

Indicazioni mineralogiche per capire il comportamento ceramico delle argille ucraine

Chiara Zanelli - Michele Dondi

ISTEC – CNR

Istituto di scienza e tecnologia
dei materiali ceramici

Faenza (RA)



Convegno «Materie Prime per Piastrelle Ceramiche» Sassuolo, 23 gennaio 2013

Argille plastiche dell'Ucraina...



... prima fornitura di argille ucraine all'Italia alla fine del 1992



...da allora ne sono stati importati circa 23 milioni di tonnellate



... con proprietà tecnologiche superiori a quelle delle *ball clays* convenzionali

Methyleno Blue Index [mg/100 g]	Specific Surface Area [m ² /g]	Plastic Limit (WP) [mass-%]	Liquid Limit (WL) [mass-%]	Plastic Index (IP)
10	22	26	18	12
11	23	25	38	13
2	3	23	30	7
10	30	26	50	24
65	83	43	155	112
36	45	30	115	85
15-20	25-35	30-35	60-80	30-50

... e tanti tentativi di imitazione

di fatto è **difficile replicare esattamente le proprietà tecnologiche** delle argille ucraine utilizzando ball clays convenzionali più argille di elevata plasticità anche con tecniche di blending e mix design

1

per via di tangibili aspetti legati alla composizione

2

perché tali aspetti non sono tuttora pienamente compresi

Obiettivo

Contribuire a spiegare il comportamento tecnologico delle argille ucraine attraverso la migliore comprensione delle loro peculiarità mineralogiche

