



“IL VANTAGGIO DEL VETRO QUALE APPORTATORE DI ALCALI NEGLI IMPASTI CERAMICI. VALUTAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA”

Dr. Guido Fazzini – Gruppo Minerali Maffei Technical Manager

I materiali ceramici si classificano sulla base della porosità espressa come assorbimento d'acqua e si distinguono per composizione e tipo di materie prime impiegate per la loro produzione.

Le Ceramiche

Le terracotte

Sono ceramiche che, dopo il processo di cottura presentano una colorazione che varia dal giallo al rosso mattone, grazie alla presenza di sali o ossidi di ferro. La cottura si effettua a 930 - 960 °C. La presenza di ossido di ferro, oltre a dare il colore tipico, migliora anche la resistenza meccanica della ceramica cotta.

Sono utilizzate sia senza rivestimento superficiale che con rivestimento. Le prime come ceramica strutturale e ornamentale: mattoni, tegole, coppi, vasi, brocche, ecc. Le seconde anche come vasellame da cucina: tazze, piatti.

Il grès

Si ottiene per mescolanze argillose naturali che producono ceramiche dette, appunto, greificate. È necessaria una temperatura tra 1200 °C a 1350 °C. I colori variano a seconda dei composti ferrosi presenti. Per ottenere grès bianchi si utilizzano impasti artificiali a base di argille cuocenti bianche e rocce quarzoso-feldspatiche che inducono la greificazione della massa. Possono venire smaltate, come per tutte le altre ceramiche, dopo la cottura vengono colorate allo stesso livello dell'impasto che contiene, di solito, un 33% circa di argille caoliniche (bianche), un 50% di fondenti (principalmente feldspato) e la percentuale restante di materiali inerti (sabbie o quarzo).

La porcellana

È stata inventata in Cina attorno al VIII secolo ed è realizzata con caolino, silice (o sabbia quarzosa) e il feldspato.

Il caolino conferisce le proprietà plastiche e il colore bianco della porcellana ma non sempre; il quarzo è il componente inerte e svolge la funzione da sgrassante (inoltre consente la vetrificazione); infine il feldspato, viene definito fondente, perché, fondendo a temperature più basse, abbassa notevolmente la cottura dell'impasto ceramico (1280 °C). Esistono tipi anche molto diversi di porcellana, tipici delle diverse tradizioni di produzione.

Tra questi, le tipologie nelle quali si verifica una considerevole formazione di massa vetrosa e quindi il ruolo degli alcali – soprattutto metalli alcalini – è più rilevante, sono la monocottura e il grès porcellanato. Analoghe da un punto di vista della mineralogia delle materie prime utilizzate, si differenziano per le modalità di produzione: la monocottura viene cotta a temperature inferiori e presenta minore densità e caratteristiche meccaniche (resistenza alla flessione, ecc.) inferiori a quelle del grès porcellanato che viene invece cotto a temperature superiori.

