

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E
GEOLOGICHE UNIMORE**

- Area Geologica -

**corso di aggiornamento: Materie prime naturali e ambiente: ieri,
oggi e domani**

Venerdì 11 marzo

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, UNIMORE

**INTRODUZIONE ALLE MATERIE
PRIME NATURALI**

Gli impasti ceramici

La produzione di un manufatto ceramico richiede la presenza dei seguenti componenti:

ARGILLE e CAOLINI

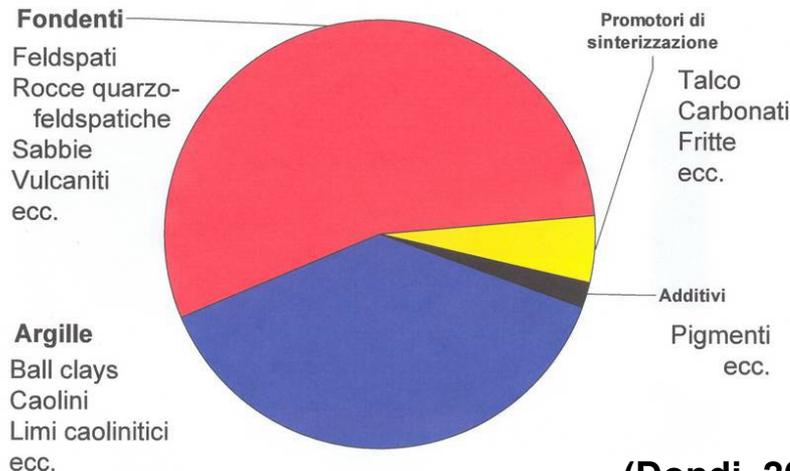
FELDSPATI

SABBIE

ADDITTIVI Carbonati, Pigmenti, Deflocculanti



Materie Prime Ceramiche



(Dondi, 2006)

Prodotti ceramici tradizionali

PIASTRELLE POROSE

PRODOTTO	<u>MAIOLICA</u>	<u>COTTOFORTE</u>	<u>TERRAGLIA</u>	<u>MONOPOROSA</u>
Caratteristiche	A	B	C	D
Porosità %	19 ÷ 24	10 ÷ 18	15 ÷ 20	12 ÷ 18
Resistenza meccanica del supporto Kg/cmq	90 ÷ 130	140 ÷ 180	100 ÷ 150	200 ÷ 300
Colore del supporto	rosa + giallo	rosa + rosso	<u>bianco</u>	rosso + bianco
Formati tipici	10x20-15x15 12x18-15x20	da 20 x 20 a 50 x 50	10x20-15x15 15x20-20x20	qualsunque formato
Impiego	rivestimento	pavimento	rivestimento	pavimento - rivestimento

T_{COTTURA} FORNI A TUNNEL ($t > 30$ h) \Rightarrow 980-1050°C

T_{COTTURA} FORNI A RULLI ($t \sim 1$ h) \Rightarrow 1080-1120°C

Classificazione

- Da rivestimento (smaltate)
- Da pavimento (smaltate e non smaltate)

Classificazione

CLASSIFICAZIONE PIASTRELLE CERAMICHE PRESSATE

GRUPPO DI APPARTENENZA	ASSORBIMENTO ACQUA (%)	TIPOLOGIA PRODOTTO
B III	> 10	MONOPOROSA O BICOTTURA RAPIDA
B II b	6 ÷ 10	MONOCOTTURA (SEMIGRÈS)
B II a	3 ÷ 6	MONOCOTTURA GREIFICATA
B I b	0,5 ÷ 3	MONOCOTTURA ANTIGELIVA
B I a	< 0,5	GRÈS PORCELLANATO

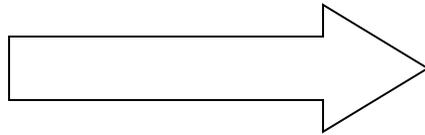
Definizione di smalto

- Materiale ottenuto da materie prime che in seguito a cottura formano una struttura eterogenea costituita da fase vetrosa e da fasi cristalline di natura diversa
- Lo smalto viene utilizzato come ricoprimento del supporto ceramico al fine di migliorarne l'estetica e le proprietà tecnologiche (ex. M.R.)
- Composizione variabile, ex:
 - **Fritta o vetroceramico (0-95%)**
 - **Materie prime (5-50%)**
 - **Pigmenti (0.1-40%)**
 - **Additivi per barbottina (0.1-10%)**

