

Spodumene nel gres porcellanato

C. Collina: Bal-Co/Sassuolo

Relazione presentata alla Giornata di Studio sul tema "Materie prime, tecniche di analisi e sistemi di macinazione per gli impasti in gres porcellanato" organizzata dal Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Sassuolo 10 febbraio 2000.

Lo spodumene è un minerale di Litio, prodotto in Australia dalla società Sons of Gwalia LTD, e largamente utilizzato nell'industria del vetro e della ceramica (piastrelle, stoviglie e sanitari). Il presente studio illustra i vantaggi di ordine tecnico-produttivi che si possono ottenere nella produzione di gres porcellanato, grazie ad una introduzione di spodumene in limitate percentuali negli impasti atomizzati, colorati e non.

Principalmente in ragione di un cambiamento di fase mineralogica che si realizza nello spodumene intorno ai 1080°C, l'introduzione di questo minerale in un impasto da gres porcellanato produce una riduzione del ritiro in cottura, accompagnata inoltre da una migliore greificazione (riduzione della porosità e sviluppo di fase vetrosa).

È possibile pertanto ridurre le temperature massime di esercizio dei forni a rulli, oppure in alternativa accorciare il ciclo di cottura, ottenendo in aggiunta diversi altri benefici: la già ricordata diminuzione del ritiro, il generale allargamento dei "palier" di cottura, un percettibile miglioramento della "luminosità" dei colori.

Lo spodumene migliora quindi l'accordo tra diversi tipi di impasto o diversi colori presenti in uno stesso prodotto, particolarmente nel caso di grandi formati con venature o doppio caricamento e migliora la piropasticità dell'impasto.

1 - INTRODUZIONE

Dal 1999 la Bal-Co è il rivenditore esclusivo per l'Italia dello Spodumene prodotto in Australia dalla società mineraria Sons of Gwalia LTD.

Lo spodumene è un minerale di Litio che viene da lungo tempo importato in Europa da parte della Otavi Minen (Germania), principalmente per l'impiego nell'industria vetraria, la quale ne consuma 20.000 ton/anno.

Anche nella ceramica l'uso dei minerali di Litio è comunque già da tempo ben conosciuto, almeno per quanto riguarda l'utilizzo tradizionale; a dispetto della sua elevata refrattarietà, lo spodumene si comporta come energico fondente negli smalti per piastrelle.

Per quanto riguarda l'utilizzo nel campo del gres porcellanato, invece, sebbene questo minerale sia già conosciuto e in certi casi largamente impiegato da parte di alcuni produttori, è probabilmente utile un riepilogo delle conoscenze fin qui in nostro possesso, con l'intento di chiarire alcune caratteristiche tecniche del minerale e di superare alcuni pregiudizi su di esso.

Grazie principalmente al prezioso patrimonio di informazioni forniteci da alcuni Clienti, che sono servite come guida ed indirizzo per gli studi sperimentali eseguiti nel nostro laboratorio, riteniamo di poter dare forse un piccolo contributo alla soluzione di alcuni problemi di produzione largamente diffusi.

C. Collina, Bal-Co, Sassuolo.



2 - IL MINERALE

Lo Spodumene è un silico-aluminato di Litio, appartenente alla famiglia dei Pirosseni, minerali presenti in generale nelle rocce ignee effusive od intrusive, anche di genesi pegmatitica.

La formula chimica è $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ed il contenuto di ossido di Litio è pari a circa l'8% nel minerale puro.

Il minerale industriale "concentrato", ottenuto dalla

Gwalia mediante flottazione, presenta un contenuto di Litio dell'ordine del 7,6%, mentre i prodotti "Glass Grade" ed "Universal Grade" presentano rispettivamente un 5,0% ed un 6,1% di Li_2O .

Il minerale di cava ha infine un contenuto in Li_2O dell'ordine del 4%.

Una caratteristica importante dello spodumene è quella di presentarsi in natura sotto una fase mineralogica (fase alta), caratterizzata da densità pari a $3,2 \text{ g/cm}^3$; ad una temperatura di circa 1082°C avviene una trasformazione irreversibile nella fase beta, con un vistoso aumento di volume (30%) ed una corrispondente diminuzione della densità ($2,4 \text{ g/cm}^3$).

