



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102010901859910
Data Deposito	22/07/2010
Data Pubblicazione	22/01/2012

Classifiche IPC

Titolo

MEMBRANE E PROCEDIMENTO PER LA LORO REALIZZAZIONE

Membrane e procedimento per la loro realizzazione

-----

La presente invenzione riguarda delle membrane e un procedimento per la loro realizzazione.

Più in particolare, l'invenzione riguarda membrane ceramiche e non ceramiche, costituite da una pluralità di strati sovrapposti a porosità decrescente, detti strati essendo eventualmente realizzati con materiali diversi.

Com'è ben noto, nei processi di separazione per filtrazione sono spesso utilizzate delle membrane ceramiche, che sono costituite da una parte attiva, che permette la permeabilità selettiva di materiali e, optionalmente, da parti ausiliarie, ad esempio per il supporto meccanico o il drenaggio. Rispetto alla comune filtrazione, la filtrazione a membrana permette di trattenere particelle di dimensioni molto minori e le membrane ceramiche in particolare permettono di trattenere particelle di dimensioni micrometriche o nanometriche. Una membrana ceramica, quindi, può essere pensata come una barriera con permeabilità selettiva o come un setaccio in grado di separare, a seconda della sua distribuzione porosimetrica, macroparticelle, dispersioni, colloidì fino a molecole e ioni.

Attualmente, quindi, le membrane ceramiche sono impiegate in ambito industriale in processi di microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione, osmosi inversa, separazione di vapori e fasi gassose, pervaporazione, dialisi, reazioni biochimiche, catalisi e contattori.

I due parametri più importanti che descrivono le prestazioni di una membrana sono la sua permeabilità e il fattore di separazione. Per le membrane porose, tali parametri sono governati dallo spessore della membrana e dalla sua distribuzione porosimetrica, mentre per le membrane dense le variabili in gioco sono molto più difficili da determinare, in quanto subentrano fenomeni atomici non sempre quantificabili.

Da un punto di vista strutturale, le membrane ceramiche sono composte da uno o più strati, che possono anche essere realizzati con materiali differenti. L'elemento strutturalmente portante è composto da un substrato o supporto macroporoso, su cui poggiano uno o più strati intermedi (o inter-layer) mesoporosi. Lo strato esterno (o top layer) è l'elemento filtrante vero e proprio e spesso è caratterizzato dal fatto di avere una porosità finemente dispersa di dimensioni micrometriche o nanometriche.

Il supporto macroporoso ha lo scopo di sostenere meccanicamente il top layer mentre gli inter-layer hanno la funzione di legare e dare continuità strutturale fra il substrato ed il top-layer. In genere, tutti gli elementi costitutivi della membrana sono ossidi metallici, come ad esempio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Le caratteristiche porosimetriche di una membrana sono funzione dello spessore dei differenti strati di cui è composta; le dimensioni dei pori, infatti, oscillano da pochi nanometri (top layer) ad alcuni

micron (supporto) e ciò è possibile solo mediante l'inserimento di uno o più inter-layer con pori di dimensioni intermedie.

Attualmente, la maggior parte delle membrane commercialmente disponibili si presenta come cartucce con forma di disco, piastra o tubo. Le varie cartucce vengono assemblate fra loro per formare un modulo; diversi moduli possono essere installati in piattaforme (skid) e l'unione di più skid porta alla costruzione di impianti modulari di qualsiasi dimensione.

Al fine di incrementare il rapporto tra superficie di scambio e volume della membrana, sono stati messi a punto elementi monolitici tubolari di svariate dimensioni e forma; nel caso di sistemi tubolari tale rapporto è di circa  $30\text{-}250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , mentre per sistemi monolitici multicanali può arrivare sino a  $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

In maniera analoga, cartucce a forma di disco o piastra possono essere assemblate in configurazione a catasta (stack), raggiungendo elevate densità di impaccamento.

Potenzialmente, le membrane ceramiche presentano le medesime caratteristiche filtranti delle membrane polimeriche, tuttavia si differenziano per una serie di peculiarità che le rendono indispensabili nel caso di applicazioni speciali. Innanzitutto, hanno una maggior resistenza meccanica, con la conseguenza che possono operare con pressioni anche superiori ai 200 bar. Inoltre, l'elevata durezza superficiale ne limita i fenomeni di usura dovuti all'impiego di fluidi ricchi di dispersioni abrasive. Gli ossidi metallici come la

zirconia, l'allumina e la silice possiedono poi elevate proprietà refrattarie (possibilità di lavorare ad elevatissime temperature) nonché una rimarchevole resistenza all'attacco di acidi e basi forti (ambienti operativi con pH compreso fra 0 e 14).

Secondo la tecnica nota, le membrane ceramiche vengono realizzate attraverso un procedimento che prevede una serie di fasi. Il supporto viene prodotto mediante le ben note tecnologie di sinterizzazione, partendo da un compatto di polveri (green) ottenuto mediante stampaggio o estrusione. Il green, che ha una consistenza estremamente plastica, viene sinterizzato secondo rampe di temperatura e tempo in grado di fornire un componente strutturalmente accettabile ma con una porosità aperta comunicante la più alta possibile. Il passo successivo è la deposizione degli inter-layer e del top-layer, che in genere vengono applicati con fasi successive mediante tecnologie di sol-gel o dip-casting.

Le membrane ceramiche di tipo noto presentano però anche diversi svantaggi che sono la diretta conseguenza della tecnologia di produzione. In primo luogo, la scarsa automazione del processo, dovuta alla presenza di numerose fasi piuttosto critiche e difficilmente automatizzabili. Inoltre, le membrane ceramiche prodotte secondo la tecnica nota hanno costi elevati, in primo luogo per il fatto che questo tipo di processi presenta tempi di produzione piuttosto lunghi ed investimenti legati ad economie di scala, per cui la redditività viene raggiunta solo in caso di elevate

produzioni, in secondo luogo per il numero di scarti e non conformi dovuti alle criticità della catena processo/prodotto.

Un ulteriore limite è costituito dall'elevata fragilità. Infatti, la singola cartuccia ceramica prodotta è un elemento con una durezza meccanica rimarchevole ma con una intrinseca fragilità e scarsissima resistenza a carichi dinamici, urti o vibrazioni.

Ancora, la tecnica nota è applicabile ad un numero ridotto di materiali, in genere ossidi ceramici tradizionali, per il fatto che il processo di sinterizzazione si basa sulla termodinamica degli equilibri stabili. Mediante sinterizzazione, ad esempio, sarebbe impossibile produrre un manufatto composito di allumina  $\gamma$  e titanato di bario, in quanto il tempo e la temperatura di sinterizzazione porterebbero alla formazione di sottofasi non desiderate, secondo quelle che sono le leggi descritte dal diagramma di stato quaternario O, Ti, Ba, Al.

