

Analisi termiche nel controllo delle materie prime

M. Paganelli, C. Venturelli: Expert System Solutions S.r.l. / Modena

Relazione presentata alla Giornata di Studio sul tema "Le materie prime per piastrelle, maggiore qualità o minore costo?" organizzata dalla Faenza Editrice, Sassuolo, Auditorium Confindustria Ceramica, 22 febbraio 2007.

Da oggi la funzione di Analisi Termica Differenziale può essere abbinata ad alcuni strumenti della linea MISURA prodotti dalla Expert System Solutions: il dilatometro ottico orizzontale ODLT, il flessimetro ottico Flex e il microscopio riscaldante HSML, in versione singola o combinata. La funzionalità più innovativa è la possibilità di eseguire l'analisi termica differenziale su provini ottenuti per pressatura, per colaggio, o direttamente per taglio da manufatti industriali, senza l'utilizzo di crogioli. La DTA è in grado di fornire informazioni preziose su trasformazioni difficilmente individuabili con altre tecniche analitiche.

1 - INTRODUZIONE

Lo studio del comportamento dei materiali ceramici tradizionali presenta a volte difficoltà impreviste, a cau-

sa del grande numero di materie prime naturali o sintetiche che possono essere impiegate nei processi di lavorazione.

I materiali ceramici tradizionali sono sempre ottenuti a partire da materie prime naturali appartenenti a quattro grandi famiglie: silicati, al-lumo-silicati, carbonati e ossidi. Il numero di varietà mineralogiche ascrivibili a queste famiglie è grandissimo e, se si considera che la maggioranza delle rocce naturali è costituita da miscele di minerali, ci si trova di fronte un numero pressoché illimitato di possibili varianti di composizione mineralogica.

Si può dire con sicurezza che non esistono due formulazioni di impasto assolutamente identiche, ma questa affermazione implica che ogni formula di impasto richiede uno studio specifico, presentando problematiche del tutto originali.

L'analisi termica differenziale (DTA) consente di studiare le trasformazioni reversibili o irreversibili accompagnate da scambi di calore che avvengono nei materiali sottoposti a un trattamento termico.

Durante l'analisi, tali scambi di calore sono identificati grazie a due termocopie, che misurano la differenza di temperatura tra il campione sotto esame e un materiale inerte di riferimento (Caolino calcinato o Allumina).

Le reazioni che avvengono con assorbimento di calore (ad esempio: deassorbimento, perdita di acqua di cristallizzazione, perdita di ossidrili di cristallizzazione o "deossidrilazione", decomposizione di carbona-

ti e solfati, fusione) sono dette endotermiche e sono caratterizzate da picchi negativi nella curva.

Le reazioni accompagnate da sviluppo di calore (come ossidazioni e ricristallizzazioni) sono dette esotermiche e caratterizzate da picchi positivi.

In campo ceramico, l'analisi termica differenziale è in grado di fornire informazioni preziose su impasti e singole materie prime, consentendo ad esempio di:

- identificare la presenza di idrossidi nelle argille;
- studiare lo sviluppo delle fasi cristalline di neoformazione negli impasti porosi ricchi di elementi alcalino-terrosi;
- analizzare l'intensità e la forma dei picchi della Caolinite, indicativi della sua purezza e del suo indice di cristallinità;
- discriminare tra Caolinite e Halloysite, aventi composizione chimica sul cotto praticamente identica;
- effettuare un controllo di qualità sui vari minerali commercialmente definiti come Talco, che tuttavia possono presentare grandi differenze;
- studiare i sistemi vetroceramici, identificandone le temperature di transizione vetrosa, cristallizzazione e fusione.

Da oggi la funzione di Analisi Termica Differenziale può essere abbinata ad alcuni strumenti della linea MISURA prodotti dalla Expert System Solutions: si tratta del dilatometro ottico orizzontale ODLT, del flessime-