È inoltre una caratteristica del litio in tutti i suoi minerali quella di essere il più piccolo ed il più mobile degli ioni alcalini, e di costituire perciò, come si è detto, un energico fondente.

Rispetto al sodio od al potassio, il litio è inoltre portatore di:

- bassa espansione termica, bassa piroplasticità, bassa viscosità dei vetri;
- elevata conduttività elettrica, resistenza allo shock termico ed all'attacco chimico.

3 - PARTE SPERIMENTALE

Lo studio condotto in Bal-Co è stato mirato principalmente alla verifica di alcune più conosciute ed apprezzate caratteristiche dello spodumene, quale quella di contenere il ritiro in cottura negli impasti da piastrelle (ma anche in quelli da sanitario), ottenendo inoltre una serie di vantaggi, sempre nella fase di cottura: la diminuzione della temperatura massima (od in alternativa la diminuzione del tempo di permanenza), un notevole allargamento del "palier" di greificazione, con conseguente miglioramento delle rese produttive in termini di planarità, macchiabilità, scarto al forno, e scarto di levigatura.

3.1 - Metodologia dello studio sperimentale

Si è scelto di operare in due modi diversi:

- sulla sola componente "fondente" di un impasto qualsiasi (un feldspato in granella 0/10 mm), adoperando in questo caso spodumene in granella (UGS);
- su cinque diversi impasti atomizzati, forniti in varie occasioni da diversi produttori di impasti o di piastrelle; quest'ultima scelta era dovuta all'intenzione di porsi per quanto possibile in condizioni realistiche sotto gli aspetti della composizione degli impasti, della macinazione, ecc. Si è scelto in questo secondo caso di introdurre lo spodumene sotto forma di prodotto industriale, macinato a secco (100% inf. a 70 micron), aggiungendolo agli impasti e macinando nuovamente ad umido in giara di porcellana per 3 minuti.

Anche i coloranti impiegati nelle prove, (Silicato di Zirconio e Gres di Thiviers), sono stati introdotti secondo le stesse modalità.

Lo studio sull'interazione con il feldspato sodico è stato realizzato mediante un microscopio riscaldante, gentilmente

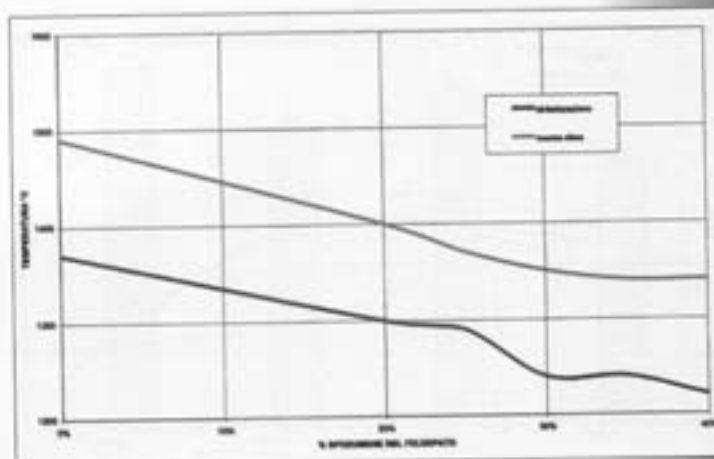


Fig. 1 - Spodumene in un feldspato sodico (temperatura di sinterizzazione e di mezza sfera).

messo a disposizione da un Cliente, ed equipaggiato con apposito software del 1994.

Le barbotine ottenute dagli impasti atomizzati sono state invece trattate come di consueto, mediante essiccamento in stufa, successiva umidificazione al 6% e pressatura a 450 bar in "piastrelle" di forma circolare.

Le cotture degli impasti sono state realizzate in muffola rapida, con un tempo di permanenza alle massime temperature pari a 6 minuti; per ciascun impasto le caratteristiche ceramiche sono state rilevate secondo le consuete modalità operative, dopo la cottura a quattro diverse temperature.

