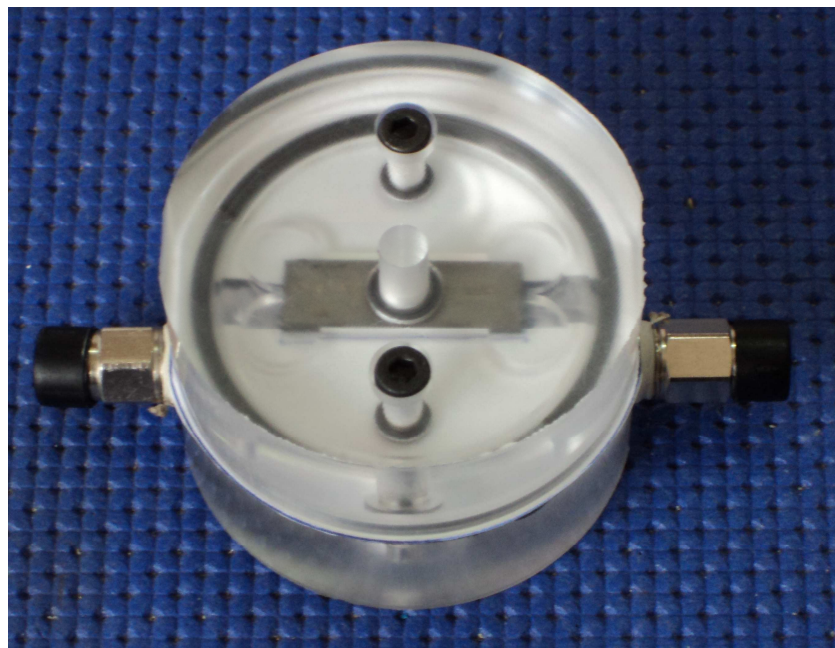


Figura 4.3.3 Reattore in configurazione di lavoro.

5. Conclusioni

L'attività di ricerca ha consentito di sviluppare attrezzature sperimentali innovative in grado di facilitare lo studio di processi meccanochimici. Alcune delle attrezzature sperimentali, sono state realizzate e successivamente applicate a tematiche di ricerca specifiche. È questo il caso del reattore a caduta che ha consentito un'indagine dettagliata della decomposizione dell'ossalato di Ag in condizioni di attivazione meccanica.

Si è proceduto inoltre alla strumentazione di reattori commerciali allo scopo di ricavare un insieme di dati utili per la comprensione della dinamica dei corpi molitori. Parallelamente si è svolto un lavoro di modellazione e simulazione numerica per descrivere la dinamica dei corpi molitori all'interno del reattore del mulino Spex Mixer/Mill 8000. Le predizioni numeriche hanno mostrato un accordo soddisfacente con i dati sperimentali. Lo stesso reattore è stato oggetto di varie modifiche strutturali al fine di dotarlo di nuove caratteristiche.

Le attività di ricerca complementari in parti derivanti dalle attività di laboratorio, hanno riguardato le problematiche relative alla compattazione delle polveri allo sviluppo di un reattore elettrochimico a flusso, per deposizione in strato sottile di sistemi chimici eterogenei compositi.

Le apparecchiature progettate hanno permesso di esplorare concetti insoliti per l'ingegneria meccanica convenzionale, tipicamente interessata a ridurre gli attriti ed evitare gli stress meccanici.

Peraltro i processi meccanochimici mostrano un considerevole potenziale industriale che necessita fortemente di un grosso impulso ingegneristico.

Per quanto le attrezzature descritte in questa tesi rappresentino solo un piccolo contributo in vista di possibili applicazioni in campo industriale costituiscono comunque un primo passo per lo sviluppo di tecnologie di processo di materiali solidi innovativi.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Prof. Fabio Miani, del Dipartimento di ingegneria Meccanica dell'Università degli Studi di Udine, per la collaborazione e i consigli ricevuti durante tutto il periodo del Dottorato.

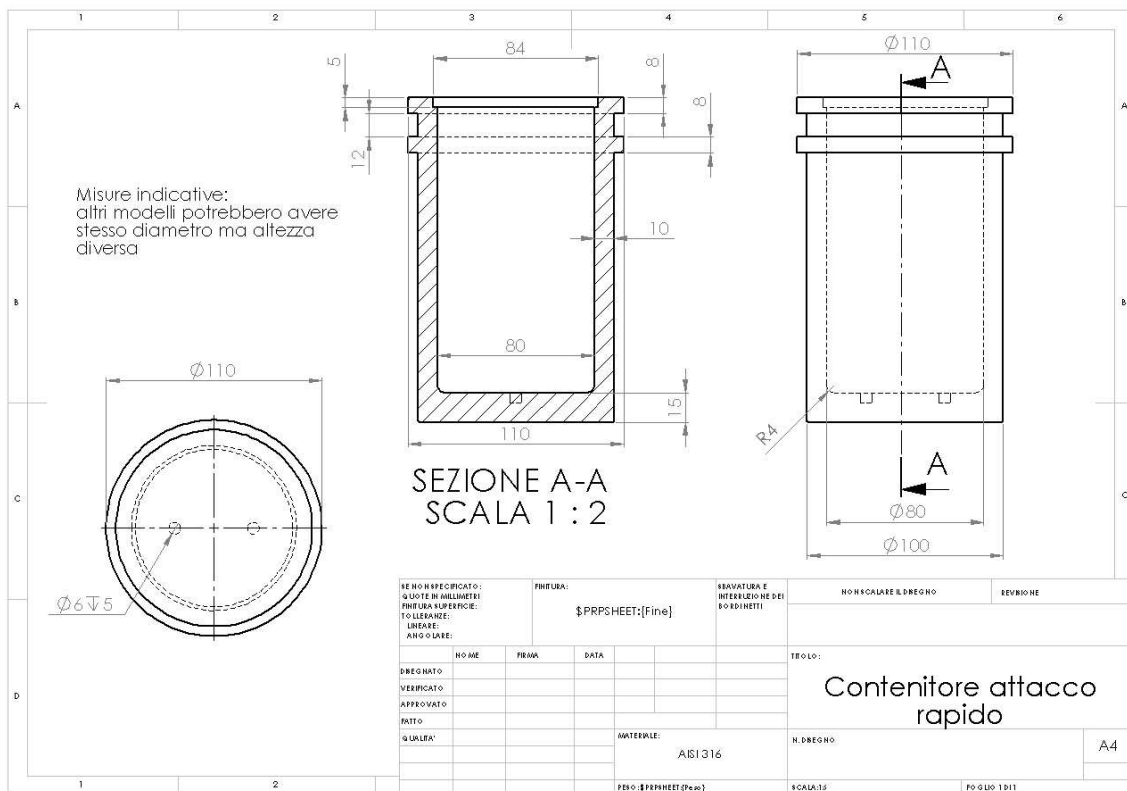
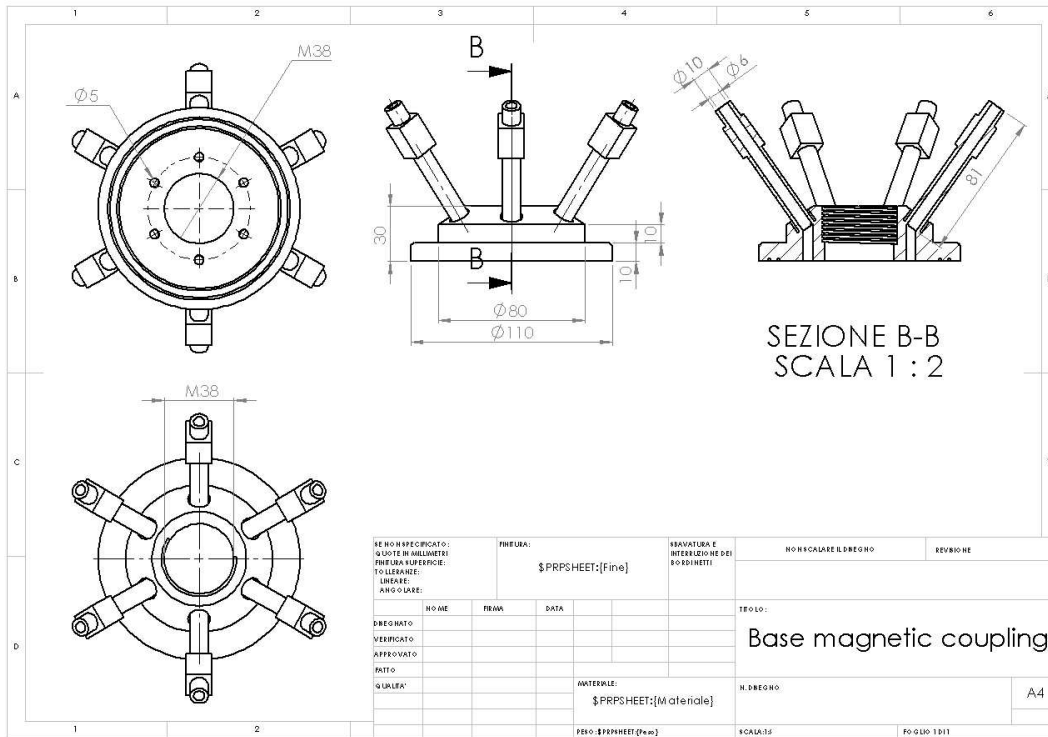
Esprimo la mia personale gratitudine al Prof. Stefano Enzo, al Dott. Sebastiano Garrone e alla Dott.ssa Sabrina Soru del dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università degli Studi di Sassari per l'aiuto fornitomi nelle attività di laboratorio.