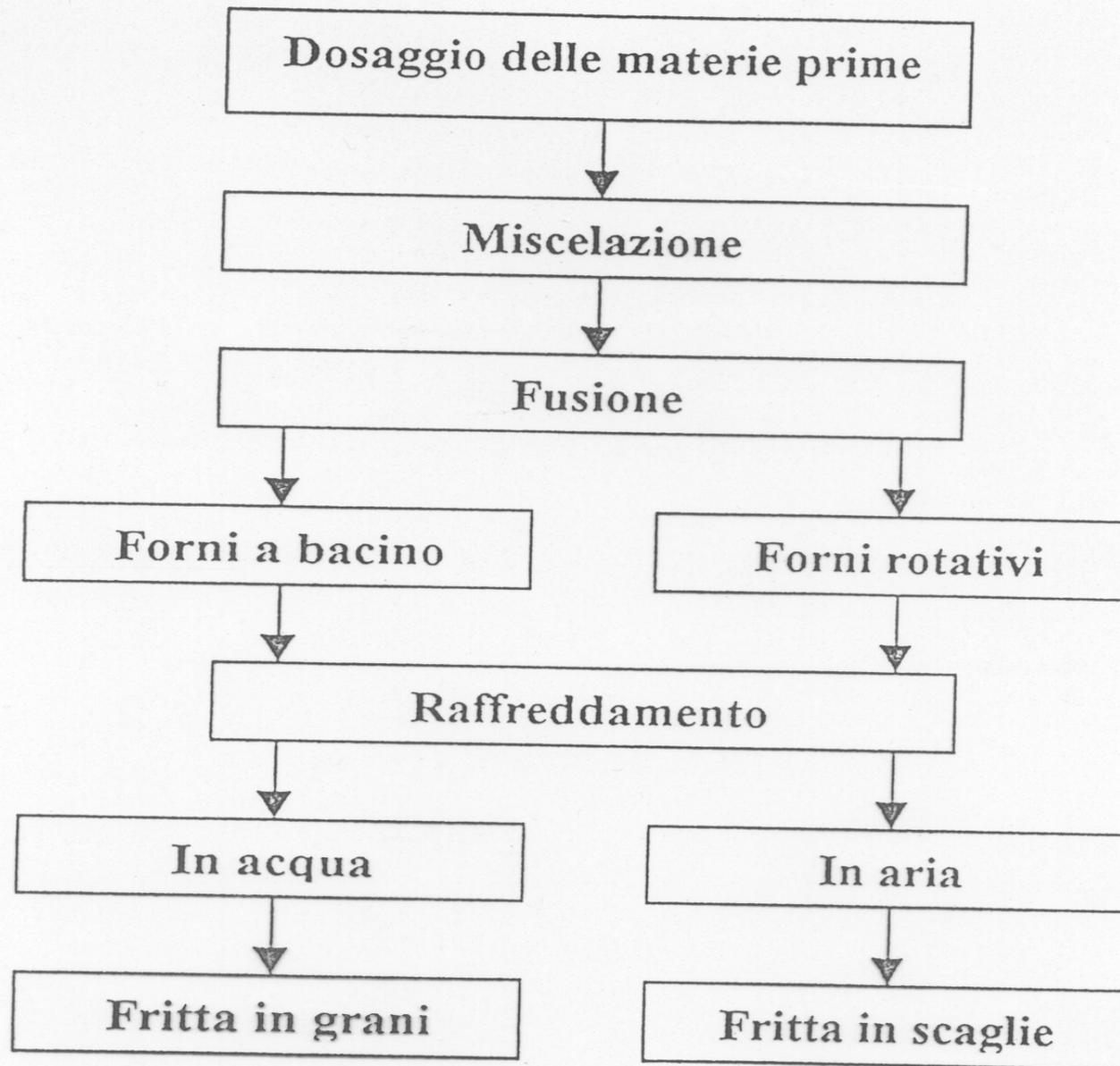
Definizione di fritta

Fritta: vetro semilavorato con un grado di omogeneità anche molto basso prodotte per fusione e *quenching* in acqua o aria