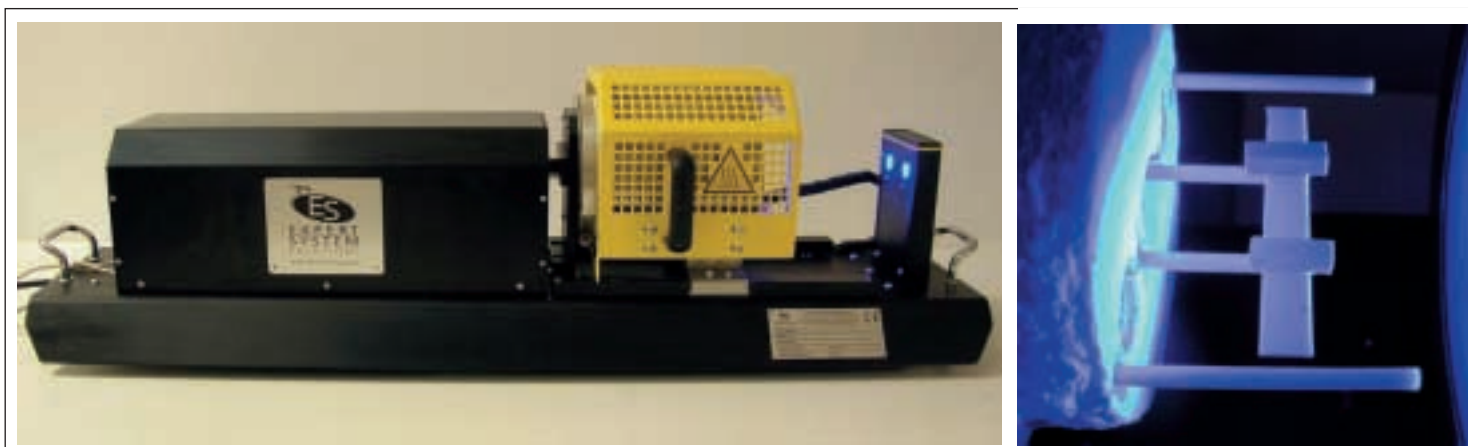


Fig. 1 - a) Dilatometro ottico orizzontale con funzione di analisi termica differenziale: Misura ODLT-DTA; b) Posizionamento del provino e dello standard di caolino calcinato all'interno del forno.

tro ottico Flex, del microscopio riscaldante HSML in versione singola o combinata (ODLT+Flex, ODLT+HSML, Flex+HSML).

Le temperature massime raggiungibili sono 1200, 1400 o 1600°C, la velocità di riscaldamento massima è di 30°C al minuto.

Una delle funzionalità più interessanti ed innovative di questo strumento è la possibilità di eseguire l'analisi termica differenziale su provini ottenuti per pressatura, per colaggio, o direttamente per taglio da manufatti industriali, senza l'utilizzo di crogioli. Le analisi di dilatazione, sinterizzazione, piropasticità e DTA possono essere eseguite su provini preparati esattamente allo stesso modo e sottoposti allo stesso trattamento termico. Le curve così ottenute sono così perfettamente confrontabili sia su base tempo che su base temperatura.

2 - GLI IDROSSIDI NELLE ARGILLE

La maggior parte delle rocce argillose si è formata in seguito ad alterazioni idrotermali di rocce feldspatiche in ambiente marino o lacustre. E' quindi plausibile che queste rocce possano contenere anche minerali fortemente idratati, come gli idrossidi di Ferro, i solfati idrati di Ferro, gli idrossidi di Alluminio.

L'identificazione di questi minerali è quanto mai problematica, in quanto possono essere presenti allo stato di gel. Un caso classico è costituito da argille cuocenti rosso, con elevato tenore di ferro: nella diffrazione a raggi X non vi è alcuna traccia di mine-

MINERALI DI FERRO				
Nome	Formula	Densità g/l	Perdita di peso %	Ritiro rif. a Fe ₂ O ₃ %
Hematite	Fe ₂ O ₃	5.26		
Melanterite	FeSO ₄ * 7H ₂ O	1.9	71.3	53.0
Coquimbite	Fe ₂ (SO ₄) ₃ * 9H ₂ O	2.1	56.8	44.3
Stato amorfo	Fe ₂ O ₃ * 5H ₂ O	2.4	33.4	32.4
Gohelite	FeO(OH)	3.3	10.1	17.5
Siderite	FeCO ₃	3.8	31.1	21.1
MINERALI DI ALLUMINIO				
Nome	Formula	Densità	Perdita di peso %	Ritiro riferito a Al ₂ O ₃ %
Corindone	Al ₂ O ₃	3.97		
Hidrargillite	Al ₂ O ₃ * 3(H ₂ O)	2.38	34.6	26.7
Gibbsite	Al(OH) ₃	2.4	34.6	26.6
Bohemite	AlO(OH)	3.01	15.0	13.5

Tab. I

rali di Ferro, ma dopo cottura si manifesta chiaramente la presenza di Ematite.

I ceramisti hanno imparato a proprie spese a diffidare dei minerali troppo idratati, in quanto possono provocare crepe e fessurazioni durante l'essiccamento o il preriscaldamento.

La Tabella I presenta una piccola raccolta di dati su minerali fortemente idratati di ferro e alluminio e ne calcola il ritiro presunto, ipotizzando che i minerali di Ferro si trasformino completamente in Ematite, mentre quelli di Alluminio si trasformino in Corindone.

Questa semplificazione può essere eccessiva, ma in ogni caso il calcolo del ritiro che avviene durante questa

trasformazione ci fornisce preziose informazioni pratiche. Come si evince dalla tabella, alcuni minerali possono raggiungere un ritiro di oltre il 50 % e questo giustifica il comportamento estremamente pericoloso che questi materiali manifestano negli impasti (vedi Tabella I).