Approccio

Campionatura rappresentativa di argille ucraine



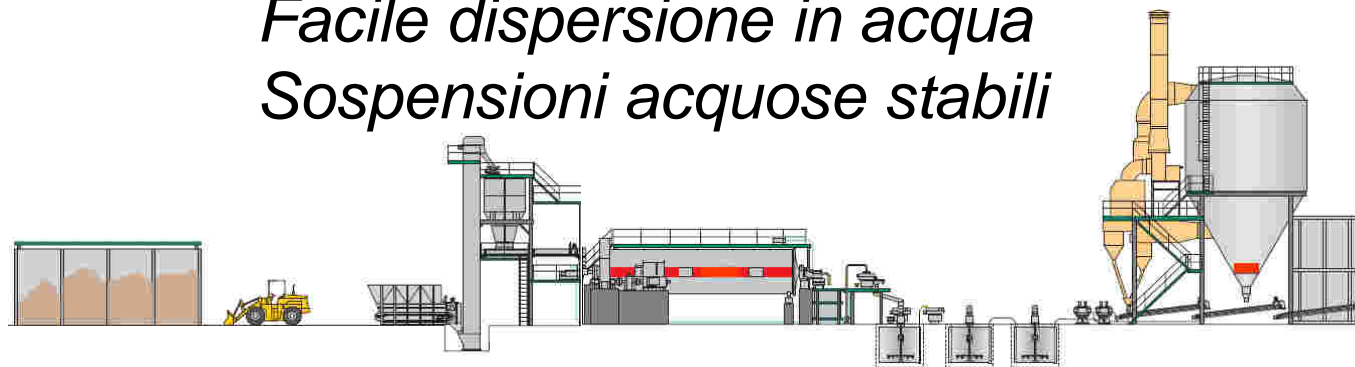
Confronto con ball clays convenzionali

Caratterizzazione

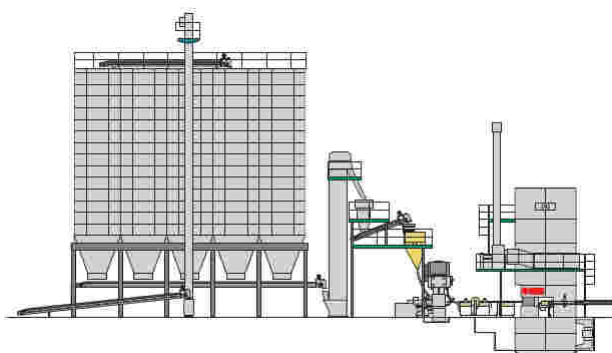
- **Plasticità** (MBI, Atterberg, Pfefferkorn)
- **Proprietà reologiche** (viscosimetro rotazionale)
- **Simulazione del processo industriale** (laboratorio)
- **Granulometria** (Sedigraph), superficie specifica (BET)
- **Mineralogia** (XRD, preparati orientati, frazioni tout venant, $<2\mu\text{m}$ e $<0,2\mu\text{m}$; saturati con glicole etilenico)
- **Chimica** (XRF), **Comportamento termico** (DTA-TGA)
- **Microstruttura** (SEM e TEM)

Proprietà tecnologiche delle argille ucraine

*Facile dispersione in acqua
Sospensioni acquose stabili*

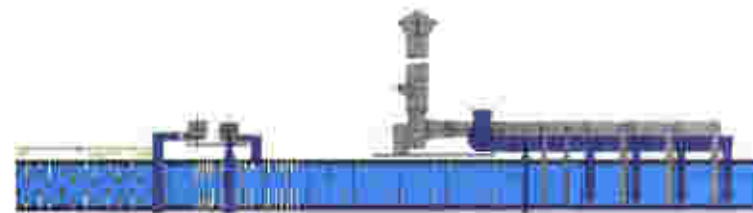


Soddisfacente comportamento reologico



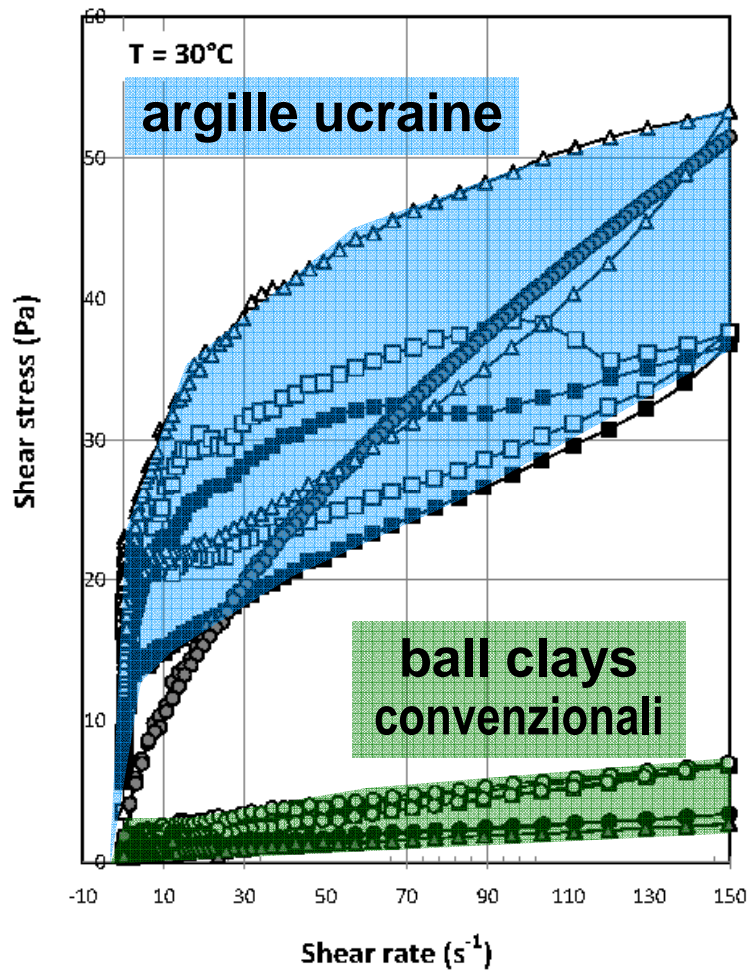
*Buona compressibilità e plasticità
Limitata espansione post pressatura
Alta resistenza meccanica in crudo*