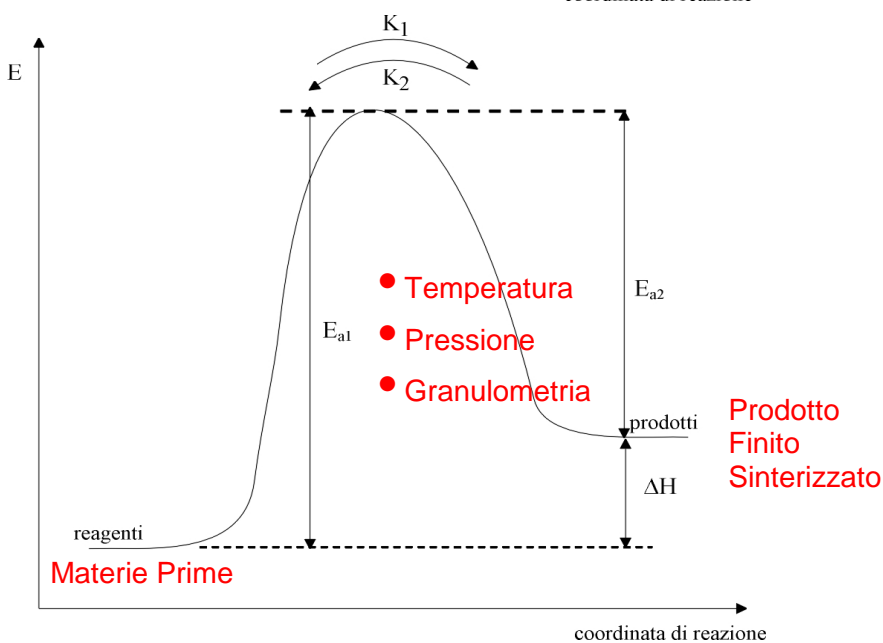
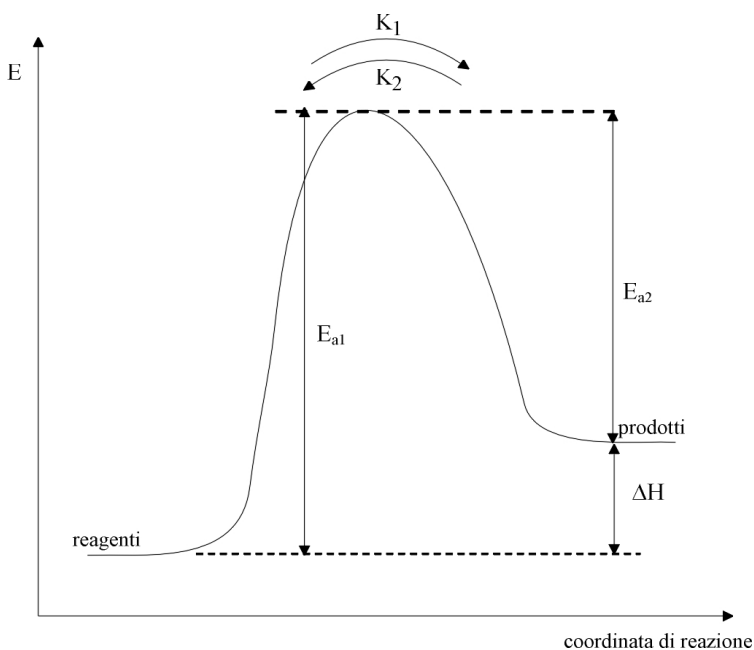
Le materie prime utilizzate sono: argille caolinico-illitiche, feldspati sodici e potassici e sabbie.



Diventa evidente un primo fattore intimamente collegato alle caratteristiche del prodotto finito: la temperatura. E focalizzeremo su di essa e quindi sul calore anche se potremmo parlare di energia in generale fornita con diverse modalità alle materie prime perché esse attraverso numerosi meccanismi di reazione possano dare luogo a quella miscela eterogenea di vetro e vari minerali che è la ceramica.

Esempio di cinetica di reazione

Mentre pressione e granulometria sono generalmente fissate dal processo produttivo scelto, la temperatura è la variabile che risulta essere più agilmente e variamente regolata.



Meccanismo di sinterizzazione

Quando si sottopone a riscaldamento un impasto costituito da argille, feldspati e sabbia avvengono numerose trasformazioni. Le prime coinvolgono le argille che tra i 500 e 650°C perdono l'acqua di costituzione e si trasformano in meta caolino e silice amorfa. A 950°C il meta caolino si condensa in una struttura a spinello con separazione di silice e a 1050 – 1100°C lo spinello si trasforma in mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) con perdita di silice come cristobalite.

Intorno a quest'ultima temperatura inizia a manifestarsi la presenza di una fase liquida dovuta alla fusione dei silicati alcalini, formati dagli ossidi dei minerali argillosi e dalla silice più fine, ma soprattutto alla fusione di miscele eutettiche tra i fondenti feldspatici e il quarzo fine. Questa fase liquida già poco viscosa, lo diventa sempre meno man mano che aumenta la temperatura.