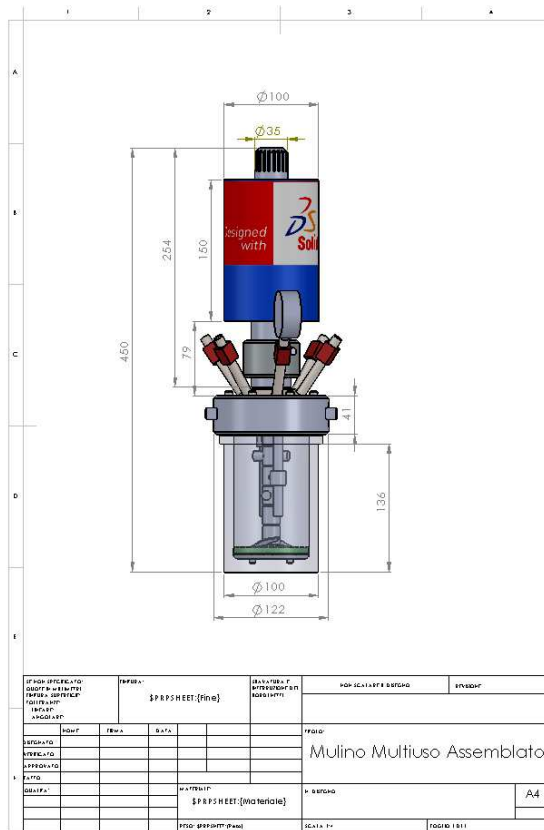
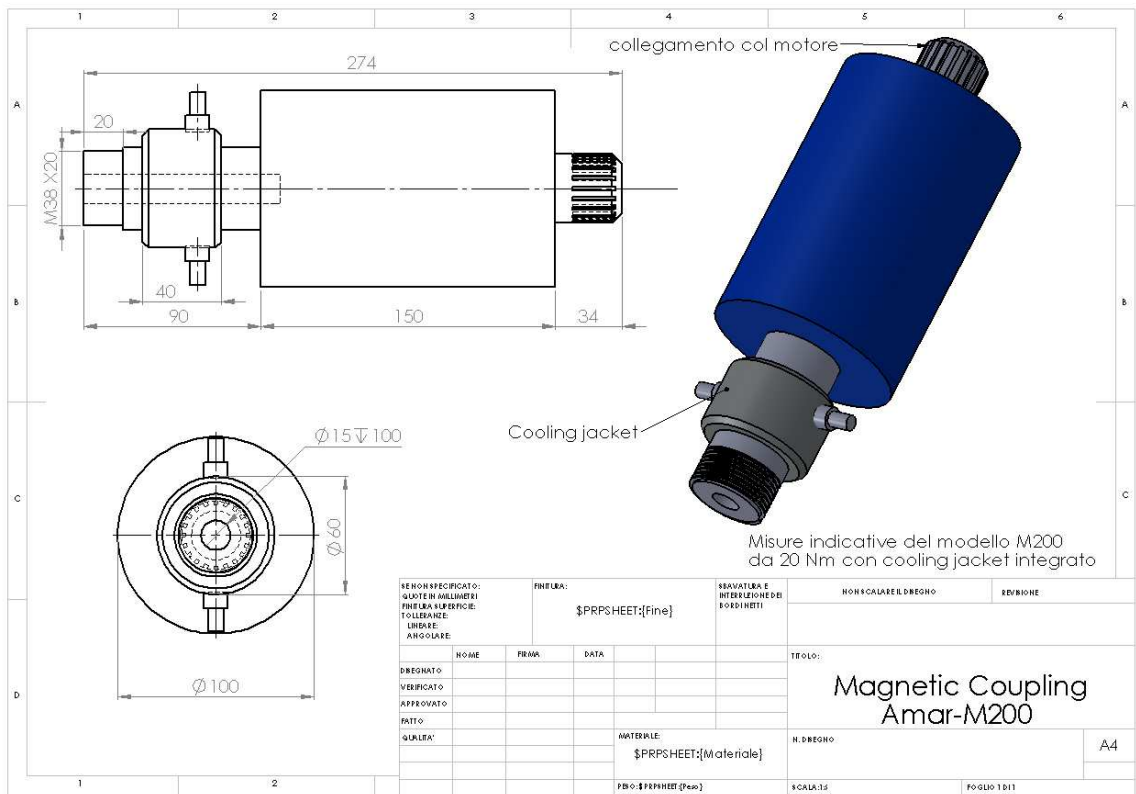
Sono grato al Prof. Mauro Rustici, al Dott. Marcello Budroni ed al Dott. Vittorio Pilosu, del Dipartimento di Chimica e Farmacia dell'Università degli Studi di Sassari per avermi guidato nelle indagini sperimentali relative allo studio della dinamica non lineare dei corpi molitori nei mulini a sfere.

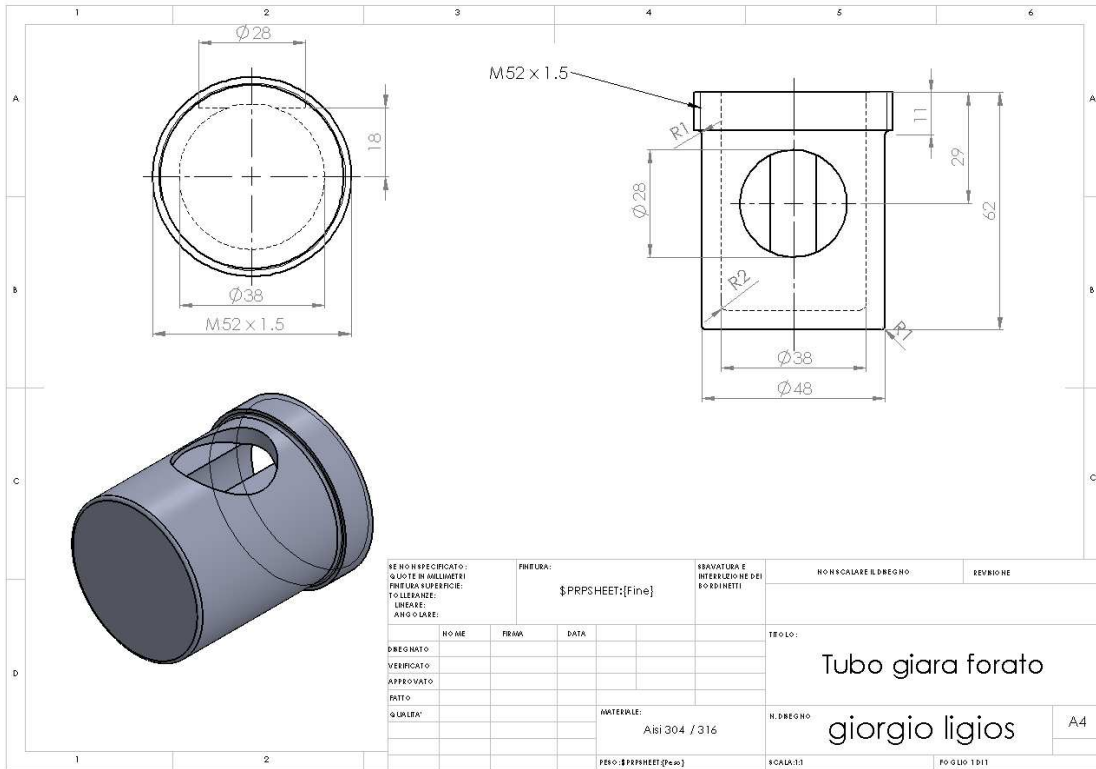
Appendici

Si riportano di seguito alcune tavole relative al mulino prototipale a sfere “attritore” (appendice A), alla giara Spex dotata di valvola autopulente (appendice B), al pastigliatore (appendice C), e ad un'altra versione della giara Spex dotata di valvola laterale (appendice D).