La Gibbsite (Idrossido di Alluminio, formula Al(OH)₃) può essere presente come minerale accessorio nei giacimenti di Caolino. Può essere miscelata alle argille caoliniche per aumentare il tenore di Allumina, provocando effetti devastanti sul processo tecnologico. La Gibbsite è caratterizzata da un forte assorbimento di calore accompagnato da una contrazione, intorno a 300°C.

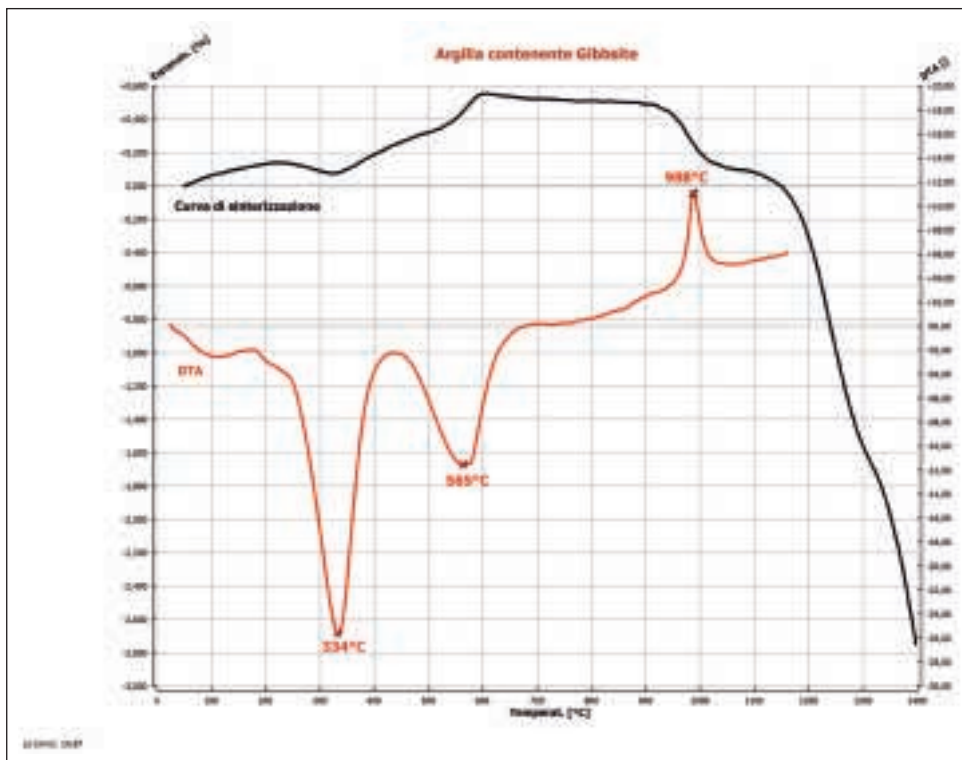


Fig. 2 - Curva di sinterizzazione e DTA di un'argilla contenente Gibbsite.

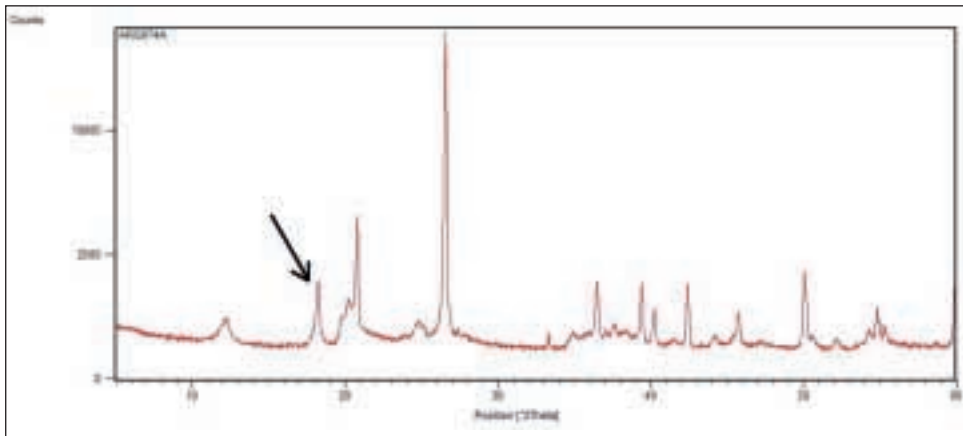


Fig. 3 - Diffratogramma dell'argilla contenente Gibbsite.

La Fig. 2 mostra la curva di analisi termica differenziale (in rosso) di una argilla contenente idrossido di Alluminio sotto forma di Gibbsite, sovrapposta alla sua curva dilatometrica (in nero).