A questo punto ha inizio il processo di sinterizzazione a fase liquida: la massa elimina la preesistente porosità fino alla quasi completa compattazione dissolvendo il meta caolino ancora disponibile e le frazioni di quarzo più fini mentre il quarzo più grossolano si riduce di dimensione.

100-200°C

Perdita di acqua zeolitica

450-650°C

Inizia la struttura dei minerali argillosi inizia a decomporsi (deossidrilazione)

La trasformazione della illite si protrae fino a 900 °C, temperatura alla quale si ha formazione di spinello e fase vetrosa;

La caolinite forma un composto intermedio, il metacaolino:

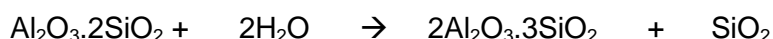


(Caolino)

(Metacaolino)

800-900°C:

evoluzione della metacaolinite a spinello che avviene verso i 925°C:



(Metacaolino)

(fase spinello)

(Amorfa)

1000-1100°C:

trasformazione dello spinello in mullite primaria e cristobalite:



(fase spinello)

(mullite)

(cristobalite)

Intorno ai 1000°C:

inizia a manifestarsi la presenza di una fase liquida dovuta alla fusione dei silicati alcalini, formati dagli ossidi dei minerali argillosi e dalla silice più fine, ma soprattutto alla fusione di miscele eutettiche tra i fondenti feldspatici e il quarzo fine

Leucite - quarzo a circa 990°C : presentano un eutettico costituito dal 58,2% di feldspato potassico ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e dal 41,8% di quarzo

Albite - quarzo a circa 1060°C: si ha la fusione della miscela eutettica costituita dal 68,3% di feldspato sodico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) e dal 31,7% di quarzo



Sinterizzazione in fase liquida



I requisiti necessari per una buona sinterizzazione di un impasto ceramico sono:

- Alla temperatura T di sinterizzazione deve essere presente una quantità di liquido sufficiente per quelle condizioni di sinterizzazione
- Il liquido deve essere in grado di bagnare il solido così uniformemente da rendere minimi i contatti tra i granuli
- Il solido deve essere parzialmente solubile nel liquido

L'analisi mineralogica effettuata sul prodotto finito dopo queste trasformazioni mostra chiaramente la presenza, immersa in una matrice vetrosa, della fase cristallina della mullite, della frazione di quarzo non dissolta e di piccole quantità di cristobalite.

Poiché la forza motrice della sinterizzazione è la formazione di fase liquida fluida e questa è legata alla presenza di metalli preferibilmente alcalini (Li, Na, K) o alcalino terrosi (Ca, Mg) senza i quali non si creerebbe o si creerebbe solo in condizioni estreme di tempo e temperatura, possiamo dire che gli alcali sono dei facilitatori che abbassano l'energia di attivazione della sinterizzazione.

Va comunque sottolineato che perché questo processo avvenga è necessario che l'energia termica sia somministrata per tutto il tempo necessario affinché queste trasformazioni procedano fino al conferimento delle caratteristiche desiderate all'impasto.

L'attuale tendenza a ridurre i tempi di cottura allo scopo di ridurre i costi energetici di questi impasti porta tuttavia a compromettere questo delicato equilibrio. E così già da alcuni anni si può rilevare dall'analisi in diffrazione di raggi X dei prodotti cotti l'elevata diminuzione del contenuto di mullite e la presenza di feldspati non reagiti. Anche la quantità di quarzo libero è in aumento poiché non ha il tempo di sciogliersi nella massa vetrosa e questo allontanamento dalla "regola d'arte" ha dato luogo a nuove difettologie rilevabili nelle fabbriche: diminuzione della densità del cotto, assorbimento d'acqua solo apparentemente basso a causa della sola vetrificazione della superficie (eccesso di temperatura per un tempo insufficiente), variazione nel tempo della geometria del prodotto finito, forte diminuzione della resistenza agli urti.