3.2 - Discussione dei risultati

3.2.1 - AZIONE FONDENTE SU UN FELDSPATO

È stato per prima cosa verificato l'effetto dello spodumene, (introdotta come granella 0/5 mm del tipo UGS), in interazione con un feldspato sodico di ottima qualità, a sua volta in granella 0/10 mm.

Le percentuali di impiego dello UGS erano progressivamente crescenti da 0 a 40%.

La macinazione è stata effettuata in giara ad umido per 45 min., ed il comportamento delle polveri è stato analizzato tramite il microscopio riscaldante.

Il risultato a nostro avviso più interessante è mostrato nella Fig. 1, sotto forma di abbassamento progressivo delle temperature di "sinterizzazione" e di "mezza sfera", identificate dall'analisi strumentale; si può osservare, anche se in modo dubitativo, l'apparente formazione di un eutettico relativo alla composizione spodumene 35%-feldspato 65% cioè per un rapporto $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 1/3$.

3.2.2. - IMPASTI ATOMIZZATI BASE

La Fig. 2 mostra il ritiro rilevato per cottura a 1215°C su quattro diversi impasti atomizzati base, comparato con quello ottenuto aggiungendo a ciascuno di essi il 2% di spodumene.

È evidente la riduzione del ritiro ottenuta, in maggiore o minore misura, in tutti e quattro i casi.

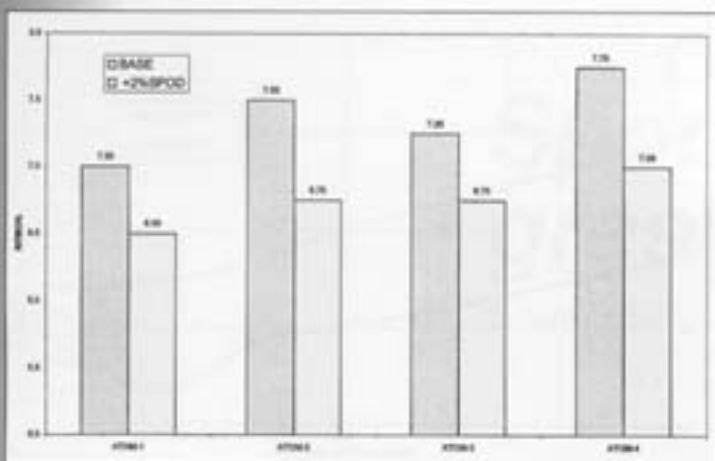


Fig. 2 - Spodumene aggiunto ad impasti base atomizzati (riduzione del ritiro in cottura a 1215°-6').

Le Figg. 3a, 3b e 3c mostrano poi le curve di greificazione complete dei quattro impasti precedentemente osservati, relativamente all'intervallo di temperature compreso fra 1185°C e 1230°C, ed il relativo confronto con l'aggiunta dello spodumene, sempre al 2%. Le curve a tratto grosso si riferiscono agli impasti base, le curve a tratto fine a quelli addizionati.

Si nota, nello svilupparsi del ritiro, l'anticipazione verso temperature più basse, caratteristica propria degli impasti addizionati con spodumene, oltre alla già osservata diminuzione del valore massimo del ritiro stesso.

Un caso, in particolare, è degno di nota: l'impasto ATOM-4, che è risultato caratterizzato di per sé da un elevato contenuto di MgO, probabilmente per la presenza di dolomite, e che è dotato quindi di una curva di cottura particolarmente "difficile".

Si può osservare come l'aggiunta di spodumene riesca a regolarizzare completamente la curva di cottura, allargando enormemente il campo di stabilità dimensionale.

L'appiattimento delle curve di greificazione, con sensibile allargamento del "palier" di stabilità (zona di cottura), è peraltro osservabile in tutti i casi presi in esame.

È infine interessante verificare come impasti dal comportamento assai diverso (per esempio ATOM-1 ed ATOM-4),

Fig. 3a - Effetto dello spodumene su alcuni impasti base reali (ritiro in cottura a gradienti).