La presenza di Gibbsite può essere messa in evidenza anche dal ritiro che si manifesta tra 250 e 330°C nella curva dilatometrica ottenuta col dilatometro ottico senza contatto e dalla diffrazione a raggi X. Nel diffratogramma (Fig. 3) è stata identificata la presenza di quarzo, caolinite e gibbsite, il cui picco principale si trova a $2\theta = 18,2^\circ$.

3 - STUDIO DEI PICCHI DELLA CAOLINITE NEL CONFRONTO TRA DIVERSE ARGILLE CAOLINITICHE

L'analisi termica differenziale effettuata a 30°C/min fino a 1400°C su un caolino puro è rappresentata in rosso in Fig. 4, mentre la curva dilatometrica è rappresentata in nero.

È possibile identificare chiaramente tre picchi:

- il picco endotermico relativo alla deossidrilazione della Caolinite a 638°C,
- il picco esotermico relativo alla cristallizzazione topotattica della

fase intermedia tipo spinello della Caolinite a 997°C,

- il debole picco esotermico in corrispondenza della cristallizzazione di Mullite a 1263°C.

Confrontando le curve di sinterizzazione e DTA, si nota che, in corrispondenza del picco endotermico a 638°C, si manifesta un ritiro dovuto alla perdita degli ossidrili. Anche in corrispondenza del picco esotermico a 997°C, nella curva dilatometrica si osserva un ritiro.

Combinando i risultati ottenuti da DTA e dilatometria è possibile studiare diverse proprietà dell'impasto ceramico durante il processo di cottura.

La DTA infatti non fornisce alcuna informazione durante la sinterizzazione: oltre i 1000°C, proprio quando il Caolino subisce una fortissima fase sinterizzazione associata ad un elevato ritiro, la curva diventa perfettamente piatta (a parte il picco di formazione della Mullite).

I processi di sinterizzazione, infatti, avvengono con scambi termici ridottissimi.

La sinterizzazione non consuma calore, ma ne produce, anche se in piccolissima quantità, proprio perché è un processo che porta alla riduzione della superficie delle particelle. Lo strumento ideale per studiare i processi di sinterizzazione è il dilatometro ottico.

Le argille caolinitiche possono avere proprietà molto diverse in funzione del loro livello di disordine strutturale. A parità di composizione chimica, la struttura cristallina può essere più o meno ordinata. L'intensità dei picchi nella DTA non rappresenta una informazione quantitativa, ma può essere considerata come una impronta digitale, utile per differenziare le varie argille.

In Fig. 5 è mostrato il confronto tra i picchi esotermici di quattro diverse argille caolinitiche.

4 - HALLOYSITE

Caolinite e Halloysite hanno identica composizione chimica sul cotto. Solamente il valore della perdita al fuoco, nel caso dell'halloysite, è più alto: questo è dovuto alla presenza di molecole d'acqua tra gli strati.

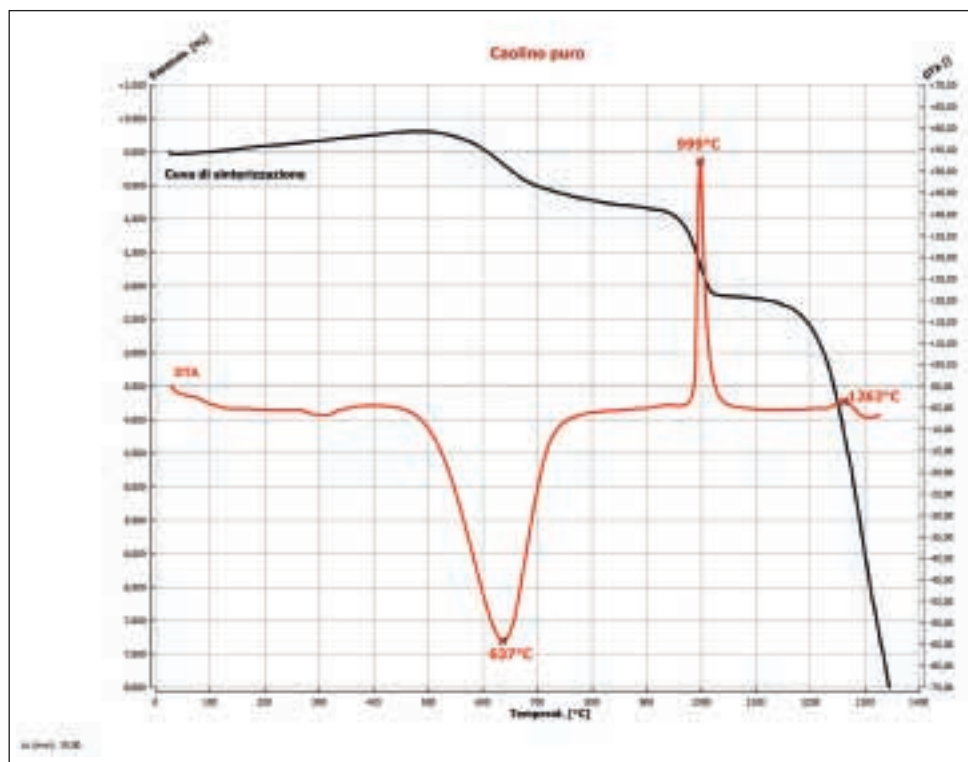


Fig. 4 - Curva dilatometrica e DTA di un caolino puro.