Appendice A

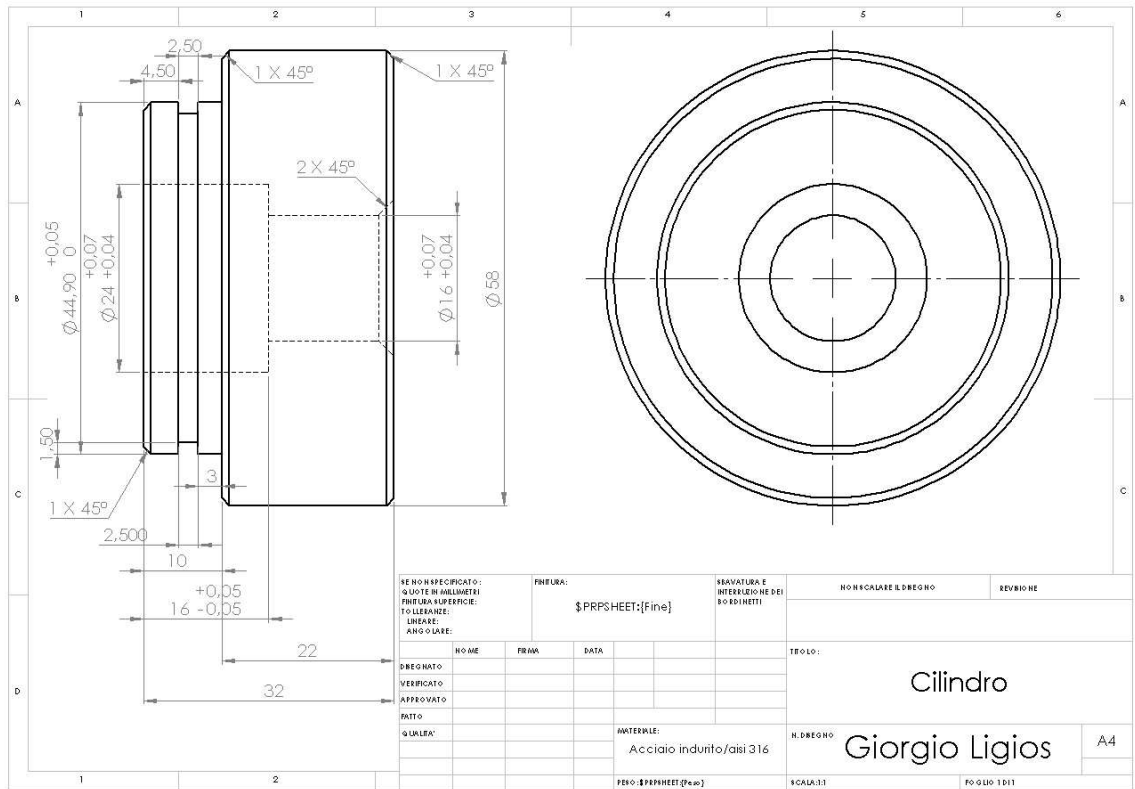
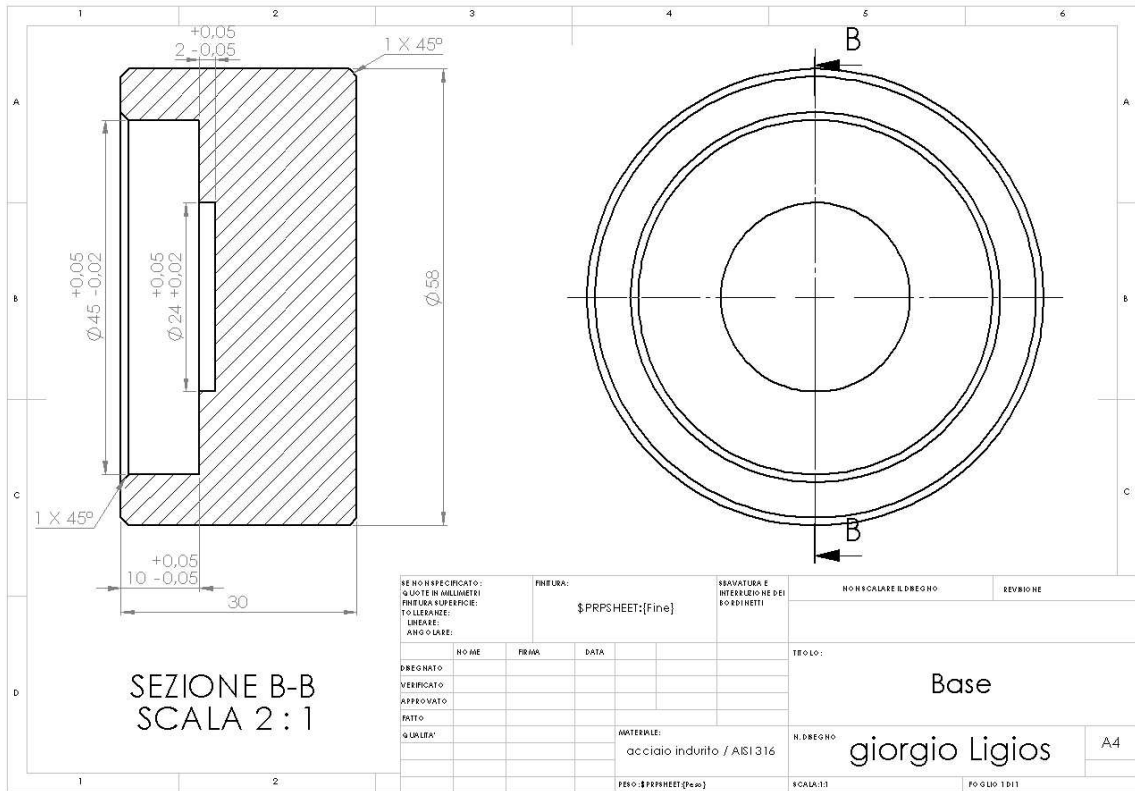