Infine, un ulteriore limite delle soluzioni secondo la tecnica nota è costituito dalle criticità operative. Le cartucce ceramiche ottenute mediante sinterizzazione devono essere fatte lavorare in condizioni meccaniche critiche, ossia con le pareti poste in trazione, in ragione dall'esigenza di massimizzare la superficie di scambio. Per contro, la configurazione meccanica ottimale sarebbe con la cartuccia che opera in condizioni di compressione.

Alla luce di quanto sopra, appare evidente la

necessità di poter disporre di membrane dotate di maggiore tenacità a frattura e che possono essere realizzate con materiali scelti in una gamma ampia, nonché di procedimenti per ottenerle che permettano un'elevata automazione e costi ridotti.

In questo contesto viene ad inserirsi la soluzione secondo la presente invenzione, che propone l'impiego di rivestimenti ceramici, metallici o compositi depositati su supporti porosi ceramici, metallici o compositi mediante tecnologie di deposizione termica e fase vapore.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di realizzare membrane che permettano di superare i limiti delle membrane secondo la tecnologia nota e di ottenere i risultati tecnici precedentemente descritti, nonché un procedimento per ottenerle.

Ulteriore scopo dell'invenzione è che dette membrane possano essere realizzate con tempi di produzione ridotti e con costi sostanzialmente contenuti, sia per quanto riguarda i costi di produzione che per quanto concerne i costi di gestione.

Non ultimo scopo dell'invenzione è quello di proporre un procedimento di realizzazione di membrane che sia ripetibile, sostanzialmente semplice, sicuro ed affidabile.

Forma pertanto un primo oggetto specifico della presente invenzione un procedimento di realizzazione di una membrana che comprende le seguenti fasi:

- preparazione di un substrato mediante sinterizzazione di polveri metalliche, ceramiche o loro

compositi;

- copertura di detto substrato mediante termodeposizione di uno strato di uno stesso o diverso materiale ceramico, metallico o leghe e compositi.

Opzionalmente, il procedimento secondo l'invenzione può comprendere una ulteriore fase di copertura di detto strato di termodeposizione mediante deposizione fisica da fase vapore (PVD) o deposizione chimica da fase vapore (CVD) di uno strato di uno stesso o diverso materiale ceramico, metallico o leghe e compositi.

Forma inoltre un secondo oggetto specifico della presente invenzione una membrana costituita da un substrato di materiale sinterizzato ricoperto con uno strato di materiale ottenuto per termodeposizione, la cui microstruttura è di tipo lamellare, e opzionalmente da un ulteriore strato di materiale, che ricopre detto strato ottenuto per termodeposizione, ottenuto per deposizione fisica da fase vapore (PVD) o deposizione chimica da fase vapore (CVD), la microstruttura di detto ulteriore strato comprendendo monocristallini colonnari con forte impaccamento.

Preferibilmente, secondo l'invenzione, detto strato ottenuto per termodeposizione ha uno spessore compreso tra 50 e 600 µm, e più preferibilmente tra 100 e 400 µm e ha dimensioni medie dei pori che oscillano dai 10 ai 1000 nm e più preferibilmente dai 50 ai 300 nm, mentre detto strato ottenuto per deposizione fisica da fase vapore (PVD) o deposizione chimica da fase vapore (CVD) ha uno spessore compreso tra 10 e 1000 nm.

Forma inoltre un terzo oggetto specifico della presente invenzione una cartuccia di filtrazione con una membrana come precedentemente definita che ha geometria cilindrica o prismatica a sezione esagonale, con un diametro minimo di 6 mm e lunghezza compresa tra 300 e 1000 mm. In virtù del procedimento con cui viene realizzata, la membrana può adattarsi a qualsiasi forma del substrato.

I vantaggi delle membrane della presente invenzione e del procedimento per ottenerle, rispetto alle soluzioni della tecnica nota sono molteplici e vengono presentati nel seguito.

In primo luogo l'elevata automazione. È infatti risaputo come i cicli di produzione di componenti ceramici mediante sinterizzazione siano discontinui e piuttosto lunghi, con rampe termiche di decine di ore che prevedono l'impiego di macchine e forni di ragguardevole dimensione e potenza. L'impiego della deposizione termica e fase vapore invece riduce drasticamente l'impegno energetico, impiantistico e temporale. Una singola cartuccia, infatti, può essere rivestita in meno di 2 minuti ed il ciclo di lavorazione può essere totalmente automatizzato.

Un altro vantaggio della soluzione secondo la presente invenzione è la riduzione dei costi. L'energia richiesta per la produzione di una singola cartuccia mediante termodeposizione è infatti sensibilmente inferiore a quello richiesto per la medesima cartuccia impiegando le tecnologie di sinterizzazione. Inoltre la drastica riduzione dei tempi di produzione,

l'elevatissima automazione, la riduzione dei costi fissi dovuti ad impianti di dimensioni più piccole ed il minor numero di scarti e non conformi dovuti alle criticità della catena processo/prodotto riducono rimarchevolmente il costo del singolo componente aumentandone lo standard qualitativo ed il rateo produttivo.

Le membrane dell'invenzione presentano inoltre una maggiore tenacità a frattura rispetto a quelle secondo la tecnica nota. Le cartucce ceramiche attualmente prodotte sono elementi con una durezza meccanica considerevole ma con una intrinseca fragilità e scarsissima resistenza a carichi dinamici, urti o vibrazioni. Secondo la presente invenzione è possibile produrre membrane, e in particolare membrane ceramiche, con una vita operativa sicuramente superiore a qualsiasi membrana polimerica e alle unità ceramiche attualmente commercializzate. Si consideri, infatti, che le membrane ceramiche attualmente in commercio sono componenti ceramici massivi con elevatissima probabilità di rottura in fase di produzione e servizio (se non altro per gli stress ciclici di back-flush a cui vengono sottoposte). Una minima scheggiatura del modulo porta inevitabilmente alla sua sostituzione. Le membrane concepite in forma di rivestimento invece hanno come unità minima di costruzione la cartuccia; più cartucce portano alla costruzione del modulo. La rottura di una cartuccia porta alla sostituzione della singola cartuccia e non dell'intero modulo (modularità del sistema a cartucce). Inoltre, mentre le membrane

ceramiche classiche sono interamente costituite da elementi ceramici estremamente fragili, le cartucce prodotte mediate deposizione termica hanno una struttura interna metallica (estremamente tenace) su cui viene depositata la membrana. Il componente ha quindi un'affidabilità meccanica ed una tenacità a frattura notevolmente superiore.