Materie prime per la produzione di fritte



Ossido	Materie prime
SiO ₂	Quarzo (SiO ₂). Quarziti. Sabbie quarzose feldspatiche, pegmatiti, feldspati. Caolino (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ .2H ₂ O).
B ₂ O ₃	Acido borico (H ₃ BO ₃). Borace decaidrato (Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O). Borace pentaidrato (Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O). Borace anidro (Na ₂ O.2B ₂ O ₃). Colemanite (2CaO.3 B ₂ O ₃ . 5H ₂ O).
P ₂ O ₅	Fosfato di calcio.
Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O	Feldspati: feldspato sodico o albite (Na ₂ O. Al ₂ O ₃ .6SiO ₂), feldspato potassico o ortoclasio (K ₂ O. Al ₂ O ₃ .6SiO ₂), nefelina (3(Na ₂ O-K ₂ O).4 Al ₂ O ₃ .9SiO ₂). Carbonati: soda (Na ₂ CO ₃), potassio carbonato (K ₂ CO ₃), litio carbonato (Li ₂ CO ₃). Petalite (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .8SiO ₂). Spodumene (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .4SiO ₂).
CaO, MgO, SrO, BaO	Carbonati: marmo (CaCO ₃), magnesite (MgCO ₃), dolomite (CaCO ₃ -MgCO ₃), ^{CALCITE} carbonato di stronzio (SrCO ₃), carbonato di bario (BaCO ₃). Feldspato calcico o anortite (2(CaO-Al ₂ O ₃).4SiO ₂). Wollastonite (CaO.SiO ₂). Talco (3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O). Spinello (MgO.Al ₂ O ₃).
PbO	Litargirio (PbO). Mfinio (Pb ₃ O ₄).
TiO ₂	Sabbia di rutilo (TiO ₂).
ZnO	Ossido di zinco (ZnO).
Al ₂ O ₃	Feldspati. Sabbie feldspatiche, pegmatiti. Caolino (Al ₂ O ₃ , SiO ₂ .2H ₂ O). Allumina calcinata e corindone (Al ₂ O ₃). Bauxite (Al ₂ O ₃ .2H ₂ O).
ZrO ₂	Zircone o silicato di zirconio (ZrO ₂ SiO ₂). Baddeleyite (ZrO ₂).



Schema di processo per la produzione di fritte

Vetroceramici

Da alcuni anni i vetroceramici, grazie alle loro interessanti proprietà fisico-meccaniche ed estetiche, vengono utilizzati direttamente come smalti per piastrelle da rivestimento o come componenti prevalenti per smalti.

Il termine vetroceramico indica taluni smalti cristallini eterogenei, ottenuti dalla devetrificazione controllata di prodotti vetrosi preformati. Il materiale è costituito da grani generalmente equidimensionali (generalmente di diametro medio inferiore ad $1\ \mu\text{m}$), privo di pori e vuoti. Esso viene modellato allo stato fuso, prima che si verifichi la formazione della fase cristallina (devetrificazione). La struttura dei materiali vetroceramici è quindi caratterizzata da microcristalli immersi in una matrice vetrosa e le loro caratteristiche dipendono principalmente dalle fasi cristalline finali che si separano e dalla composizione della matrice vetrosa residua.

Sulla definizione di vetroceramico giocano due fattori fondamentali: il rapporto frazione cristallina/frazione vetrosa e la dimensione media dei grani della fase cristallina. Tali fattori sono estremamente variabili e secondo alcuni autori vetroceramici sono da considerarsi comunque tutti quei materiali con rapporto frazione cristallina/frazione vetrosa superiore al 50% e dimensione media dei grani cristallini inferiore a $10\ \mu\text{m}$. I vetroceramici vengono quindi per definizione distinti dagli smalti s.s. che hanno generalmente rapporto frazione cristallina/frazione vetrosa inferiore a 40%, porosità interna variabile da 8-16%, contenenti fasi cristalline primarie (non precipitate dal vetro per riscaldamento successivo), dimensione media dei grani cristallini anche di molto superiore a $10\ \mu\text{m}$.