*Ottima sinterizzazione
Colore chiaro dopo cottura*

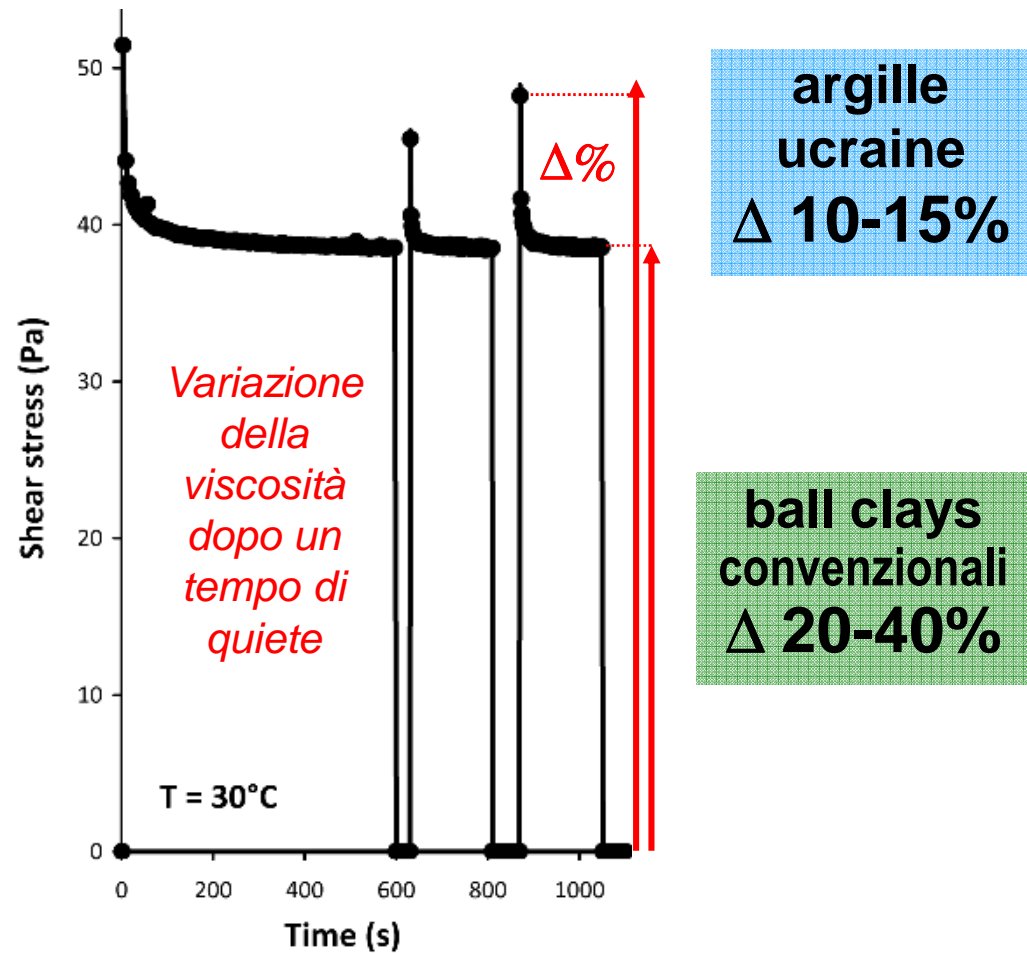


Proprietà reologiche

Viscosità della barbottina

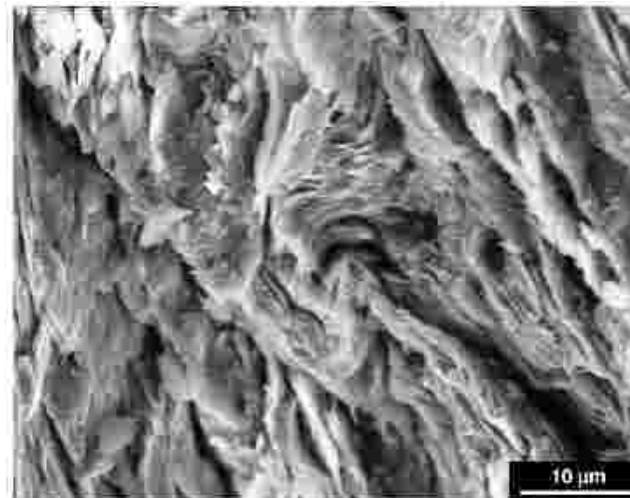
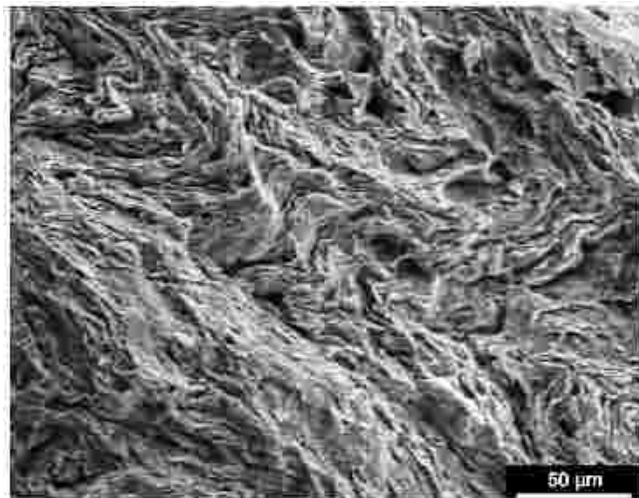


Tissotropia della barbottina



Plasticità

Parametro	Unità	Argille Ukraine	Ball clays Convenzionali
Superficie specifica (BET)	m ² ·g ⁻¹	29 ± 4	23 ± 11