Inoltre, il procedimento secondo la presente invenzione porta alla formazione di rivestimenti che generalmente presentano stress residui di compressione, cosa che incrementa ulteriormente la tenacità a frattura del componente.

La soluzione secondo la presente invenzione permette di impiegare membrane con una gamma vastissima di materiali ceramici, metallici, leghe e loro compositi. I processi di formatura classica si basano sulla termodinamica degli equilibri stabili per cui i materiali che possono essere processati in genere sono ossidi ceramici tradizionali, mentre la termo deposizione (velocità di raffreddamento dell'ordine del milione di kelvin al secondo) permette di ottenere tutta una gamma di strutture cristalline, da nanocristalli, strutture amorfe nonché dispersioni e leghe incompatibili con le normali leggi della termodinamica. Il discorso può essere esteso alla contrapposizione tra procedimento di rivestimento sol-gel e deposizione fase vapore.

Un ulteriore vantaggio riguarda le criticità operative. Tutte le cartucce ceramiche prodotte mediante sinterizzazione lavorano con le pareti esterne

poste in trazione. Questa scelta operativa è dettata dall'esigenza di massimizzare la superficie di scambio. Le cartucce prodotte secondo la presente invenzione lavorano invece con la superficie esterna in condizioni di forte turbolenza e soprattutto in compressione, con conseguente aumento delle pressioni operative di esercizio e della vita operativa.

Il procedimento di realizzazione di membrane della presente invenzione permette di realizzare membrane con una struttura composita ottenuta mediante la sovrapposizione di più strati. Si pensi per esempio alla deposizione di uno strato di 600 µm di zirconia su cui viene depositato mediante PVD uno strato di 200 nm di oro per la separazione di miscele gassose ad alta temperatura.

Secondo la presente invenzione è poi possibile ottenere membrane con qualsiasi forma (la forma è data dal substrato). In una forma particolarmente preferita dell'invenzione, la singola cartuccia è realizzata con forma di prisma a base esagonale, in quanto la struttura esagonale con ordine a nido d'ape massimizza il rapporto superficie/volume massimizzando gli scambi ed i flussi di permeato.

Ancora, il fatto di poter impiegare una quantità illimitata di materiali (compresi semiconduttori e composti variamente drogati) permette di creare membrane catalizzatrici o con superfici reattive. Come esempio, si immagini la costruzione di un modulo di micro/ultrafiltrazione di acque reflue ossidate in cui, durante la fase di filtrazione, possa essere anche

esplicata la fase di disinfezione, rendendo così superfluo l'impiego di specifiche linee di disinfezione tramite NaOCl, UV od ozono.

Infine, la possibilità di poter scegliere i materiali con cui vengono costruiti moduli, cartucce e membrane permette di operare a temperature elevatissime (anche 1000°C), con intervalli di pH compresi fra 0 e 14, pressioni superiori ai 200 bar, e con elevate velocità di flusso anche con liquidi in cui sono presenti particelle abrasive (elevata resistenza all'erosione).

L'invenzione verrà descritta nel seguito a titolo illustrativo, ma non limitativo, con particolare riferimento ad alcuni esempi illustrativi e alle figure allegate, in cui:

- la figura 1 mostra una vista in prospettiva del substrato di una cartuccia di filtrazione secondo la presente invenzione,
- la figura 2 mostra la cartuccia di filtrazione della figura 1, ricoperta da uno strato di materiale deposto mediante termodeposizione,
- la figura 3 mostra la cartuccia di filtrazione della figura 2, ricoperta da uno strato di materiale deposto mediante deposizione di fase vapore,
- la figura 4 mostra una pluralità di cartucce di filtrazione a sezione esagonale impaccate secondo una configurazione a nido d'ape,
- la figura 5 mostra una micrografia SEM di una membrana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> al 30% in peso APS 650x BSE,
- la figura 6 mostra una micrografia SEM di una

- membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  al 30% in peso APS 5000x BSE,
- la figura 7 mostra una micrografia SEM di una membrana  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  al 20% in peso +  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  20% in peso 2000x BSE,
  - la figura 8 mostra una micrografia SEM di una membrana  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  al 20% in peso +  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  20% in peso 6500x BSE,
  - la figura 9 mostra una micrografia SEM di una membrana  $\text{TiO}_2$  depositata in atmosfera di Ar (1200 mbar) 2500x BSE,
  - la figura 10 mostra una micrografia SEM di una membrana  $\text{TiO}_2$  depositata in atmosfera di Ar (1200 mbar) 6500x BSE,
  - la figura 11 mostra una micrografia SEM di una membrana WC-Co al 17% in peso APS 1850x BSE,
  - la figura 12 mostra una micrografia SEM di una membrana WC-Co al 17% in peso APS 7500x BSE,
  - la figura 13 mostra una micrografia SEM di SiAlON sinterizzato 20000X SE,
  - la figura 14 mostra una micrografia SEM di  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{BaTiO}_3$  al 60% in peso 2500x BSE,
  - la figura 15 mostra una micrografia di un film solgel di silice prodotto su un interlayer di allumina, e
  - la figura 16 mostra un rivestimento di YSZ accresciuto su substrato di  $\text{CeO}_2$  mediante tecnica PVD.

Secondo la presente invenzione viene proposta la realizzazione di membrane ceramiche e di cartucce di filtrazione e separazione a base di membrane ceramiche costruite con strutture composite mediante materiali

compositi.

Il substrato (supporto) meccanico è costituito da un sinterizzato a grana grossolana (particelle da 1 a 50 µm) di polveri metalliche (quali ad esempio acciai, ottoni, leghe a base di nichel, cobalto, alluminio, o magnesio), ceramiche (vetri basso fondenti, alluminosilicati, carburi, nitruri) o loro compositi. A livello tecnico/commerciale, il caso più semplice è l'impiego di pressati di polveri di AISI 420 oppure ottoni, in quanto sono facilmente reperibili sul mercato a costi ridotti.

Il substrato può avere qualsiasi forma (dischi, piastre, tubi) anche se, per massimizzare la superficie di scambio, si prediligono geometrie cilindriche o tubi a sezione esagonale, come mostrato con riferimento alla figura 1. Inoltre, il substrato può avere qualsiasi dimensione compatibile con gli stress meccanici a cui deve essere sottoposto. In genere può avere un diametro minimo di 6 mm con lunghezze che vanno da 300 fino a 1000 mm.