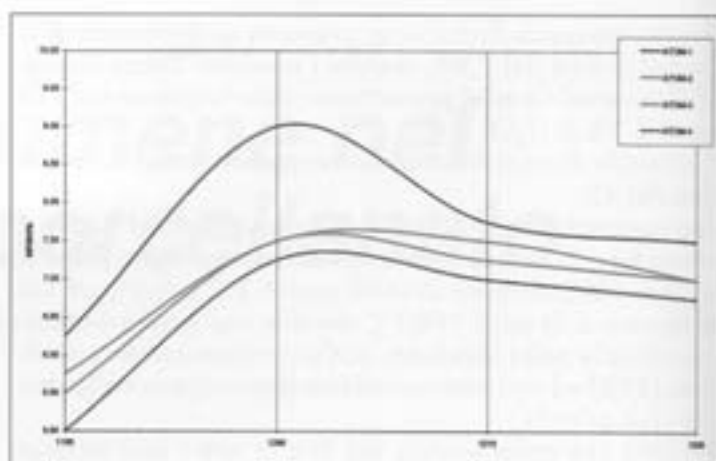
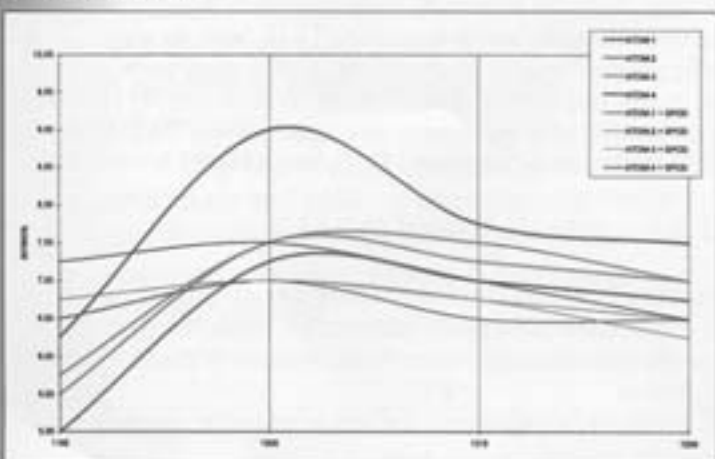


Fig. 3b - Effetto dello spodumene su alcuni impasti base reali (ritiro in cottura degli impasti base).

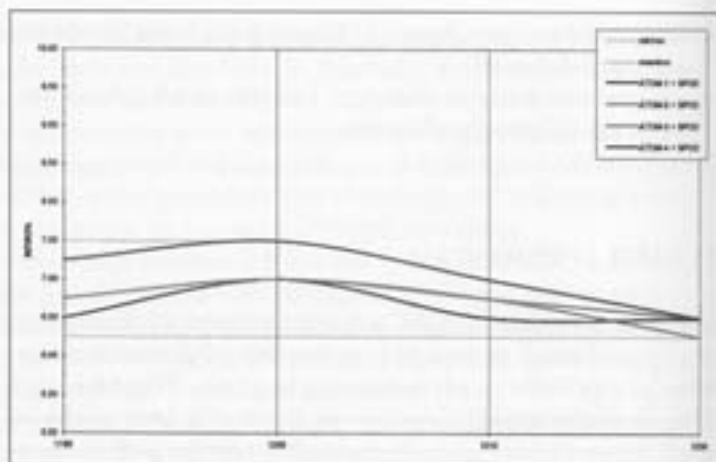


Fig. 3c - Effetto dello spodumene su alcuni impasti base reali (ritiro in cottura degli impasti addizionati).

divengono invece assai simili con l'aggiunta di Spodumene, e potrebbero diventare addirittura identici con un opportuno dosaggio del prodotto nell'uno e nell'altro.

In effetti (Fig. 3c) nell'intervallo, molto esteso, di temperature interessate (da 1185 a 1230°C) il "campo" dei valori del ritiro è enormemente più stretto di quello degli stessi impasti senza Spodumene; il differenziale di ritiro è 1,25% contro un 4% degli impasti senza spodumene (Fig. 3b).

Generalizzando i risultati fin qui esposti, si può affermare che l'impiego dello spodumene in impasti anche molti diversi, favorisca il loro "matrimonio" in una stessa piastrella, soprattutto nel caso di "venature" realizzate mediante composizioni base o colori diversi, e perciò stesso fortemente anisotropa, a tutto vantaggio delle rese di produzione in termini di planarità e di scarto di levigatura, particolarmente nei grossi formati.