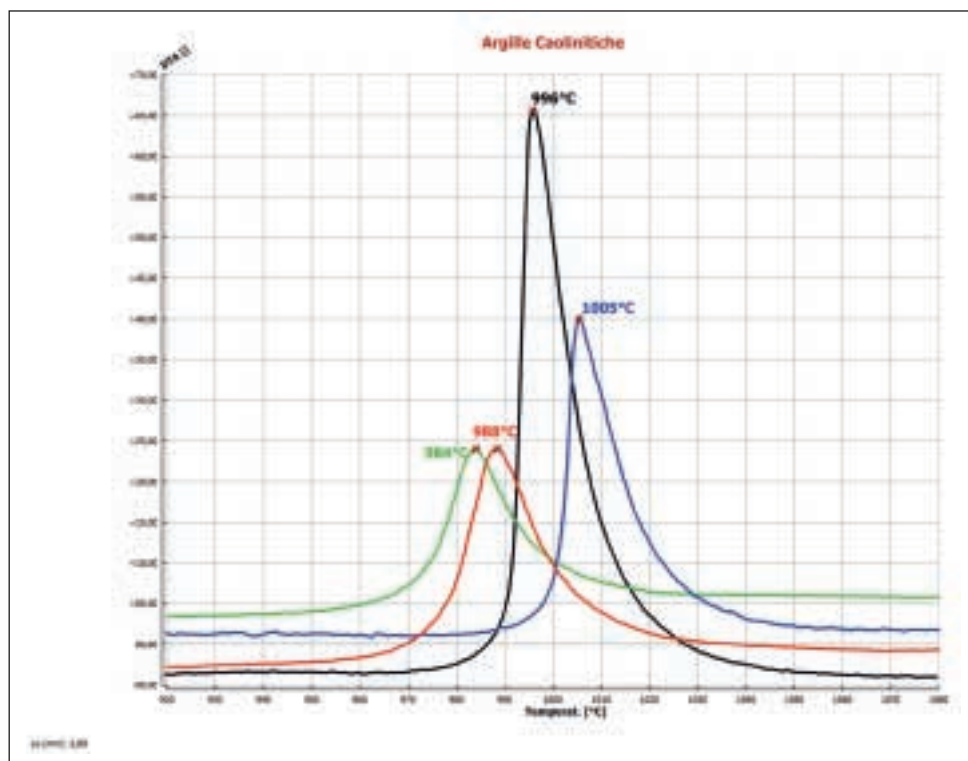


Fig. 5 - Confronto tra i picchi esotermici di quattro diverse argille caoliniche.

La differenza tra Caolinite e Halloysite diventa molto rilevante se il riscaldamento è rapido: la perdita d'acqua interstrato dell'Halloysite in un intervallo di temperatura in cui la resistenza è ancora molto bassa e la

fragilità alta, può portare alla crescita di fratture. L'uso di una Caolinite contenente Halloysite (come quella studiata in Fig. 6) aumenta la probabilità di sviluppare crepe.

La presenza di Halloysite è chiaramente identificata dal picco endotermico a 166°C, che indica la perdita delle molecole d'acqua tra gli strati.

Questa trasformazione provoca anche una piccola contrazione nella curva dilatometrica.

5 - LO SVILUPPO DI FASI CRISTALLINE DI NEOFORMAZIONE NEGLI IMPASTI POROSI

Gli impasti tradizionali porosi sono tutti a base di minerali di Calcio e Magnesio, che reagiscono con i minerali argillosi creando nuove fasi cristalline stabili insieme a Silicio e Alluminio. Il consolidamento del materiale avviene proprio grazie a queste reazioni allo stato solido. I residui di Calcio e Magnesio e i residui delle strutture cristalline delle argille che non hanno reagito sono molto sensibili alla idratazione. Il difetto più pericoloso degli impasti porosi da bicottura è la tendenza ad aumentare di volume in seguito all'assorbimento di umidità.

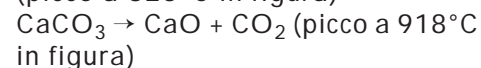
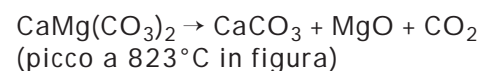
Un impasto poroso con una insufficiente formazione di fasi cristalline può presentare gravi problemi di cavillo tardivo provocato dalla espansione dovuta alla re-idratazione della grandissima superficie interna del corpo ceramico poroso.