Successivamente alla sinterizzazione del substrato, è effettuata la deposizione di un riporto ceramico sul substrato. Tale riporto è eseguito con una delle numerose tecniche di deposizione termica o loro varianti, impiegando materiali ceramici, metallici o loro leghe e compositi. Tali tecnologie producono film spessi, ossia riporti con spessori che possono andare da 50 µm fino a diversi centimetri.

Le tecnologie di rivestimento per termodeposizione consentono di ottenere specifiche proprietà

superficiali (in particolare di resistenza all'usura, alla corrosione ed agli stress termici, conducibilità elettrica e magnetica, proprietà ottiche) senza alterare le caratteristiche del substrato (tenacità e caratteristiche strutturali). Il riporto deve presentare una buona compatibilità chimica con il supporto ed elevate caratteristiche di adesione.

I processi di termodeposizione consistono nella realizzazione di un rivestimento a partire da polveri di tipo metallico, ceramico o cermet (dispersione di fasi ceramiche in matrici metalliche). Il materiale che deve essere depositato viene fuso all'interno di una sorgente energetica ed accelerato verso il substrato dove solidifica rapidamente, dando luogo a strutture lamellari sovrapposte. Quando la particella fusa giunge sulla superficie da rivestire possiede un'elevata energia cinetica e, all'atto dell'impatto, si appiattisce dando luogo ad una lamella detta splat. La struttura del riporto è quindi data dalla sovrapposizione delle lamelle solidificate ed ancorate fra loro; oltre alle lamelle sovrapposte sono presenti porosità, particelle non fuse e inclusioni di ossido, tipiche difettosità di tali rivestimenti. Le inclusioni di ossido derivano sia dall'interazione fra le particelle e l'ambiente in cui avviene la spruzzatura, sia dal riscaldamento della superficie del rivestimento in via di formazione. All'atto dell'impatto, il film d'ossido che ricopre la particella si rompe e rimane intrappolato tra le lamelle.

Il riporto prodotto sul substrato può avere uno

spessore che oscilla da 50  $\mu\text{m}$  fino a diversi millimetri, e, per motivi di perdite di carico ed economici, preferibilmente tra 100 e 400  $\mu\text{m}$ .

Il processo di rivestimento di un singolo supporto è totalmente automatizzato e dura non più di pochi minuti. Il riporto così ottenuto ha in genere una porosità dipendente dai materiali depositati, nonché dai parametri di processo impiegati; le dimensioni medie dei pori oscillano dai 50 ai 300 nm.

La cartuccia così prodotta (figura 2) può essere direttamente impiegata in tutti i processi industriali di micro/ultrafiltrazione.

Nel caso in cui sia necessario spingere i livelli di porosità a poche decine di nanometri e fino a pochi Angstrom (nanofiltrazione, osmosi inversa, separazione di fasi gassose), il rivestimento termodepositato è impiegato come inter-layer per un successivo rivestimento sottile (da pochi micron a decine di nanometri di spessore) prodotto mediante deposizione fisica (PVD) o chimica (CVD) da fase vapore (figura 3).

I top layer realizzati mediante deposizione da fase vapore hanno adesione e resistenze meccaniche rimarchevoli. Inoltre, possono essere litografati per incrementarne le proprietà fisiche superficiali di superidrofobicità ed ebullioscopicità (notevole aumento dei siti di attivazione per la produzione di fasi vapore/gas da fasi liquide).

Le cartucce così prodotte, per poter essere impiegate, devono essere alloggiate all'interno di un alloggiamento metallico o polimerico, formando un

modulo di filtrazione. La configurazione che più massimizza il valore di superficie di scambio è un sistema a fasci di cartucce (molto simile ai fasci tubieri degli scambiatori) arrangiati a nido d'ape. Con una larghezza media di cartuccia dell'ordine dei 7 mm ed una distanza intercartuccia di 0,2 mm si può raggiungere un impaccamento superiore a  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

La figura 4 mostra come 191 cartucce a sezione esagonale possano essere impaccate in configurazione nido d'ape all'interno di un modulo cilindrico di 50 mm di raggio. I condotti posti sulla superficie cilindrica del modulo sono l'ingresso (ad alta pressione) del fluido da filtrare e l'uscita del concentrato. Il permeato passa, tramite le membrane, attraverso le cartucce e viene raccolto ed estratto dal fondo e dalla testa del modulo.

Come precedentemente osservato, i riporti delle cartucce lavorano in compressione e non in trazione come gli elementi classici.

Di seguito vengono riportati cinque esempi che descrivono la costruzione di cartucce impiegando materiali e tecnologie secondo differenti forme di realizzazione della presente invenzione.

Esempio 1. Produzione di una cartuccia di microfiltrazione mediante deposizione termica di  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_{2-x}$  al 30% in peso con tecnologia plasma spray

Il rivestimento composito a base di allumina è stato depositato mediante tecnologia plasma spray in configurazione APS (Air Plasma Spray). Il substrato di deposizione è un sinterizzato in AISI 316 con

dimensione delle particelle di 10  $\mu\text{m}$ . Il substrato ha una sezione esagonale con dimensione del lato dell'esagono pari a 5 mm e lunghezza pari a 300 mm.

I parametri di deposizione impiegati sono riassunti nella tabella 1.

Tabella 1

Portata Ar (SLPM)	Portata H <sub>2</sub> (SLPM)	Corrente Plasma (A)	Tensione Plasma (V)	Distanza Deposizione (mm)	Rendimento ( $\mu\text{m}/\text{pass.}$ )
50	14,9	580	72	110	2,5

(SLPM = standard litri per minuto)

La torcia impiegata è una Sulzer-Metco modello F4MB con diametro dell'anodo pari a 6 mm.

Le polveri impiegate ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_{2-x}$  al 30% in peso) sono state miscelate mediante agitazione meccanica per 1 ora e tenute in stufa a 115 °C per 24 ore prima della deposizione.

Il gas impiegato per il trasporto delle polveri dall'alimentatore alla testa della torcia è Ar con una portata di 3,5 SLPM.

La torcia è gestita tramite un manipolatore antropomorfo a 5 assi, mentre il substrato è montato verticalmente su una tavola rotante con velocità tangenziale di deposizione pari a 500 mm/sec.

Le microografie riportate nelle figure 5 e 6 mostrano, con diversi livelli di ingrandimento, una sezione della membrana dove le differenti fasi sono chiaramente evidenziate in forma di lamelle di differenti colori. La porosità aperta, in grado di conferire le caratteristiche di ultrafiltrazione, è dovuta alla moltitudine di microcrack che si generano

fra le lamelle a causa del velocissimo raffreddamento e della conseguente solidificazione.