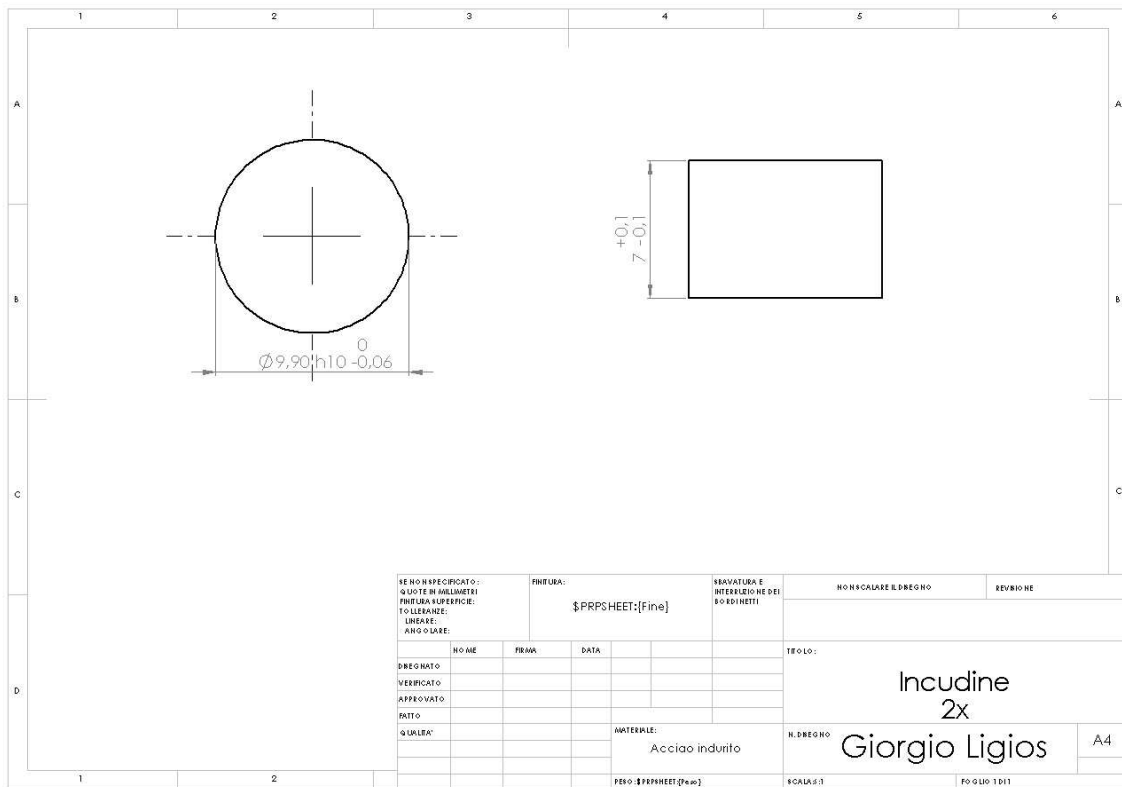
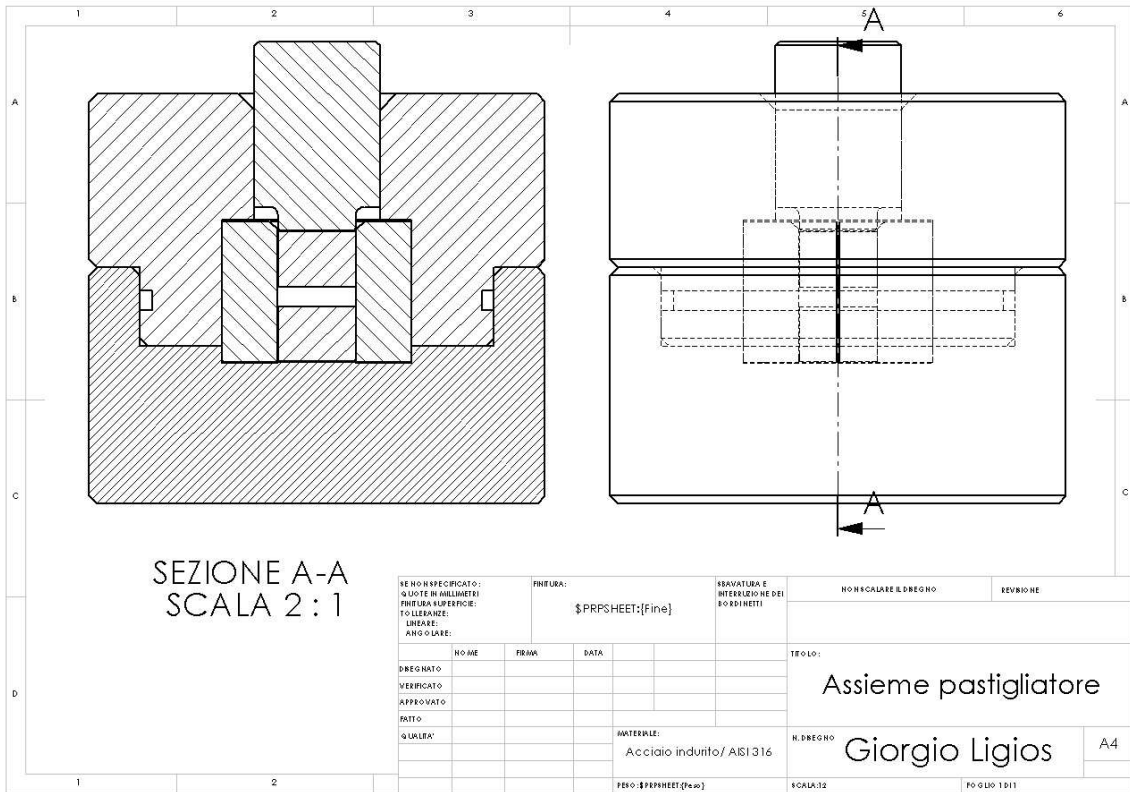


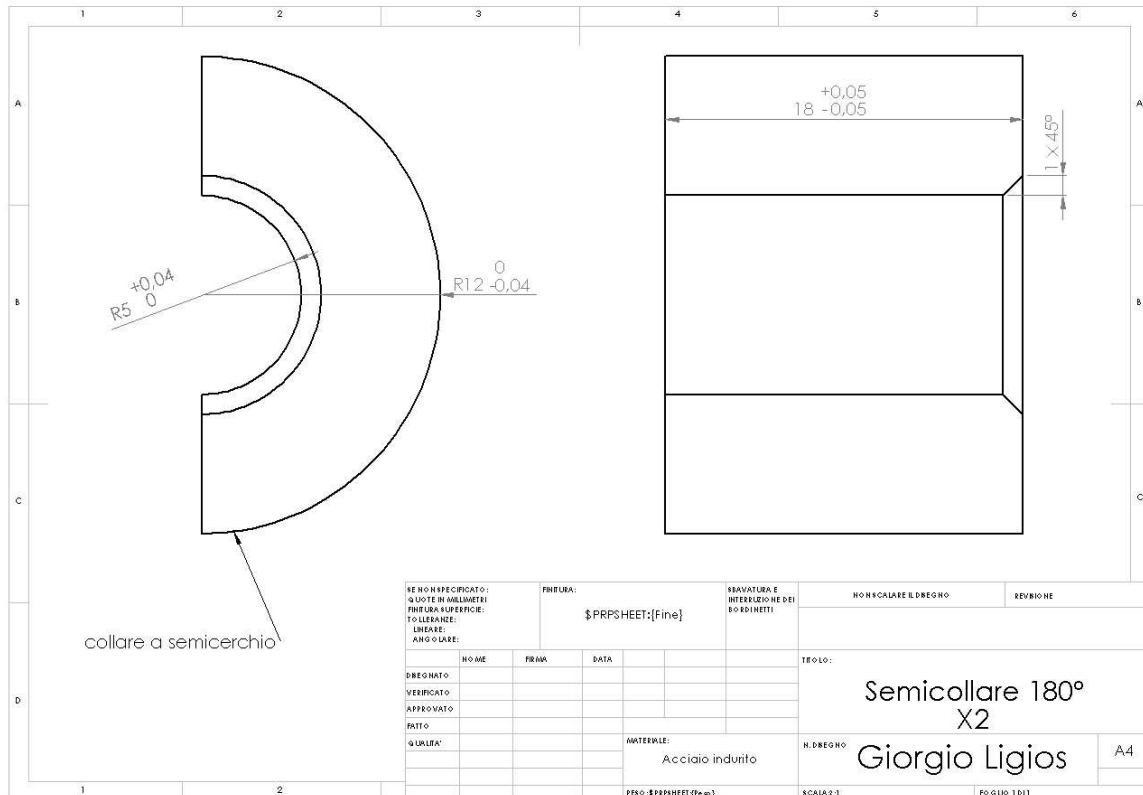
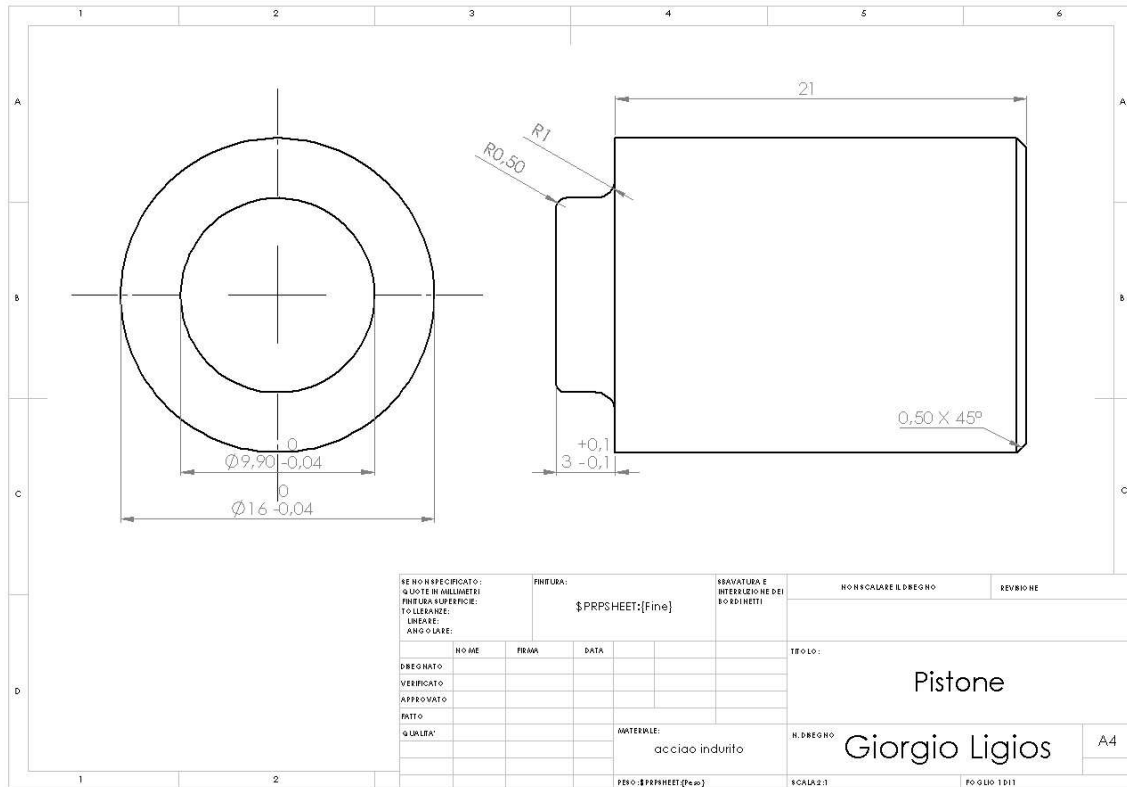