ENGOBBIO: definizione

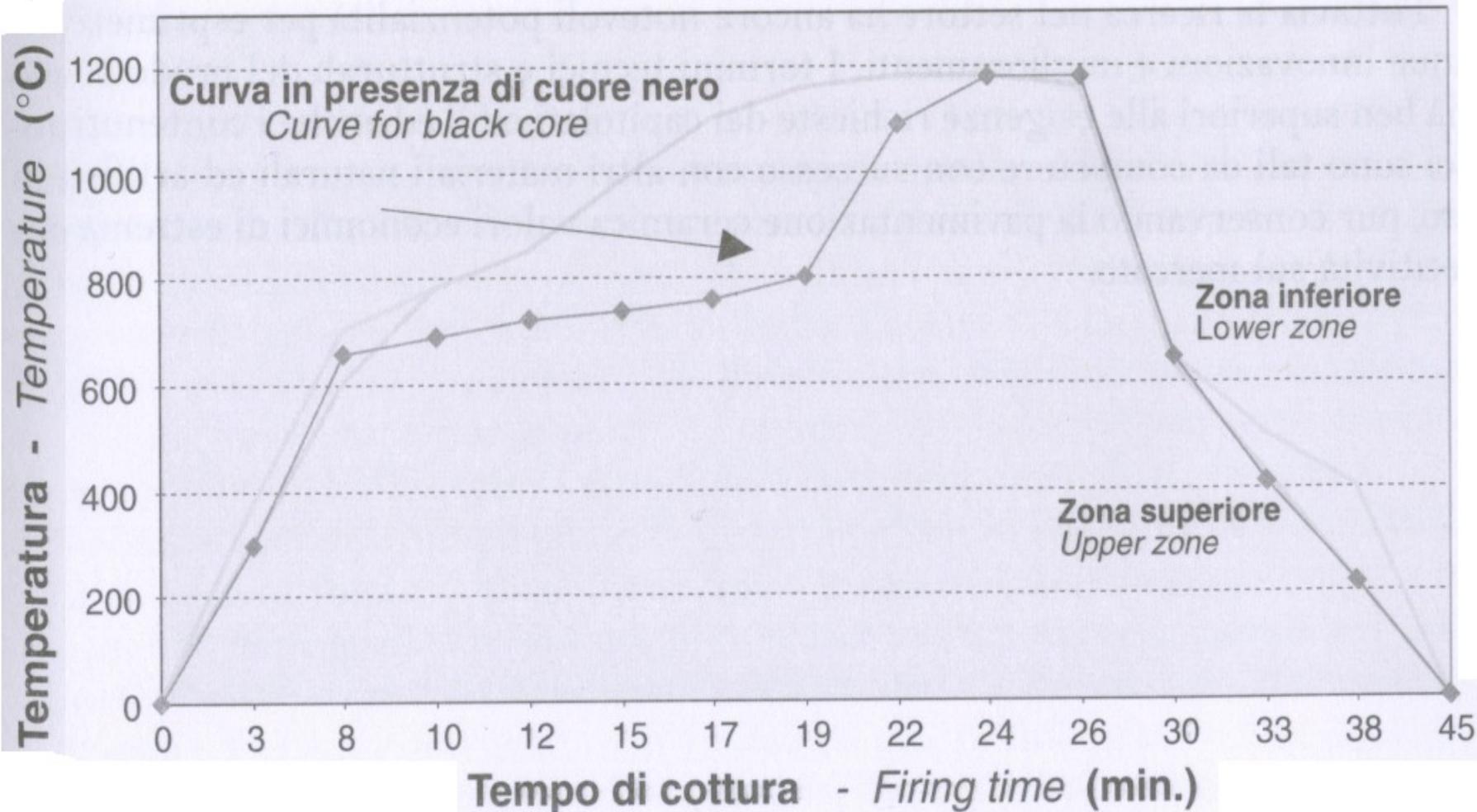
Tipo di smalto molto prossimo per composizione ad un impasto ceramico da applicare come strato intermedio fra il supporto ceramico e lo smalto al fine di:

- **Isolare l'impasto dalla smalto tamponando eventuali difetti causati da inquinanti presenti nel supporto**
- **Nascondere il colore del supporto**
- **Migliorare l'accordo dilatometrico fra supporto e smalto**

Si distinguono dagli smalti per:

- **Elevato contenuto di materiali plastici**
- **Elevato potere coprente**

Curva di cottura



II GRES PORCELLANATO

Materie prime	% in peso
Argille plastiche	12-18
Caolino	35-45
Feldspati	27-32
Quarzo	12-18