Esempio 2. Produzione di una cartuccia di ultrafiltrazione con proprietà catalitiche mediante deposizione termica di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al al 20% in peso + La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> al 20% in peso con tecnologia plasma spray

Il rivestimento composito a base di cromia è stato depositato mediante tecnologia plasma spray in configurazione APS (Air Plasma Spray). Il substrato di deposizione è un sinterizzato in AISI 316 con dimensione delle particelle di 10 µm. Il substrato ha una sezione esagonale con dimensione lato esagono pari a 5 mm e lunghezza pari a 300 mm.

I parametri di deposizione impiegati sono riassunti nella tabella 2.

Tabella 2

Portata Ar (SLPM)	Portata H <sub>2</sub> (SLPM)	Corrente Plasma (A)	Tensione Plasma (V)	Distanza Deposizione (mm)	Rendimento (µm/pass.)
45	14	580	71	90	8.6

(SLPM = standard litri per minuto)

La torcia impiegata è una Sulzer-Metco modello F4MB con diametro dell'anodo pari a 6 mm.

Le polveri impiegate (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al al 20% in peso + La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>MnO<sub>3</sub> al 20% in peso) sono state miscelate mediante agitazione meccanica per 1 ora e tenute in stufa a 115 °C per 24 ore prima della deposizione.

Il gas impiegato per il trasporto delle polveri dall'alimentatore alla testa della torcia è Ar con una portata di 3,5 SLPM.

La torcia è gestita tramite un manipolatore

antropomorfo a 5 assi, mentre il substrato è montato verticalmente su una tavola rotante con velocità tangenziale di deposizione pari a 500 mm/sec.

Le microografie riportate nelle figure 7 e 8 mostrano, con diversi livelli di ingrandimento, una sezione della membrana in cui le differenti fasi sono chiaramente evidenziate in forma di lamelle di differenti colori. La porosità aperta, in grado di conferire le caratteristiche di ultrafiltrazione è dovuta alla moltitudine di microcrack che si generano fra le lamelle a causa del velocissimo raffreddamento e della conseguente solidificazione.

La matrice di cromia sottostechiometrica e la dispersione semiconduttrice di LSM conferiscono alla cartuccia caratteristiche catalitiche.

Esempio 3. Produzione di una cartuccia di ultrafiltrazione auto-disinfettante per sistemi MBR di trattamento acque mediante deposizione termica di TiO<sub>2</sub> con tecnologia plasma spray in atmosfera controllata di Ar a 1200 mbar di pressione in camera di deposizione

Il rivestimento di titania TiO<sub>2-x</sub> è stato depositato mediante tecnologia plasma spray in configurazione APS (Air Plasma Spray). Il substrato di deposizione è un sinterizzato in AISI 316 con dimensione delle particelle di 10 µm. Il substrato ha una sezione esagonale con dimensione del lato dell'esagono pari a 5 mm e lunghezza pari a 300 mm. I parametri di deposizione impiegati sono riassunti nella tabella 3.

(segue tabella)

Tabella 3

Portata Ar (SLPM)	Portata H <sub>2</sub> (SLPM)	Corrente Plasma (A)	Tensione Plasma (V)	Distanza Deposizione (mm)	Rendimento (μm/pass.)
52	15	600	67	110	10.8

(SLPM = standard litri per minuto)

La torcia impiegata è una Sulzer-Metco modello F4MB con diametro dell'anodo pari a 6 mm.

Le polveri impiegate sono state tenute in stufa a 115 °C per 24 ore prima della deposizione.

Il gas impiegato per il trasporto delle polveri dall'alimentatore alla testa della torcia è Ar con una portata di 3,5 SLPM.

La torcia è gestita tramite un manipolatore antropomorfo a 5 assi mentre il substrato è montato verticalmente su tavola rotante con velocità tangenziale di deposizione pari a 500 mm/sec.

Le microografie riportate nelle figure 9 e 10 mostrano, con diversi livelli di ingrandimento, una sezione della membrana in cui è facilmente identificabile l'intricato e ben distribuito network di microporosità comunicanti in grado di conferire le caratteristiche di ultrafiltrazione al materiale. Il network è generato dalla moltitudine di microcrack che si generano fra le lamelle per il velocissimo raffreddamento e la conseguente solidificazione.

Il potere ossidante del materiale composito di cui è costituita la membrana le conferisce caratteristiche di auto disinfezione. Infatti, la titania sottostechiometrica TiO<sub>2-x</sub> è un semiconduttore ad alta resistività in grado di cedere elettroni. Ovviamente,

per poter funzionare, il tutto deve essere chiuso su un circuito alimentato in tensione continua.

Esempio 4. Produzione di una cartuccia di microfiltrazione mediante deposizione termica di WC-Co al 17% in peso con tecnologia high velocity oxy-fuel (HVOF)

Il rivestimento composito a matrice di cobalto è stato depositato mediante tecnologia HVOF. Il substrato di deposizione è un sinterizzato in AISI 316 con dimensione delle particelle di 10 µm. Il substrato ha una sezione esagonale con dimensione lato esagono pari a 5 mm e lunghezza pari a 300 mm.

I parametri di deposizione impiegati sono riportati nella tabella 4.

Tabella 4

Portata O <sub>2</sub> (SCFH)	Portata Kerosene (GPH)	Pressione O <sub>2</sub> (psi)	Pressione Kerosene (psi)	Distanza Deposizione (mm)	Rendimento (µm/pass.)
2000	6	129	123	380	12,3

(SCFH = standard piedi cubi per ora; GPH = galloni per ora)

La torcia impiegata è una Tafa modello JP-5000 con barrel da 8 pollici.

Le polveri impiegate (WC-Co al 17% in peso) sono state tenute in stufa a 115 °C per 24 ore prima della deposizione.

Il gas impiegato per il trasporto delle polveri dall'alimentatore alla testa della torcia è Ar con velocità di rotazione della coclea dosatrice pari a 330 rpm.

La torcia è gestita tramite un manipolatore

antropomorfo a 5 assi, mentre il substrato è montato verticalmente su una tavola rotante con velocità tangenziale di deposizione pari a 400 mm/sec.

Le microografie riportate nella figure 11 e 12 mostrano, con diversi livelli di ingrandimento, una sezione della membrana in cermet, dove le differenti fasi sono chiaramente evidenziate. Le lamelle, in questo particolare caso, sono formate da una matrice di cobalto arricchita in diversi punti di tungsteno e carbonio (differenti toni di grigio) mentre il carburo di tungsteno è facilmente identificabile nel rinforzo chiaro omogeneamente disperso. La porosità aperta, in grado di conferire le caratteristiche di ultrafiltrazione, è dovuta alla moltitudine di microcrack che si generano fra le lamelle a causa del velocissimo raffreddamento e della conseguente solidificazione.