SE NON SPECIFICATO: QUOTE IN MILLIMETRI FINITURA SUPERFICIE: TO LEERANZE: LINEARE: ANGOLI RASCHI:		FINITURA: \$PPPSHEET:[Fine]		SBARATURA E RIFERIMENTO DEI BORDI NETTI		NON SCALARE IL DISEGNO		REVISIONE	
DISEGNATO		NO ME	FIRMA	DATA		TELO:			
VERIFICATO						Tubo giara forato			
APPROVATO						giorgio ligios			
RATTO						MATERIALE:		N. DISEGNO	
QUALITÀ						Aisi 304 / 316		A4	
						PESO: \$PPPSHEET[peo]		SCALA: 1:1	
								FOGLIO 1 DI 1	

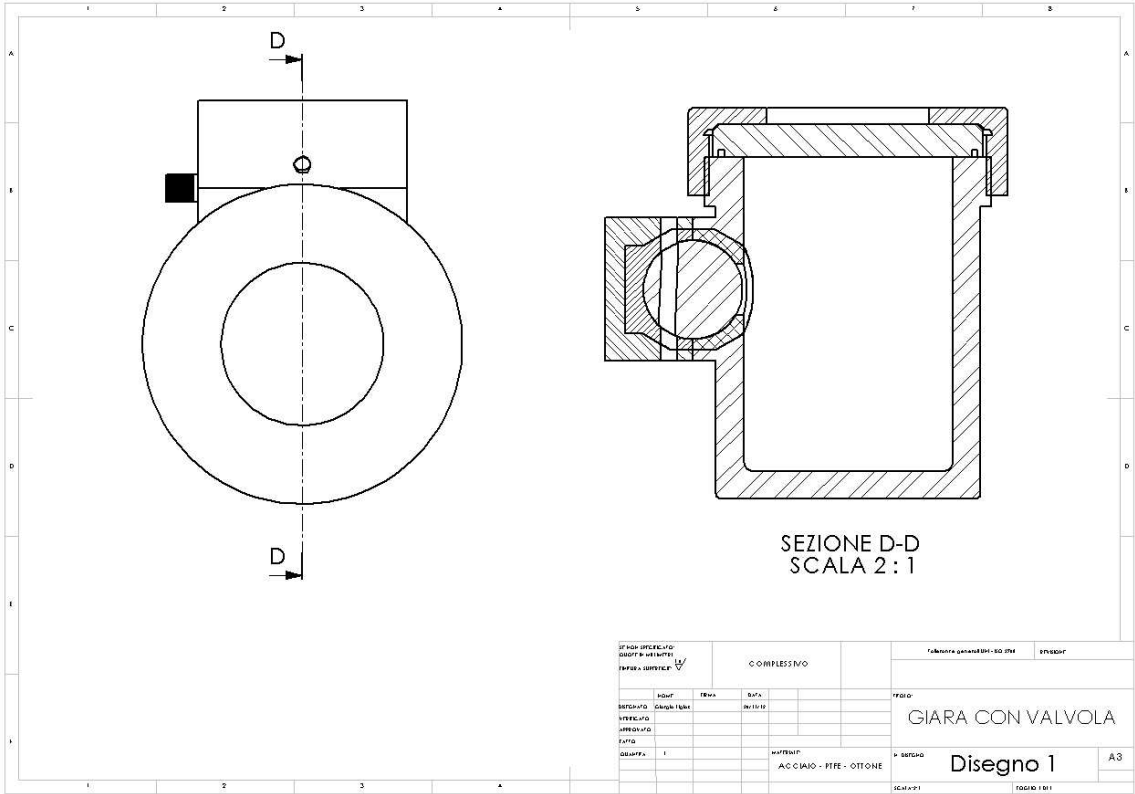
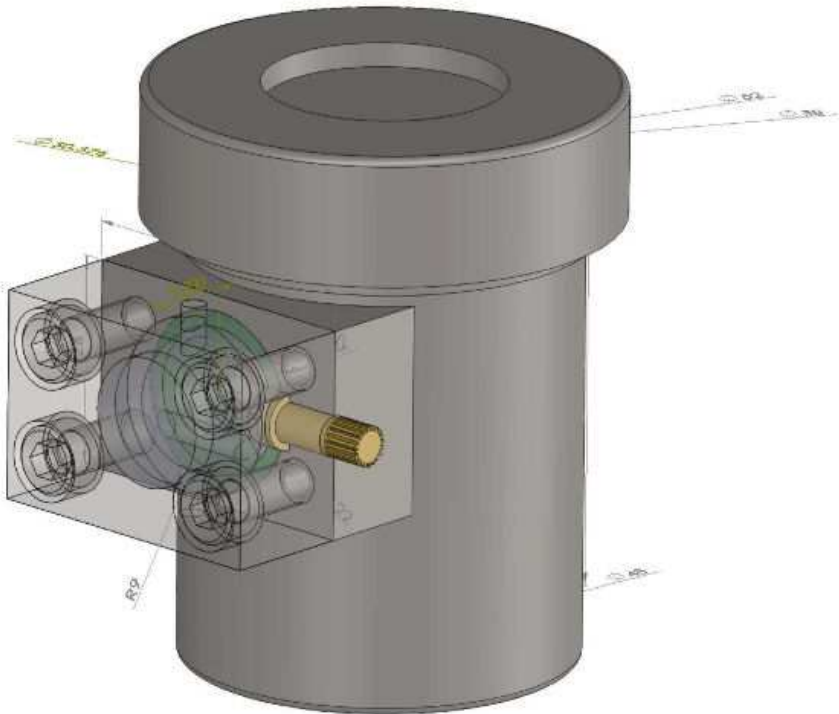
Appendice C