Per questo motivo è fondamentale garantire la massima crescita delle fasi cristalline di neoformazione.

La Fig. 7 mostra le differenze di comportamento che si possono manifestare nello stesso impasto poroso a base di argilla illitica, in seguito ad alcune variazioni sui carbonati:

La curva nera rappresenta la DTA di un impasto contenente Calcite e Dolomite.

Il primo picco endotermico a 589°C indica la deossidrilazione dell'Illite. I successivi picchi endotermici a 823 e 918°C rappresentano la decomposizione della Dolomite, che avviene in due fasi secondo le reazioni:



Infine, il picco esotermico a 977°C

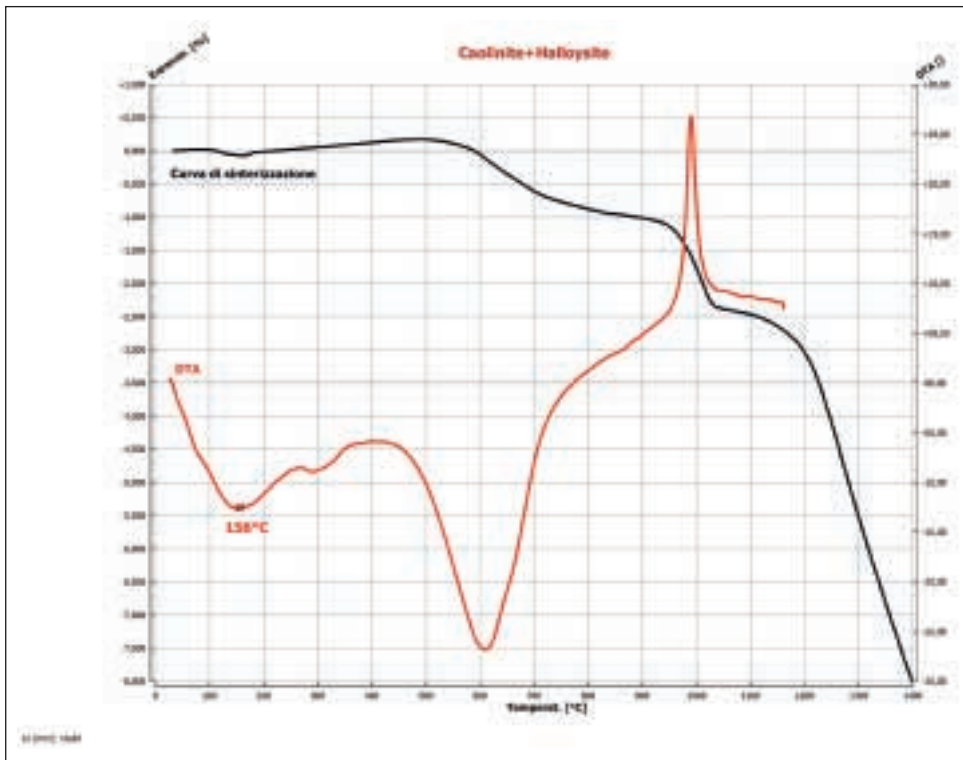


Fig. 6 - Curva dilatometrica e DTA di una Caolinite contenente Halloysite.