I dati fin qui riportati consentono di evidenziare una serie di differenze strutturali e microstrutturali fra le membrane secondo la presente invenzione e quelle secondo la tecnica nota; differenze che sono sostanziali, identificabili facilmente mediante indagini di laboratorio e direttamente legate alla tecnologia di processo.

In particolare, secondo la presente invenzione, per le operazioni di microfiltrazione, ultrafiltrazione e nanofiltrazione, sono proposte membrane che, rispetto a quelle sinterizzate comunemente adibite a tali fini, sono ricoperte con uno strato di materiale ottenuto per termodeposizione.

La differente microstruttura è evidenziabile mediante una semplice indagine di microscopia ottica od elettronica. Con riferimento alle figure 13 e 14, nel caso di un ceramico sinterizzato (figura 13) è possibile identificare facilmente le particelle di partenza e come, dopo una residenza più o meno prolungata ad alta temperatura, a seguito di fenomeni diffusivi le particelle si siano fuse tra loro a formare una struttura porosa. La dimensione della porosità aperta è direttamente dipendente dalla dimensione delle particelle di partenza, nonché dal binomio tempo/temperatura di processo. Il procedimento segue quelle che sono le leggi della termodinamica degli equilibri e le fasi ottenibili sono limitate e facilmente identificabili consultando il diagramma di fase di riferimento.

Con riferimento alla figura 14, la tecnologia di deposizione termica prevede invece il riscaldamento rapido con deposizione e successivo raffreddamento istantaneo (milioni di Kelvin al secondo) delle particelle che vanno a formare il rivestimento. Tutto il processo è governato dalla cinetica, per cui è possibile ottenere una serie infinita di fasi e composti non compatibili con le normali leggi della termodinamica. La microstruttura di un qualsiasi rivestimento termodepositato (figura 14) è di tipo lamellare e dipende direttamente dai parametri di processo impiegati. Il fatto che tali riporti presentino una porosità aperta comunicante non è un fatto così scontato e, per quel che se ne sa, è legata

agli interstizi interlamellari e a difetti come inclusioni e porosità prodotti durante le fasi di deposizione. Nel caso particolare illustrato di un riporto di  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{BaTiO}_3$  al 60% in peso, il fatto stesso che esiste è prova che sia stato depositato mediante deposizione termica; infatti nessun altro processo è in grado di creare microstrutture di siffatto genere con due fasi come la cromia ed il titanato di bario impaccate in lamelle isolate. Nel caso di un processo di sinterizzazione, infatti, il risultato sarebbe stato una miscela di composti descrivibili con il diagramma quaternario Cr, Ba, Ti e O.

Le due tecnologie portano quindi alla formazione di due prodotti totalmente differenti ed in nessun modo interscambiabili.

Discorso analogo può essere fatto per il top layer prodotto mediante deposizione fase vapore, in accordo con la presente invenzione, oppure mediante deposizione solgel, secondo la tecnica nota. Anche in questo caso, i due differenti top layer possono essere facilmente distinti mediante una semplice indagine microscopica.

Infatti, anche in questo caso, la deposizione fase vapore permette di ottenere leghe e composti multiplayer altrimenti non producibili con le tecnologie della tecnica nota, che prevedono processi ad alta temperatura e quindi dipendenti da condizioni di equilibrio termodinamico. Ne consegue che anche la microstruttura è considerevolmente diversa. I processi sol-gel e dip-coating portano, dopo trattamento termico,

alla formazione di uno strato compatto, denso e con porosità paragonabile alla grandezza degli interstizi lasciati dalle nano particelle che formano lo strato (figura 15, tratta da Ceramic Membrane for Separation and Reaction - Kang Li, John Wiley & Sons Ltd (2007) ISBN 978-0-470-01440-0 Great Britain). Per densificazioni prossime a quella teorica, la porosità coincide con le distanze reticolari stesse.

L'accrescimento via fase vapore, invece, porta alla formazione di monocristalli colonnari con forte impaccamento (figura 16, tratta da Handbook of Superconducting Materials: Superconductivity, Materials and Processes, David S. Ginley, ISBN 0750308982, 9780750308984). In questo caso, la porosità ha una distribuzione bimodale, dovuta essenzialmente alle distanze reticolari interne alle singole colonne ed ai difetti intergranulari che legano le varie colonne fra loro.

La presente invenzione è stata descritta a titolo illustrativo, ma non limitativo, secondo sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e/o modifiche potranno essere apportate dagli esperti nel ramo senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione, come definito dalle rivendicazioni allegate.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

#### RIVENDICAZIONI

1) Procedimento di realizzazione di una membrana che comprende le seguenti fasi:

- preparazione di un substrato mediante sinterizzazione di polveri metalliche, ceramiche o loro composti;

- copertura di detto substrato mediante termodeposizione di uno strato di uno stesso o diverso materiale ceramico, metallico o leghe e composti.

2) Procedimento di realizzazione di una membrana secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di comprendere una ulteriore fase di copertura di detto strato di termodeposizione mediante deposizione fisica da fase vapore (PVD) o deposizione chimica da fase vapore (CVD) di uno strato di uno stesso o diverso materiale.

3) Membrana caratterizzata dal fatto di essere costituita da un substrato di materiale sinterizzato ricoperto con uno strato di materiale ottenuto per termodeposizione, la cui microstruttura è di tipo lamellare.

4) Membrana secondo la rivendicazione 3, caratterizzata dal fatto di comprendere un ulteriore strato di materiale, che ricopre detto strato ottenuto per termodeposizione, ottenuto per deposizione fisica da fase vapore (PVD) o deposizione chimica da fase vapore (CVD), la microstruttura di detto ulteriore strato comprendendo monocristalli colonnari con forte impaccamento.

5) Membrana secondo la rivendicazione 4,

caratterizzata dal fatto che detto strato ottenuto per deposizione fisica da fase vapore (PVD) o deposizione chimica da fase vapore (CVD) ha uno spessore compreso tra 10 e 1000 nm.

6) Membrana secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 3 - 5, caratterizzata dal fatto che detto strato ottenuto per termodeposizione ha uno spessore compreso tra 50 e 600  $\mu\text{m}$ .

7) Membrana secondo la rivendicazione 6, caratterizzata dal fatto che detto strato ottenuto per termodeposizione ha uno spessore compreso tra 100 e 400  $\mu\text{m}$ .