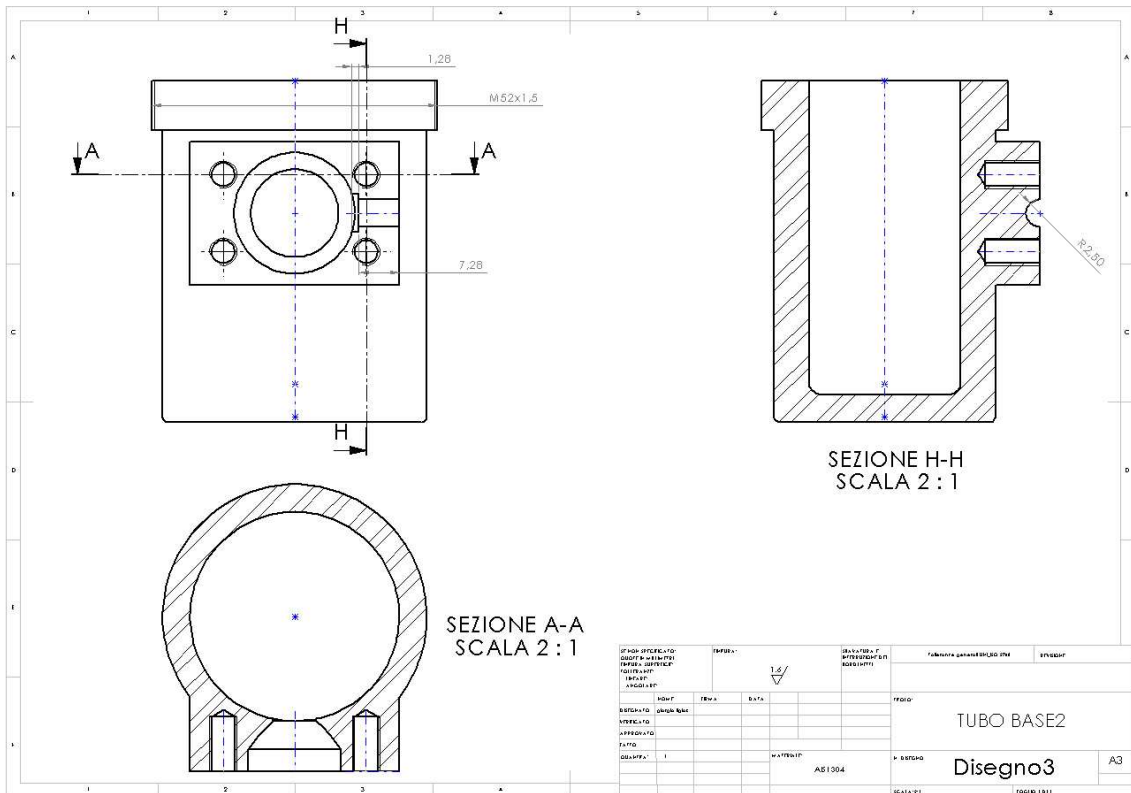
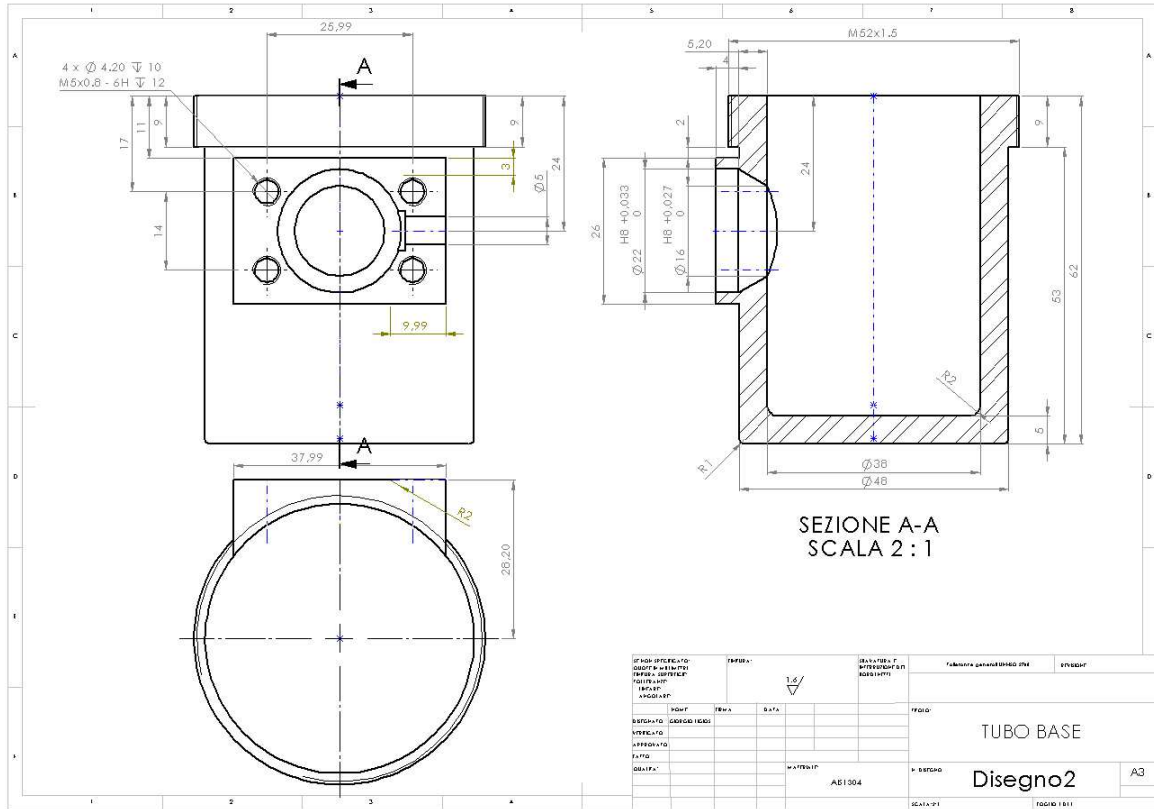


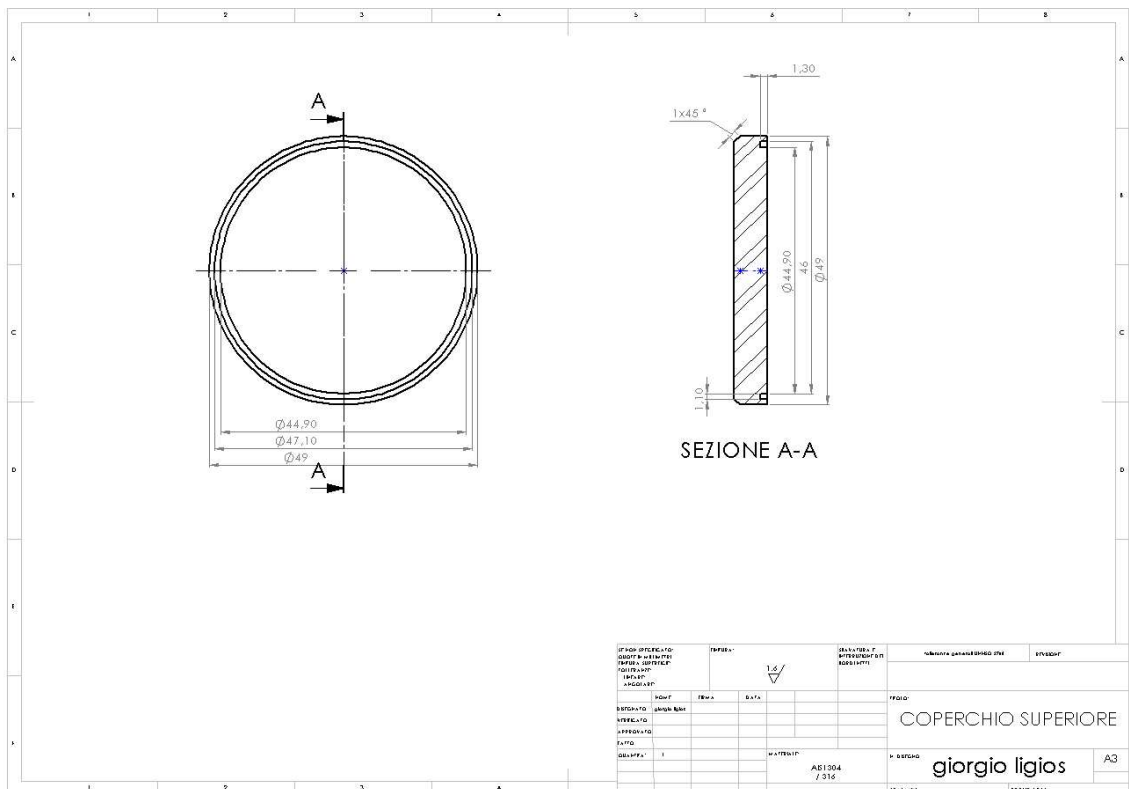
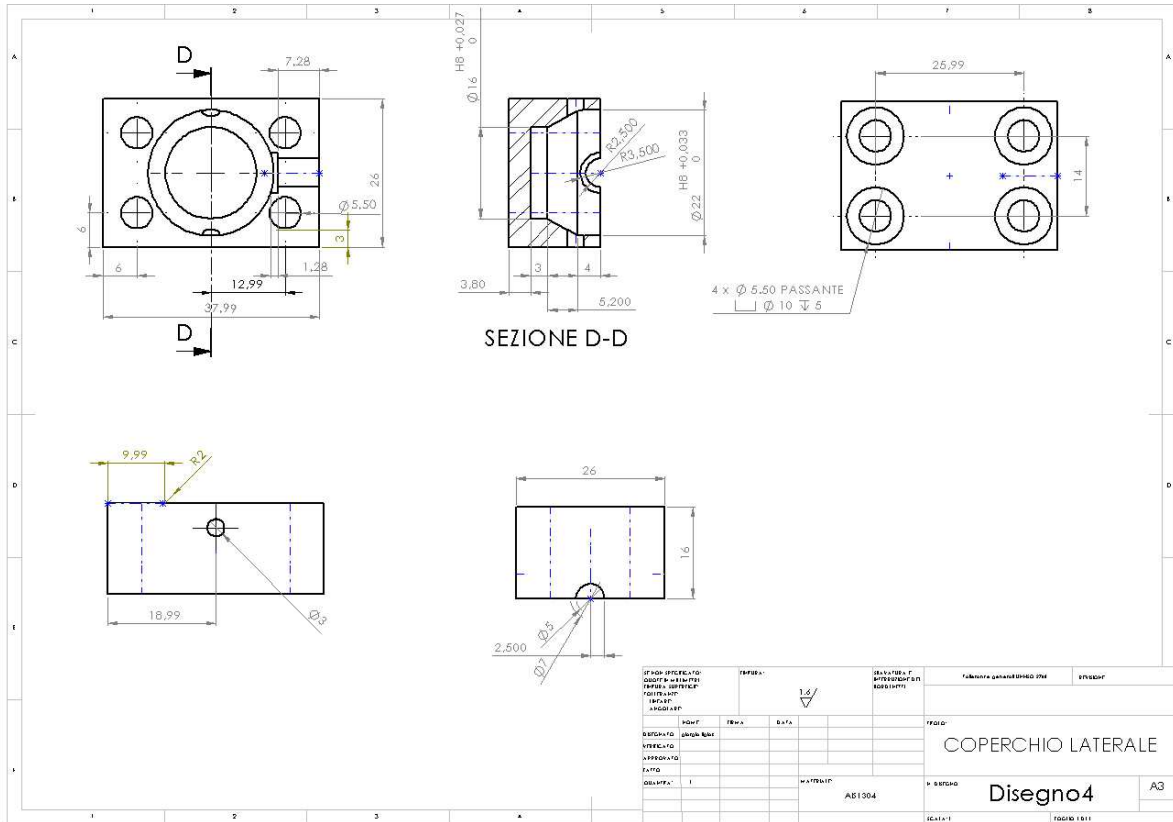