Con lo spodumene si evita infatti l'insorgere di quelle tensioni che, a causa delle differenze di ritiro tra i diversi colori, causano molto spesso la deformazione o la rottura della piastrella nelle fasi di lavorazione che seguono la cottura (scelta-levigatura).

Anche nel caso di piastrelle realizzate in doppio carica-

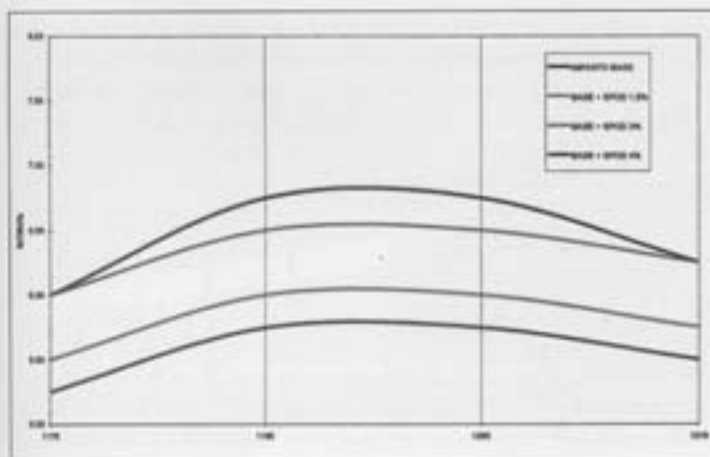


Fig. 3d - Spodumene nell'impasto base (Spodumene grado vetro, dosaggio crescente).

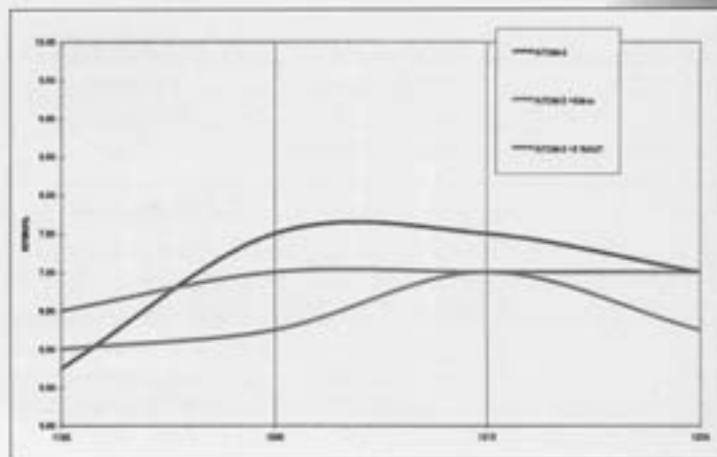


Fig. 5 - Spodumene nei colori (ritiro in cottura a gradienti).

mento, spesso utilizzando per lo strato inferiore polveri o "cocci" crudi, che vengono in generale nuovamente macinati e risultano perciò estremamente fusibili, può essere utile aggiungere spodumene nello strato superiore (il "bello") che in genere risulta maggiormente refrattario, al fine di aumentarne la "fusibilità".

Nella Fig. 3d, invece, si può osservare l'effetto di un dosaggio crescente di spodumene (1-3-4%) in un quinto impasto; si rileva la progressiva diminuzione del ritiro ed un aumento della stabilità dimensionale, verificata tramite cottura a gradienti.

La Fig. 4 mostra infine l'influenza dello spodumene sull'assorbimento d'acqua da parte dei diversi provini, secondo le stesse modalità di cottura già osservate a proposito del ritiro, ma in scala semilogaritmica. Si può osservare:

- 1) L'andamento più precoce, ma anche più graduale della greificazione;
- 2) Una riduzione generalizzata dell'assorbimento in zona di cottura (1200-1215°C);
- 3) Una ulteriore e sensibile riduzione della porosità in zona di "espansione", a tutto vantaggio della sicurezza "antimacchia".

Fig. 4 - Effetto dello spodumene sulla porosità (cottura a gradienti).