Indice di blu di metilene (ASTM 837)	meq/100g	14 ± 1	10 ± 6
Pfefferkorn (indice)	% wt.	38 ± 3	41 ± 8
Atterberg (limite plastico) (UNI 10014)	% wt.	26 ± 3	26 ± 4
Atterberg (limite liquido)	% wt.	70 ± 6	50 ± 13
Atterberg (indice plastico)	% wt.	44 ± 4	24 ± 10

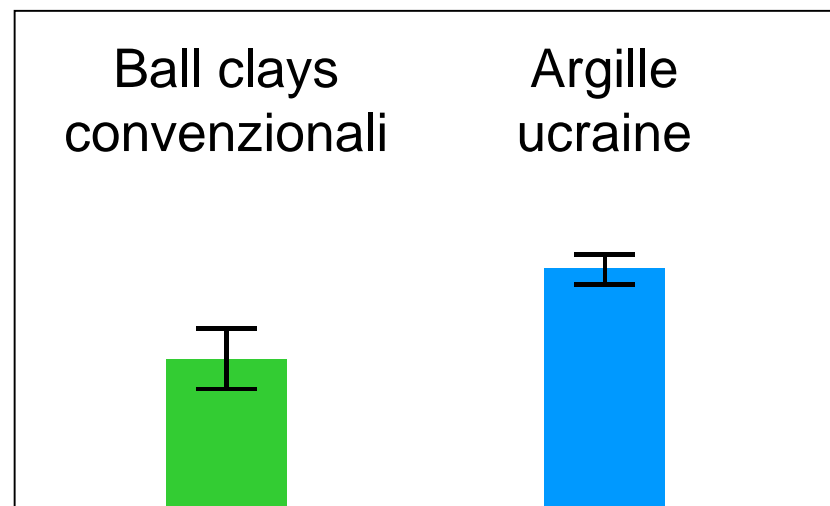
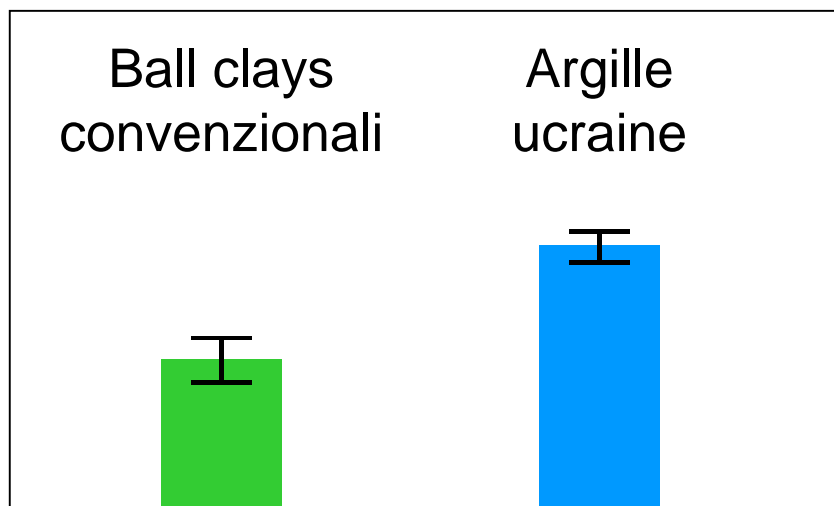