Composizione di un impasto da grès porcellanato



Le materie prime per l'industria ceramica nazionale

Valori relativi all'anno 2005, espressi in tonnellate

TIPOLOGIE	Argille	Feldspati	Sabbie	Caolini	TOTALE
PROVENIENZE					
Nazionale	800.000	1.850.000	1.350.000*	-	4.000.000
Ucraina	2.250.000	-	-	-	2.250.000
Turchia	-	2.420.000	-	-	2.420.000
Germania	1.000.000	-	-	-	1.000.000
Francia	200.000	80.000	-	30.000	310.000
Grecia	-	10.000	-	-	10.000
Bulgaria	-	-	-	50.000	50.000
Portogallo	30.000	-	-	-	30.000
Cekia	-	-	-	10.000	10.000
TOTALE	4.280.000	4.360.000	1.350.000	90.000	10.080.000

Fonte: CargoClay, 2006 - *stima

Grès porcellanato: definizione

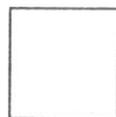
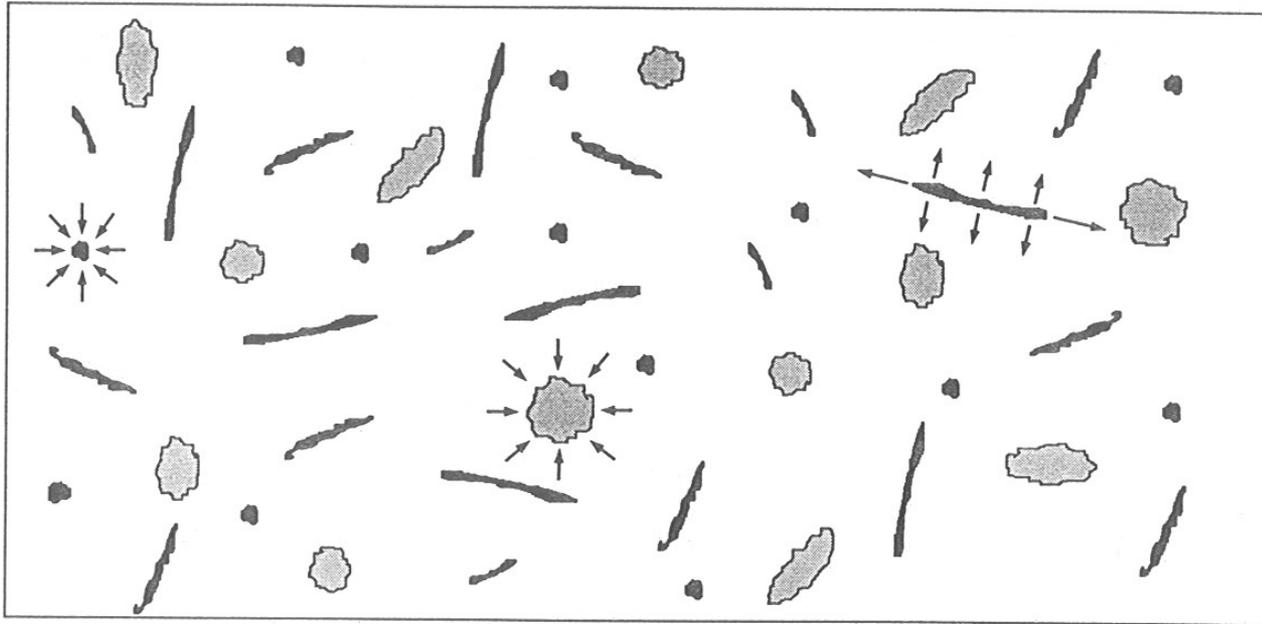
Con il termine “grès porcellanato” si indica un prodotto ceramico di alta qualità, la cui massa è estremamente compatta ed è costituita da una o più fasi cristalline immerse in una matrice vetrosa.