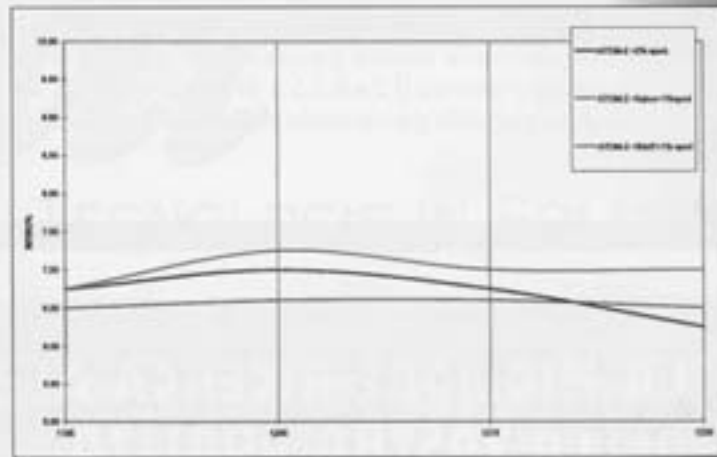
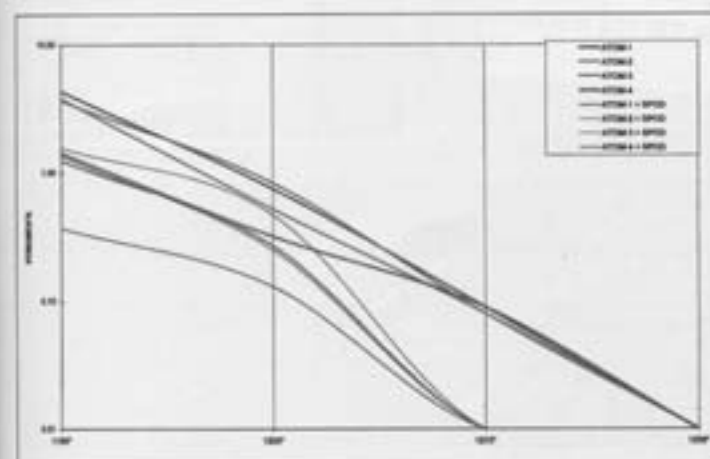


Fig. 6 - Spodumene nei colori (ritiro in cottura a gradienti).

3.2.3 - IMPASTI COLORATI

La fase successiva è stato lo studio ulteriore di uno fra i cinque impasti già esaminati fin qui, al fine di evidenziare i benefici dell'introduzione di spodumene anche in alcuni colori molto usati.

A tal fine, l'impasto siglato ATOM-2 è stato dapprima colorato con l'aggiunta di un 5% di Silicato di Zirconio, prima, e successivamente con la stessa quantità di Gres di Thiviers (rosso); nelle Figg. 5 e 6 viene proposto il confronto tra gli impasti così colorati, ed i corrispondenti, realizzati con l'ulteriore aggiunta dell'1% spodumene.

È ancora una volta evidente come le curve di cottura della base, del bianco e del rosso diventino molto simili con l'impiego dello spodumene.

3.2.4 - DEFORMAZIONE PIROPLASTICA

È questo un parametro scarsamente conosciuto o studiato (a nostro avviso ingiustamente) nel campo della produzione di piastrelle, ma è invece molto importante nel campo dei sanitari e della stoviglieria.

Si tratta in pratica di stabilire quanto può influire l'aggiunta di spodumene sulla deformazione plastica del manufatto (piastrella compresa); tale deformazione si sviluppa durante la fase di cottura, e può essere responsabile di danni notevoli alla qualità del prodotto finito ("storto"). La deformazione viene usualmente misurata dal British Ceram Research su di un provino cilindrico di 6 mm di diametro, che viene cotto alla sua specifica temperatura di sinterizzazione (precedentemente determinata) essendo stato appoggiato per le estremità su due supporti refrattari. Il centro di questi provini cilindrici "cede" e si abbassa durante la cottura a causa della deformazione piroplastica; l'indice relativo può essere calcolato mediante la seguente formula:

$$\text{Indice Piroplastico} = \frac{\text{freccia di deformazione (cm)} \times \text{diametro}^2 \times \text{lunghezza}^4}{\dots}$$