Ad aiutarci nel conciliare le accresciute esigenze di velocità di produzione con la realizzazione di un prodotto stabile, ecco emergere un altro aspetto che solo recentemente sta venendo esplorato con il giusto grado di approfondimento: la fase vetrosa, nel meccanismo che abbiamo appena citato deve formarsi dal nulla a partire dalla decomposizione delle argille e agevolata appunto dagli alcali. E se pure è vero che essa si forma in modo relativamente veloce dai 1050°C fino alla temperatura massima di cottura, intorno ai 1200°C, è altrettanto vero che se essa fosse già tutta presente nell'impasto ed intimamente miscelata alle altre materie prime, si potrebbe godere di numerosi vantaggi:

Effetto di una fase vetrosa già disponibile durante la cottura

- a temperatura e tempo costanti si ottiene un incremento del grado di sinterizzazione;
- a parità di grado di sinterizzazione si ha bisogno di minori quantità di energia termica o di grado di finezza delle materie prime.
- a parità di altre variabili, si può utilizzare meno feldspato e più sabbia.

In pratica, si potrebbe creare uno "spazio" disponibile di fusibilità colmabile a seconda delle esigenze, poiché si rende immediatamente disponibile un fondamentale intermedio di reazione pronto ad agire già intorno ai 1000°C.

La Sasil S.p.A. già da anni sta selezionando vetri nell'arco di quelli definibili "di riciclo" diversi per composizione chimica e quindi con caratteristiche diverse utilizzabili con diversi scopi in fase di formulazione dell'impasto.

Di seguito vogliamo mostrare un esempio dell'effetto di questi vetri in un impasto ceramico: in un impasto standard (Impasto Rif.), il 40% è costituito da un feldspato sodico turco ($[Na_2O]=10\%$). Questo tipo di minerale è largamente utilizzato nell'industria per la produzione di gres porcellanato. Nella prova che illustriamo è stato completamente sostituito da una miscela costituita dal 66% di sabbia feldspatica sarda (Flos 8) e dal 34% di vetro di riciclo Savel C che qui chiameremo ST-I (Impasto ST-I).

Analisi chimica di feldspato sodico turco, sabbia Flos 8 e vetro Savel C

	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	P.F.
Flos8	89,4	5,00	0,05	0,01	0,60	0,02	0,20	4,00	0,60
Savel C	72,0	2,40	0,35	0,07	9,70	2,00	12,2	1,00	0,15
ST-I	83,4	4,12	0,15	0,03	3,69	0,69	4,28	2,98	0,45
F.Turco	69,3	18,4	0,13	0,30	0,75	0,13	10,0	0,34	0,53



Formulazione impasti Rif. e con ST-I

	Impasto Rif.	Impasto ST-I
Argilla ucraina	25	25
Argilla tedesca	15	15
Feldspato turco	40	-
Sabbia feldspatica	20	20
ST-I	-	40

I due impasti sono stati macinati, pressati e cotti esattamente nello stesso modo. Ecco i risultati:

Caratterizzazione impasti con feldspato turco e ST-I

	Impasto Rif.	Impasto ST-I
Ritiro, %	6,78	6,80
Assorbimento d'acqua,	0,40	0,04
Coeff. Dil., $\% 10^6$	10,08	11,30
L*	71,52	70,98
a*	1,40	1,41
b*	14,84	15,13

Come si vede, a parità di altre variabili si ottiene una compattazione (diminuzione di assorbimento d'acqua) dieci volte superiore nonostante il ritiro e il colore siano rimasti decisamente allineati. Anche il coefficiente di dilatazione, pur aumentando leggermente a causa dell'incremento di sabbia, viene bilanciato dal basso coefficiente della fase vetrosa e si mantiene a livelli di considerevole compatibilità con l'impasto standard.