Le norme CEN EN 87 per i materiali ceramici inseriscono il grès porcellanato nel gruppo BI UNI EN 176, corrispondente a piastrelle *pressate a secco, non smaltate ed altamente vetrificate.*

Caratteristiche	Norma	Valore norme	Valore mercato
Assorbimento acqua	EN 99	$\leq 0,5 \%$	$< 0,2 \%$
Resistenza a flessione	EN 100	$\geq 27 \text{ N/mm}^2$	$> 50 \text{ N/mm}^2$
Resistenza all'abrasione	EN 102	$\leq 205 \text{ mm}^3$	$< 130 \text{ mm}^3$
Resistenza al gelo	EN 202	Senza difetti visibili	Senza difetti visibili
Coeff. di dilatazione termica	EN 103	$\leq 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$< 7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Resistenza all'attacco chimico	EN 106	No variazione visibile	No variazione visibile
Shock termico	EN 104	No alterazione	No alterazione
Durezza Mohs	EN 101	> 5	8 ~ 9
Resistenza alla macchia	EN 122	No variazione visibile	No variazione visibile

Microstruttura

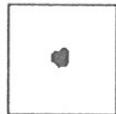
Evoluzione delle fasi durante il processo di consolidamento



= matrice vetrosa



= cristalli di mullite



= cristalli di albite



= cristalli di quarzo

I prodotti del nuovo millennio

- Grès porcellanato tecnico
- Grès porcellanato smaltato
- Grès porcellanato “sottile”
- Grès porcellanato a spessore ribassato

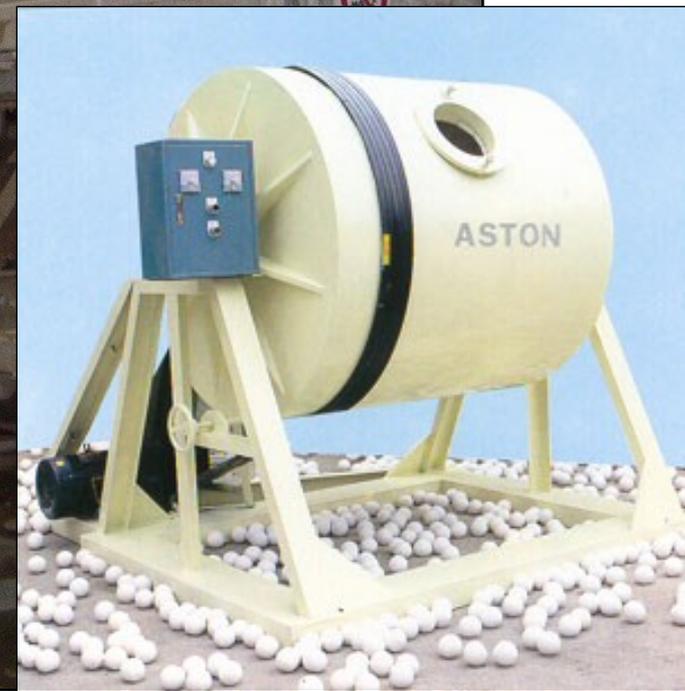
**IL PROCESSO
PRODUTTIVO DEL GRÈS
PORCELLANATO**



Il deposito delle materie prime

I silos per lo stoccaggio e la miscelazione a secco delle materie prime prima della macinazione