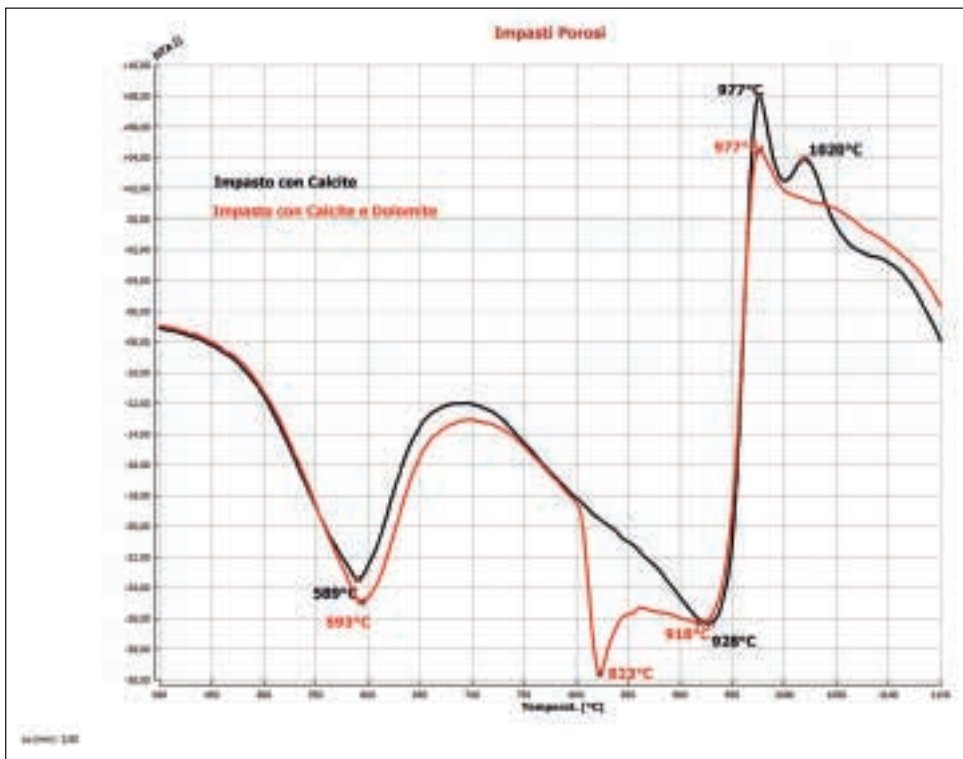


Fig. 7 - Confronto tra le DTA di due impasti porosi a base di argilla illitica, contenenti quantità diverse di carbonati.

identifica la cristallizzazione di una o più fasi cristalline di neoformazione, molto probabilmente Anortite e/o Diopside.

In rosso è rappresentata la DTA di un impasto contenente Calcite, ma sen-

za Dolomite: anche in questo caso prima dei 600°C si osserva la deossidrilazione dell'illite. Il picco endotermico a 928°C identifica la decomposizione della Calcite. I picchi esotermici a 977 e 1020°C indicano

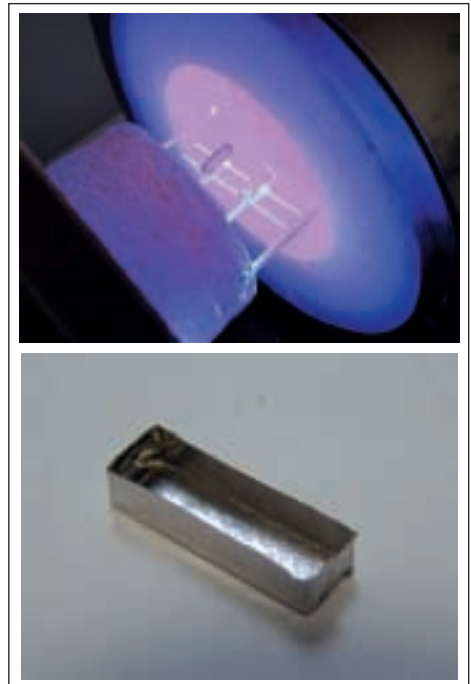


Fig. 8 - Posizionamento del provino di materiale vetroceramico e campione di riferimento di allumina in polvere (a sinistra) e particolare del crogiolo (a destra).

una doppia cristallizzazione.

6 - STUDIO DEI SISTEMI VETROCE- RAMICI

La transizione tra struttura vetrosa e struttura cristallina avviene senza variazioni di peso o di composizione chimica. La temperatura di cristallizzazione può essere identificata solamente con la diffrazione a raggi X a camera calda, oppure con la DTA. La DTA è in grado di identificare le temperature di:

- 1) Transizione vetrosa (T_g);
- 2) Cristallizzazione;
- 3) Fusione.

Nel caso di campioni in polvere o di materiali che sviluppano fasi liquide (come i vetri e i vetroceramici), è preferibile usare un crogiolo di Platino. In Fig. 8 è rappresentato il posizionamento di un provino di materiale vetroceramico all'interno del forno, con l'utilizzo di un crogiolo di Platino.

In Fig. 9 sono state sovrapposte la curva di sinterizzazione e la DTA di un materiale vetroceramico di tipo CMAS (CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂). La transizione vetrosa non è identificabile nella curva di sinterizzazione, ma soltanto nella DTA a 711°C. Il pic-