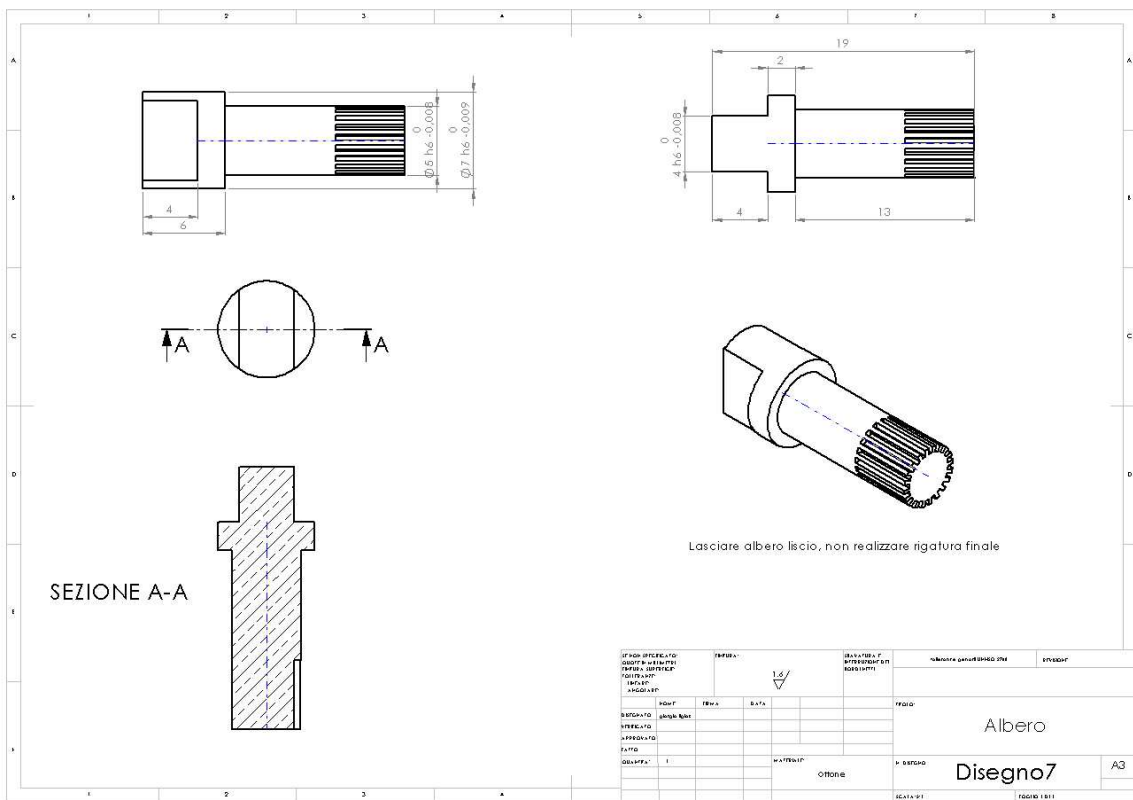
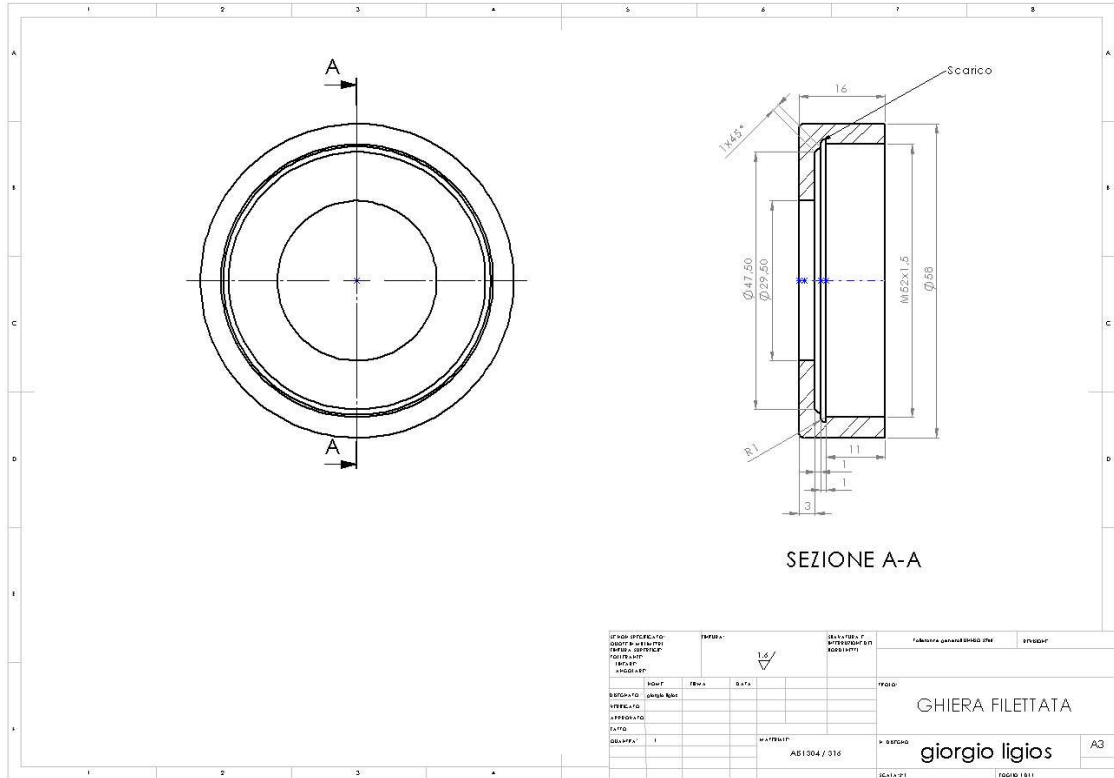