Il mulino per la macinazione ad umido delle materie prime



**L'atomizzatore per
l'essiccazione della
barbottina e
produzione di
atomizzato con
umidità di circa 5-6%**





La fase di pressatura dell'atomizzato per la formatura dei pezzi ceramici crudi



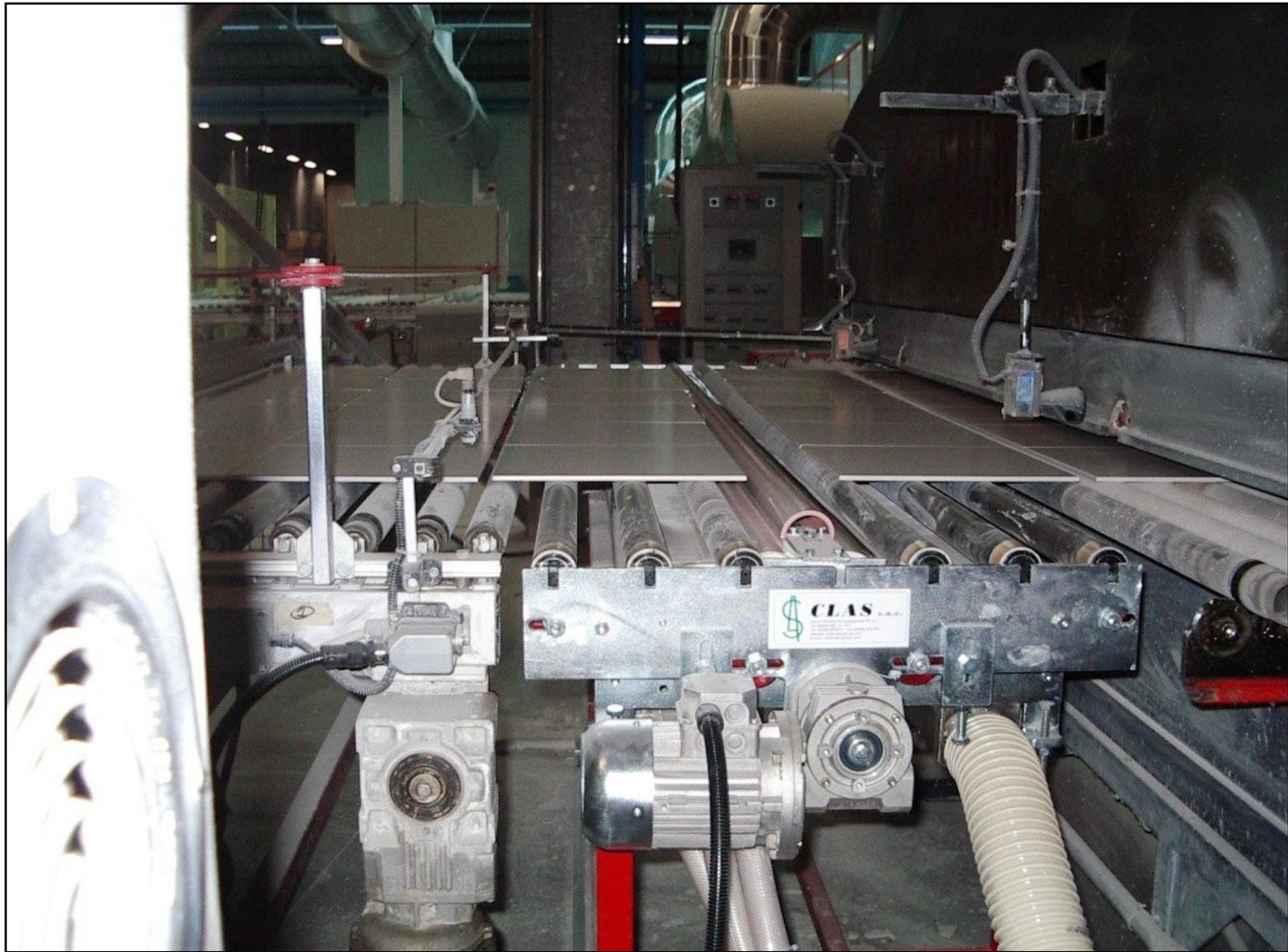
Uscita dei pezzi crudi pressati



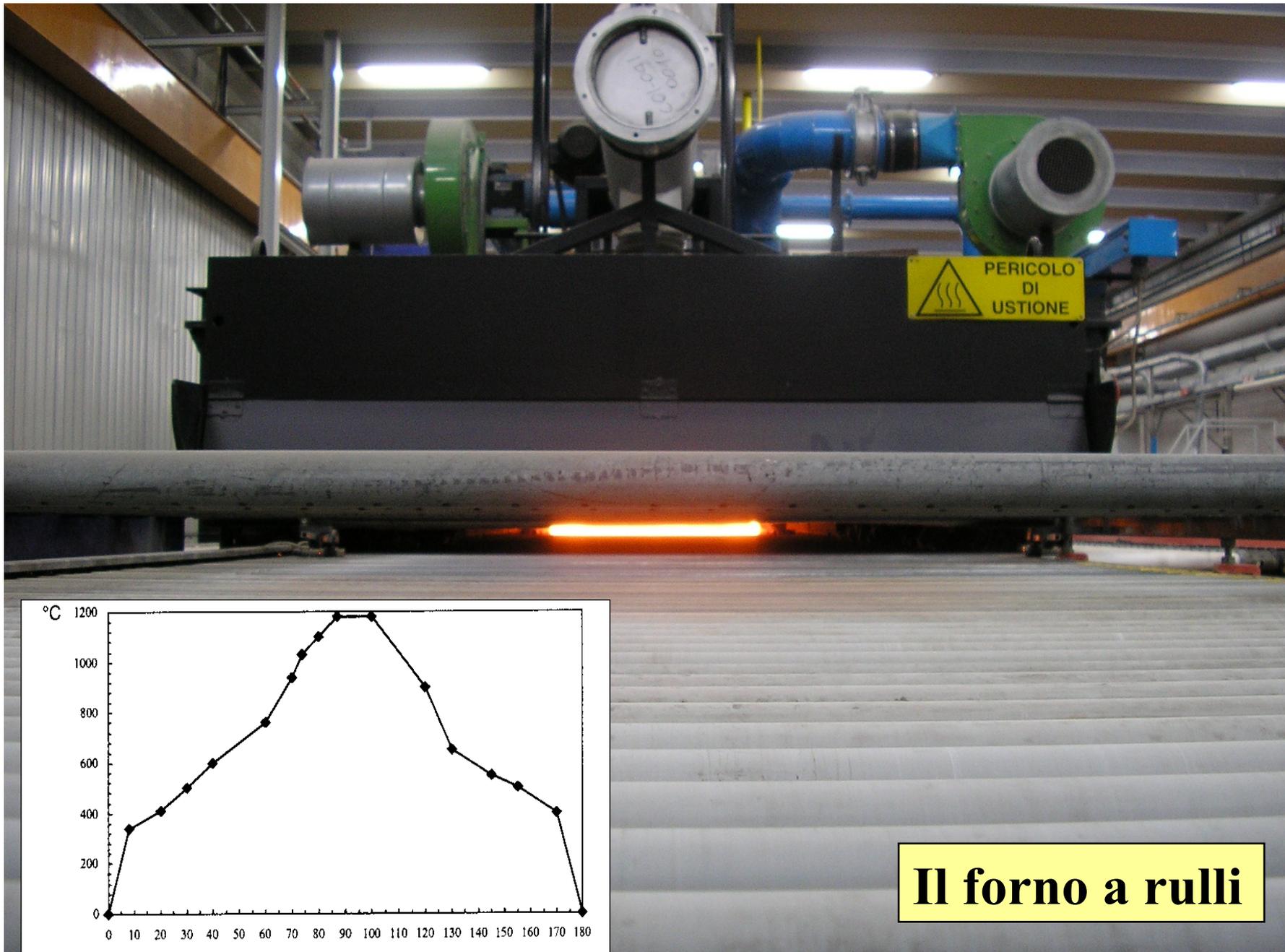