microstruttura al SEM di
argilla ucraina pressata
(vista in sezione sulla
superficie di rottura)

Resistenza meccanica in crudo

Resistenza meccanica in verde

Resistenza meccanica in secco



Aumento del modulo di rottura di 1,5 – 1,8 volte

sostanzialmente a parità di densità apparente del secco

1,93 ± 0,01 g/cm³

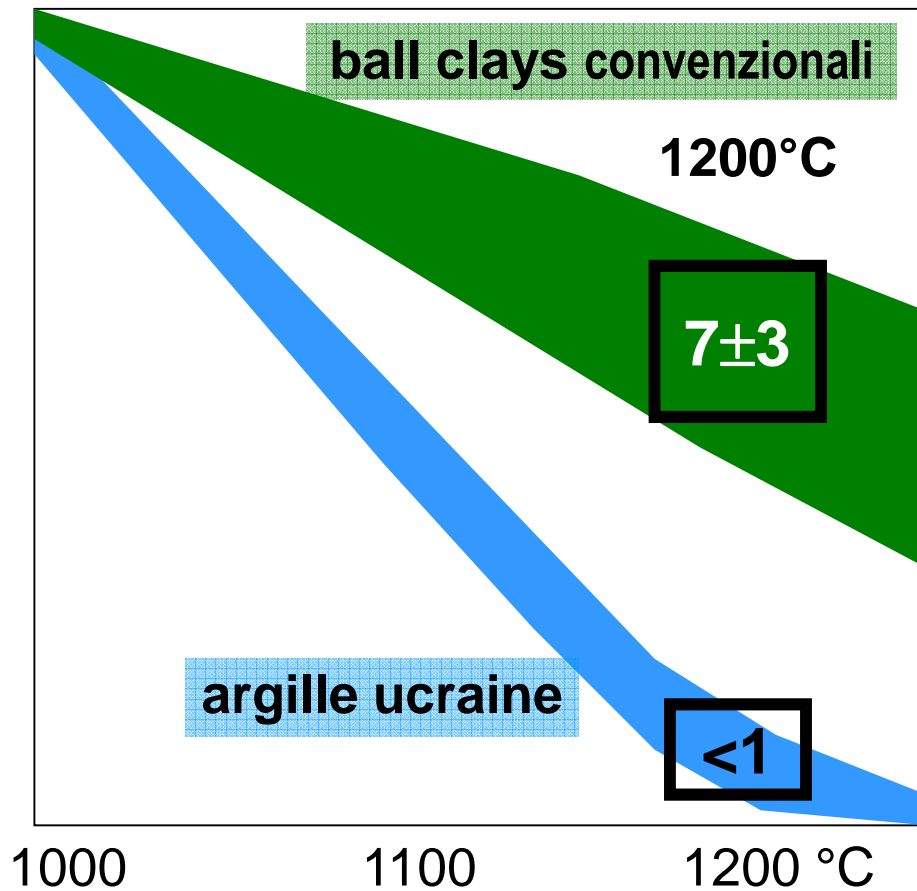
argille ucraine

1,92 ± 0,01 g/cm³