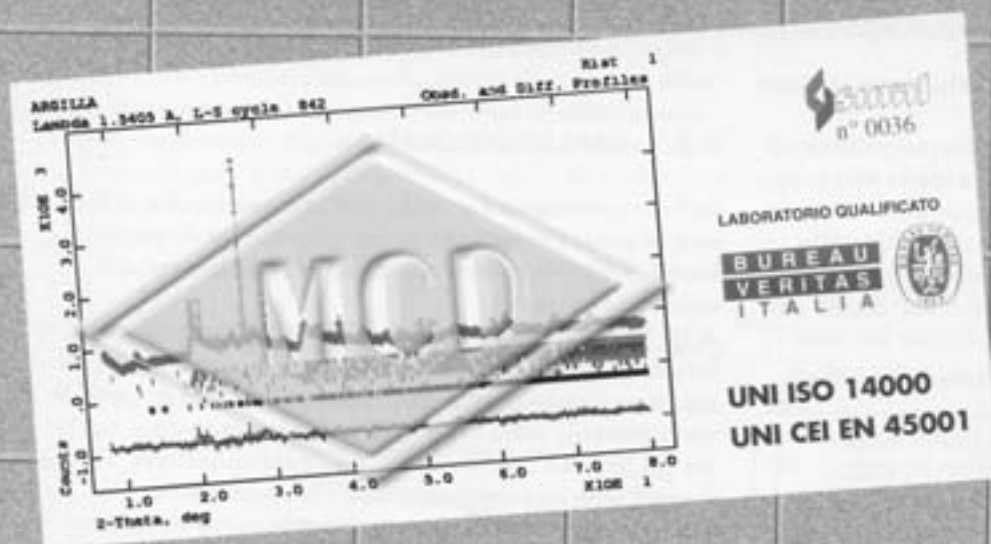
I valori mostrati nel grafico relativo, sono ricavati da uno studio del British Ceram Research su un impasto da sanitario, a composizione sodico-potassica, al quale è stato aggiunto rispettivamente il 3 ed il 5% di spodumene, in sostituzione di una uguale percentuale della sola componente sodica.

È evidente la riduzione dell'indice piroplastico ottenuta nella prova; la corrispondente riduzione delle deformazioni, ottenibile nella produzione industriale, ad esempio di stoviglie, ma anche nelle piastrelle, è stata valutata nell'ordine del 15% a tutto vantaggio della facilità di cottura e delle rese di produzione.

4 - CONCLUSIONI

Riteniamo che gli esempi mostrati fin qui illustrino a sufficienza l'assunto iniziale: lo spodumene è un forte fondente, che però, rispetto al feldspato sodico, conferisce notevoli vantaggi in termini di stabilità delle curve di cottura, permettendo inoltre di abbassare le temperature o di accorciare il ciclo di cottura industriale, senza per questo dover effettuare altre modifiche agli impasti, ed ottenendo inoltre migliori rese produttive, specialmente nei grandi formati, nei doppi caricamenti, nei venati. La qualità dei vari stipi di minerale prodotti dalla Gwalia ed importati in Italia, è assolutamente certa e costante e può costituire uno stabile punto di partenza per studi o sviluppi di ricerca nei settori avanzati delle diverse produzioni: piastrelle, sanitario, o vetroceramico.

LA MIGLIORE RICERCA AL SERVIZIO DELLA VOSTRA QUALITÀ



MODENA
CENTRO
PROVE



Sezione Ceramica - Certificazione di piastrelle ISO 13006
Analisi su materie prime con la nuova tecnica RIETVELD
Supporto tecnico qualificato

Sezione Ambiente - Prelevi ambientali inquinamento indoor
Controllo sui fumi
Determinazione amianto e silice libera

Sezione Metallurgia - Caratterizzazione materiali



MODENA CENTRO PROVE
Sede legale e laboratori: 41100 Modena (Italy)
Via Paolo Ferrari, 143
Tel. (059) 23 03 04 r.a. - Fax (059) 21 77 74
e-mail: mocc@ats.it