La linea di smaltatura: dalla campana alla ROTOCOLOR



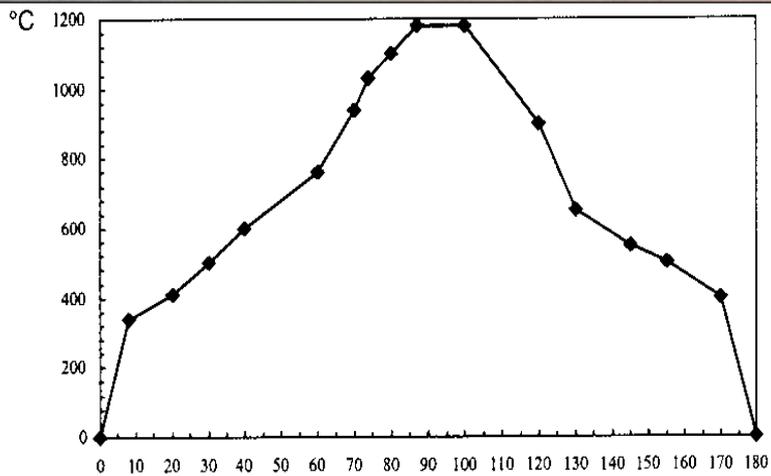
La linea di smaltatura: kerajet



Entrata dei pezzi crudi formati nel forno a rulli per la cottura in ciclo con $T_{\max} = 1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 40 min



Il forno a rulli



Curva di cottura per grandi formati.

minuti



Trasporto dei pezzi cotti verso la scelta