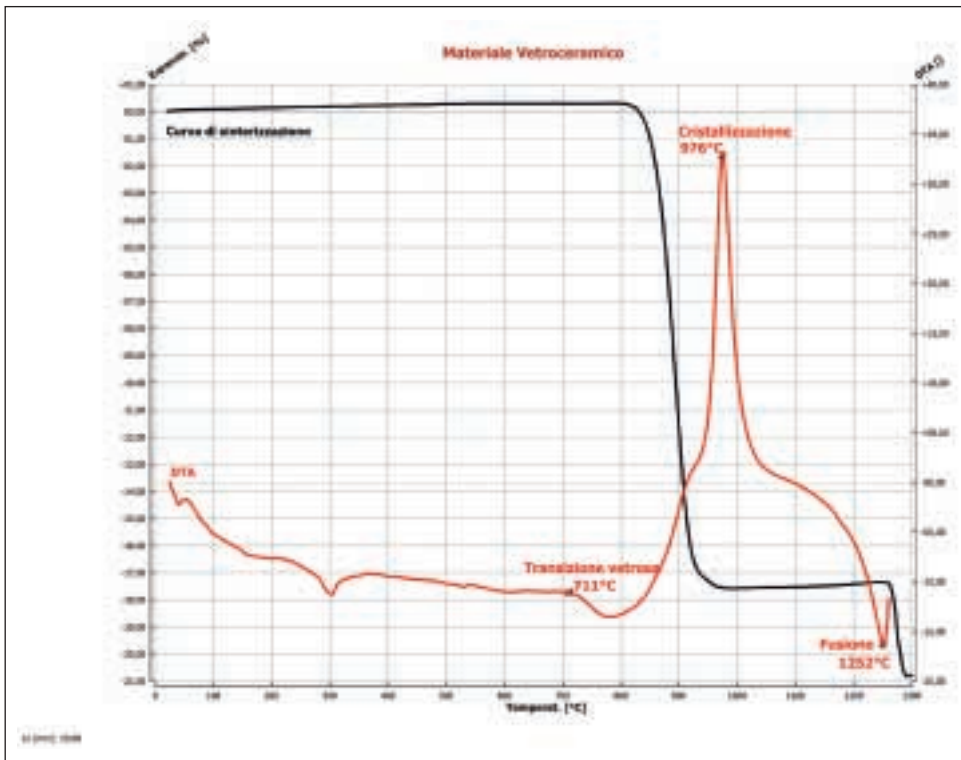


Fig. 9 - Curva di sinterizzazione e DTA di un materiale vetroceramico.

co esotermico di cristallizzazione si trova in corrispondenza dell'inizio del plateau nella curva di sinterizzazione (il campione non subisce variazioni dimensionali tra 950 e 1250°C); il picco endotermico di fusione, invece, cade in corrispondenza del ritiro che si manifesta nel campione a temperatura maggiore di 1250°C.

La temperatura di cristallizzazione di un vetro non è costante, ma varia in funzione della velocità di raffreddamento. Lo studio della cinetica di devetrificazione può essere eseguito misurando le temperature di cristallizzazione in riscaldamento e in raffreddamento con gradiente di temperatura costante.

Tra queste due temperature, la differenza può essere rilevante, come mostrato in Fig. 10.

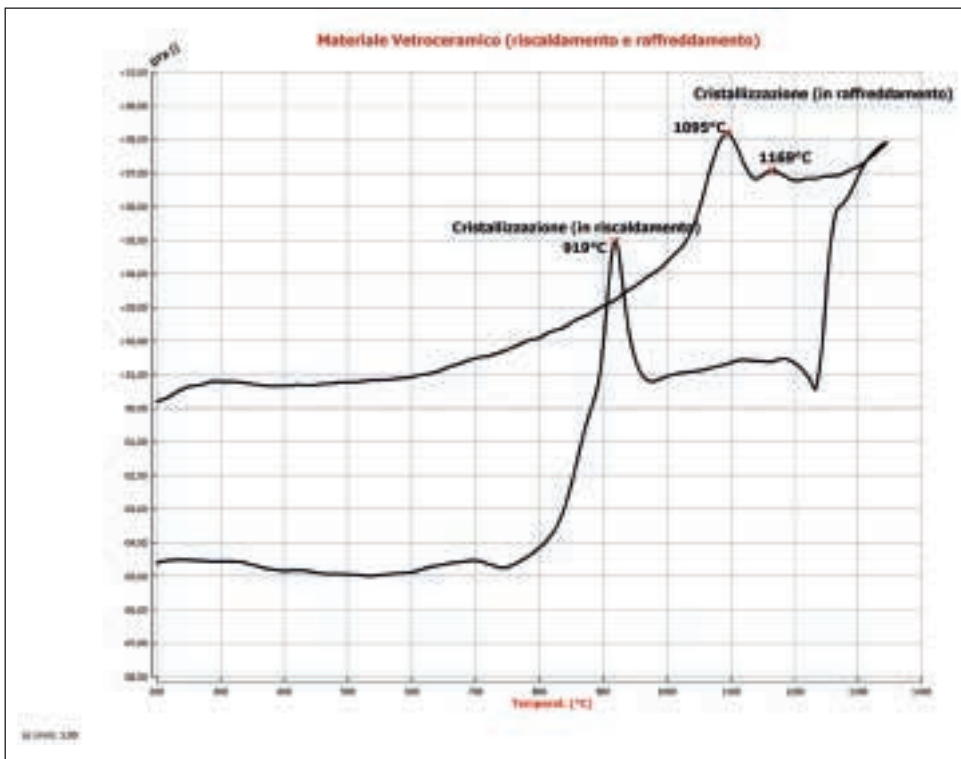


Fig. 10 - DTA di un materiale vetroceramica in riscaldamento e raffreddamento.

Ringraziamenti

Si ringrazia la Dott.ssa Paola Miselli per la diffrazione sul campione di argilla contenente Gibbsite.