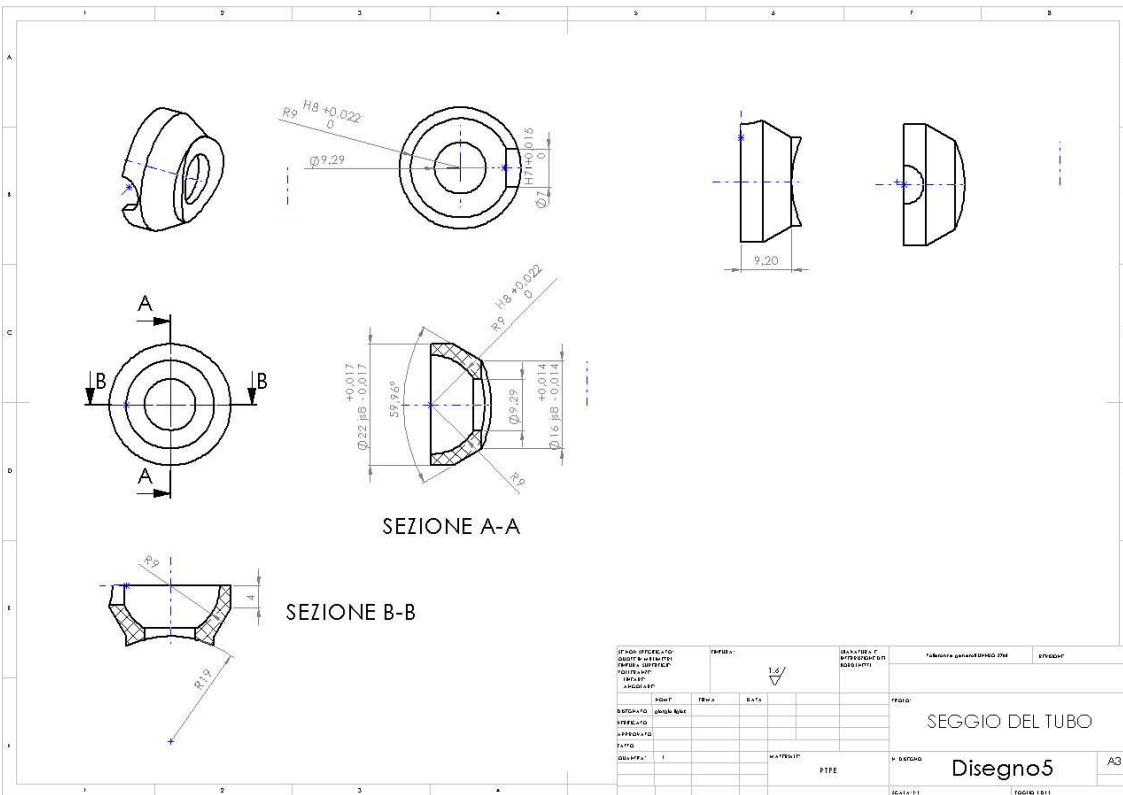
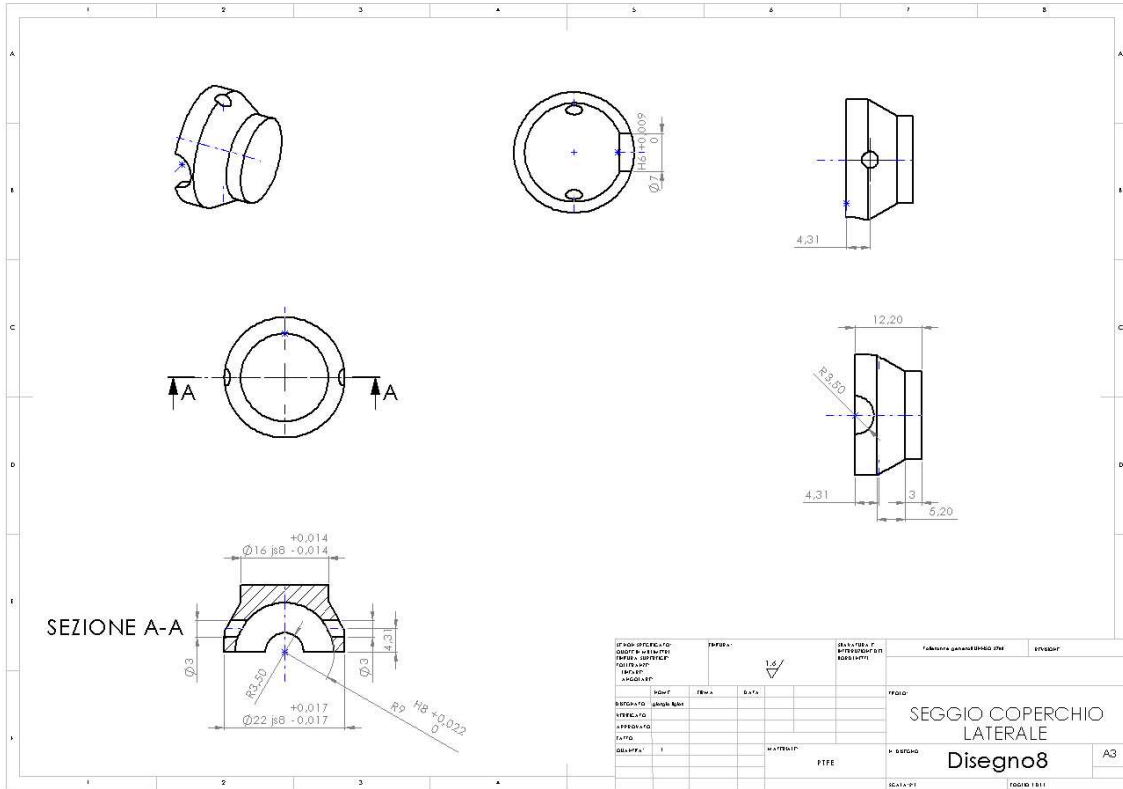
Appendice D

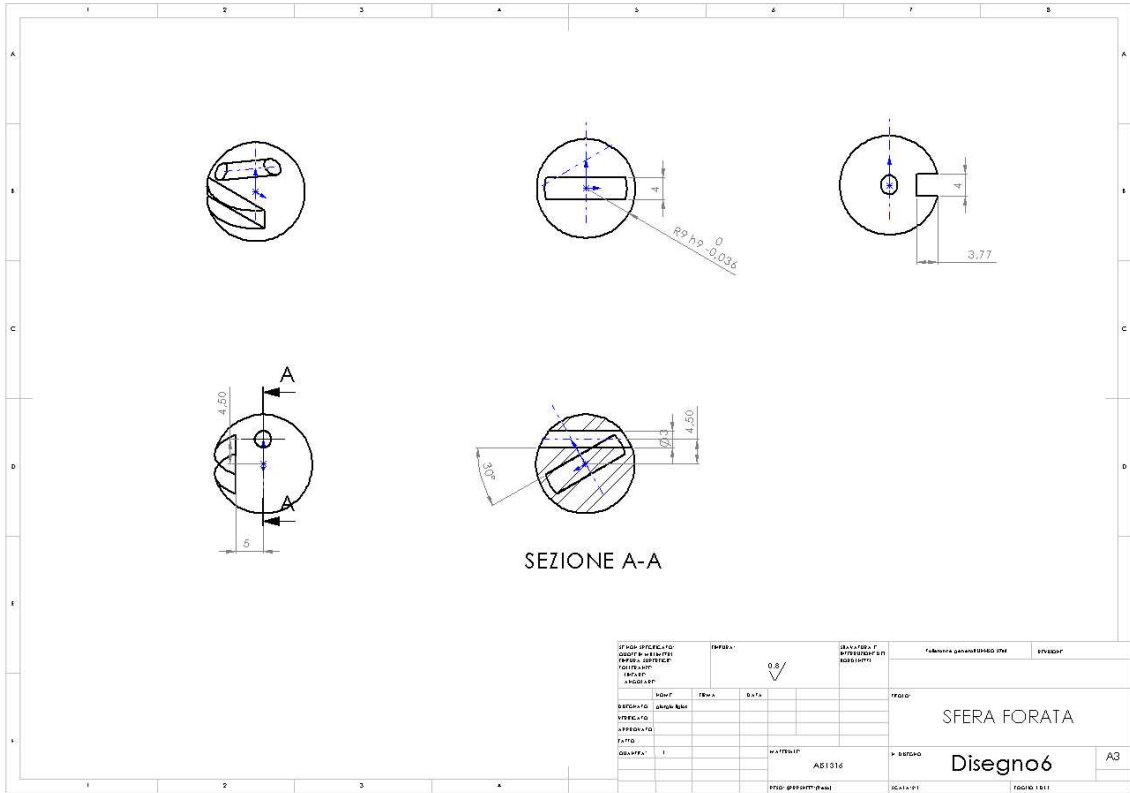














REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI CAGLIARI
DIREZIONE PER LA DIDATTICA E L'ORIENTAMENTO
SETTORE DOTTORATI E MASTER

La presente pubblicazione/comunicazione/tesi/articolo ecc. è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Progettazione Meccanica dell'Università degli Studi di Cagliari, a.a. 2011/2013 - XXVI ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 - Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività 1.3.1 "Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell'ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell'energia e dello sviluppo sostenibile, dell'agroalimentare e dei materiali tradizionali.