8) Membrana secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 3 - 7, caratterizzata dal fatto che detto strato ottenuto per termodeposizione ha dimensioni medie dei pori che oscillano dai 10 ai 1000 nm.

9) Membrana secondo la rivendicazione 8, caratterizzata dal fatto che detto strato ottenuto per termodeposizione ha dimensioni medie dei pori che oscillano dai 50 ai 300 nm.

10) Cartuccia di filtrazione con una membrana come definita nelle rivendicazioni 3 - 9, caratterizzata dal fatto di avere geometria cilindrica o prismatica a sezione esagonale.

11) Cartuccia di filtrazione secondo la rivendicazione 10, caratterizzata dal fatto di avere un diametro minimo di 6 mm e lunghezza compresa tra 300 e 1000 mm.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

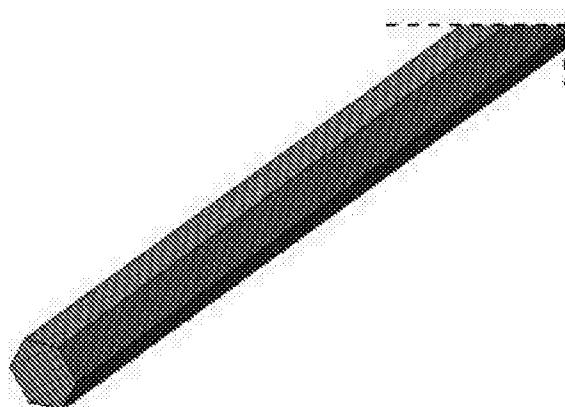


Fig. 1

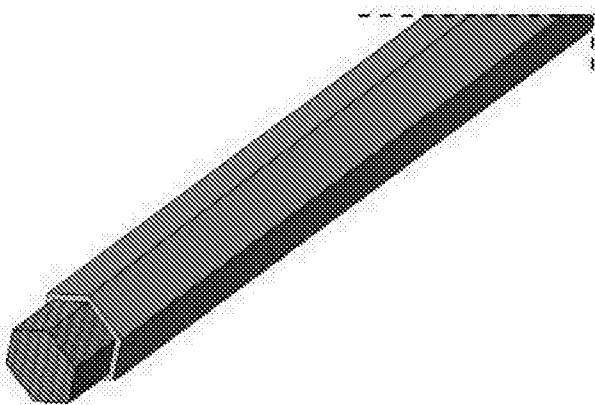


Fig. 2

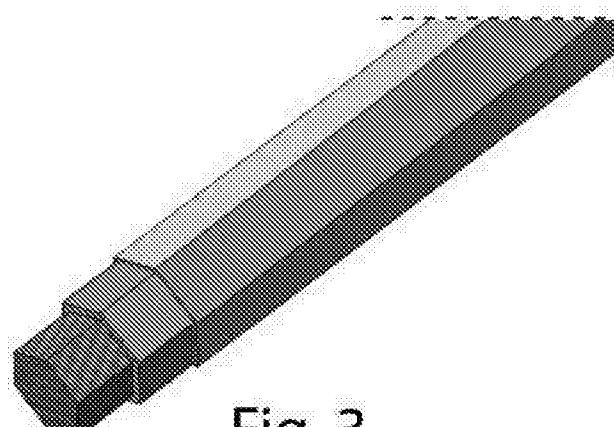


Fig. 3

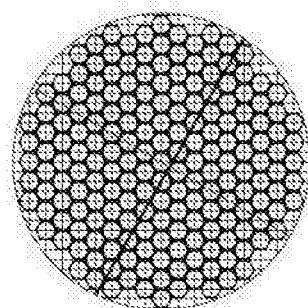


Fig. 4

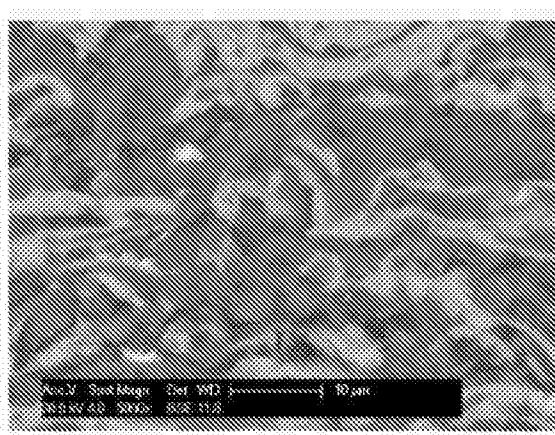


Fig. 5

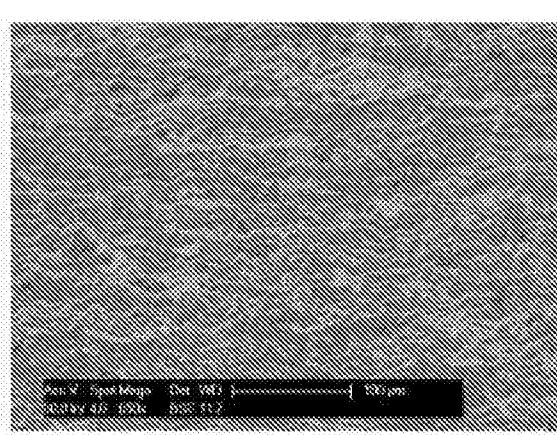


Fig. 6

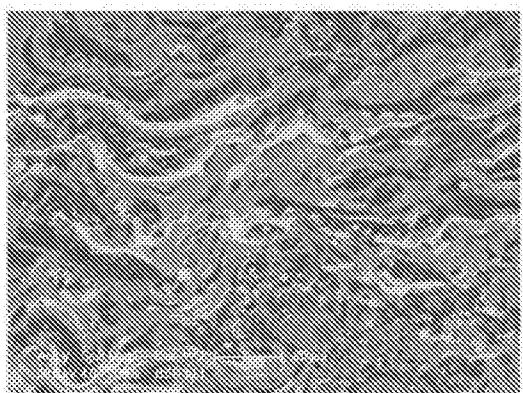


Fig. 7

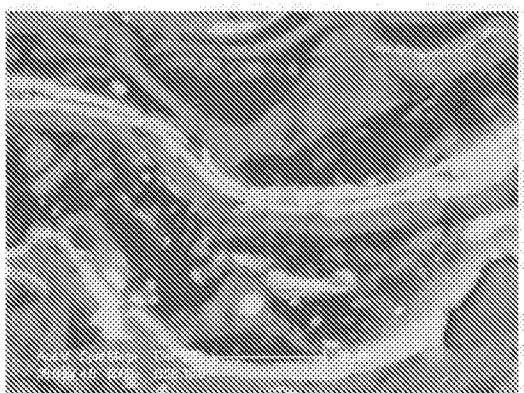


Fig. 8

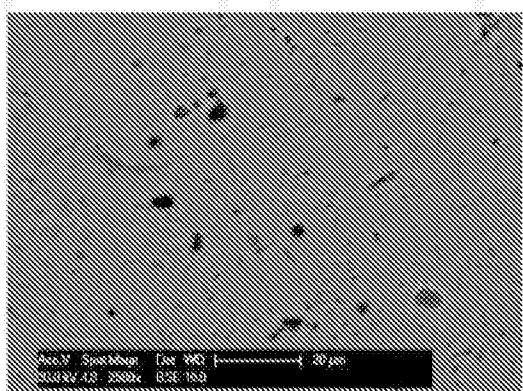


Fig. 9

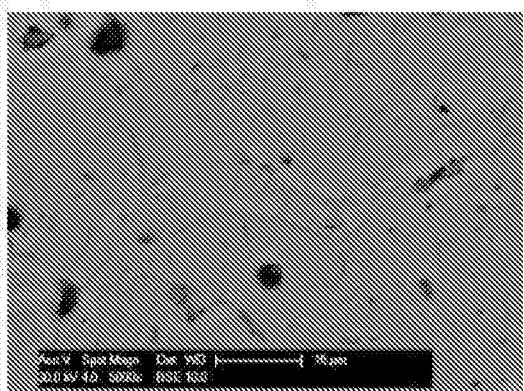


Fig. 10

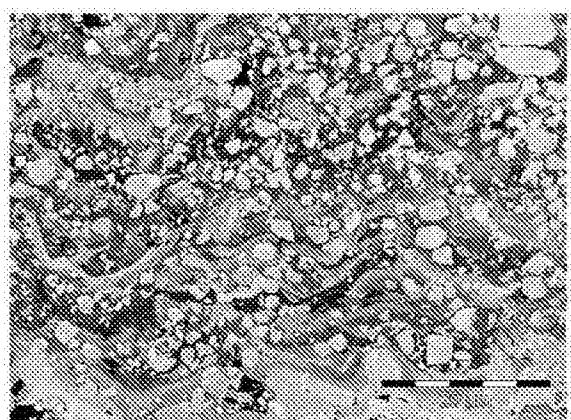


Fig. 11

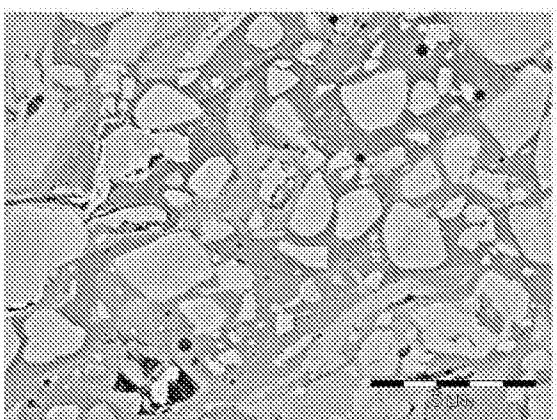


Fig. 12

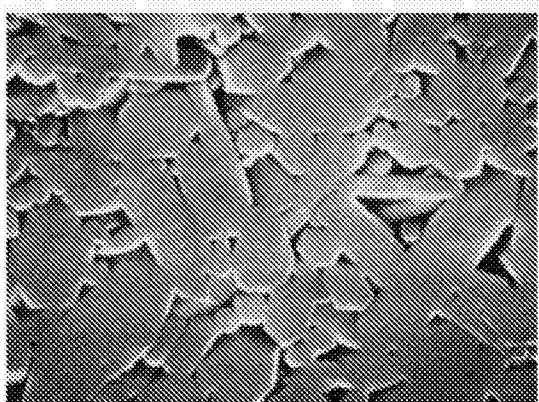


Fig. 13

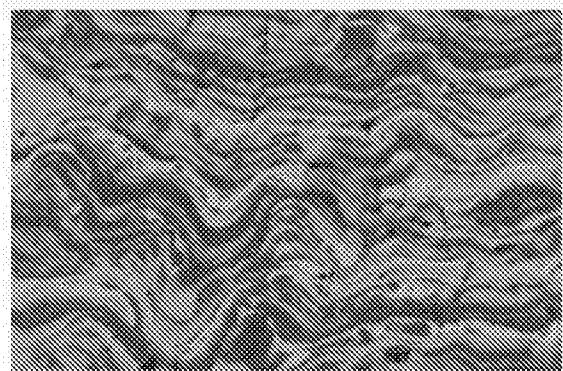


Fig. 14

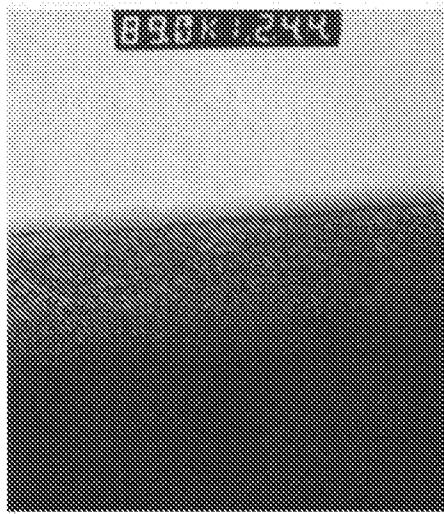


Fig. 15

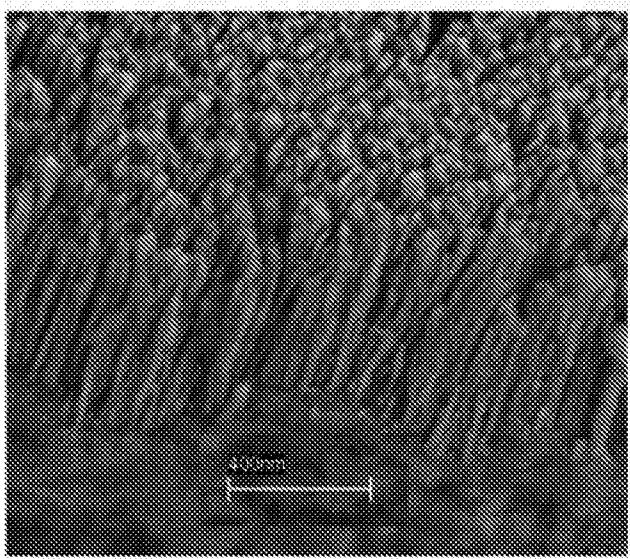


Fig. 16