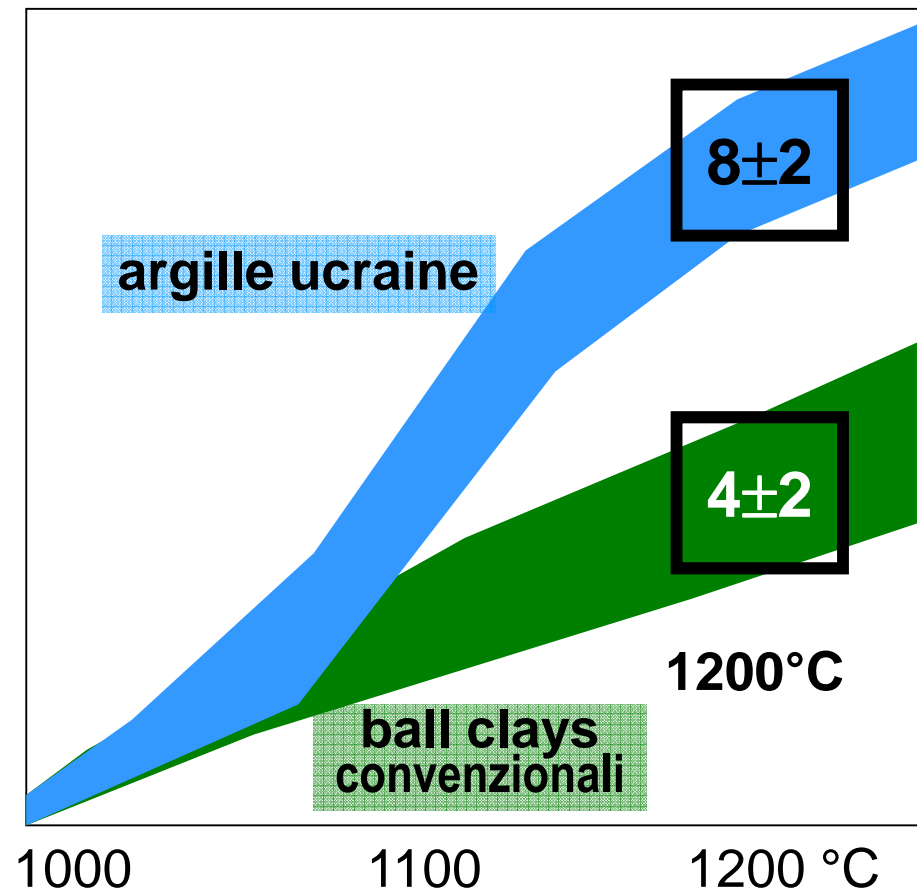
ball clays convenzionali

Sinterizzazione

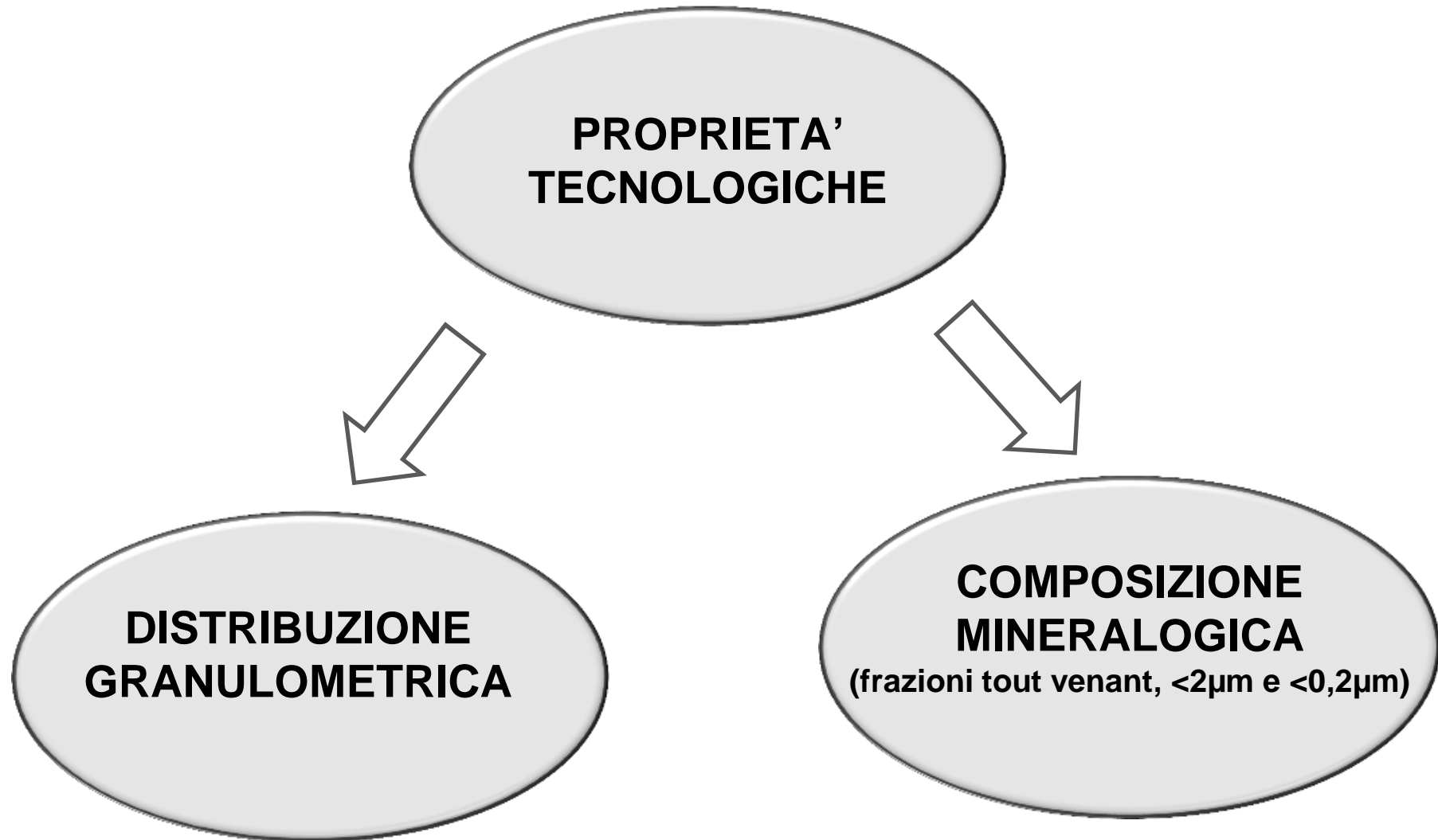
ASSORBIMENTO D'ACQUA
(ASTM C 373)



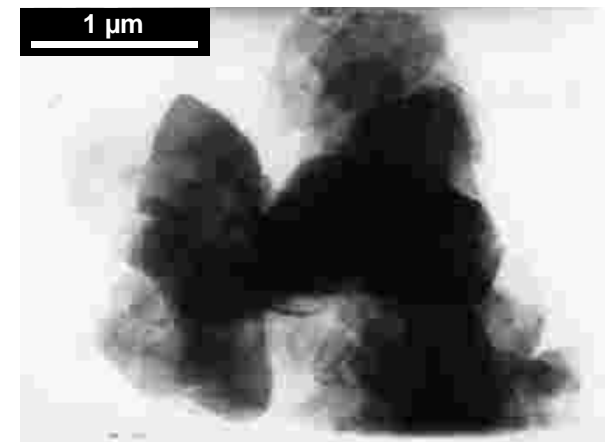
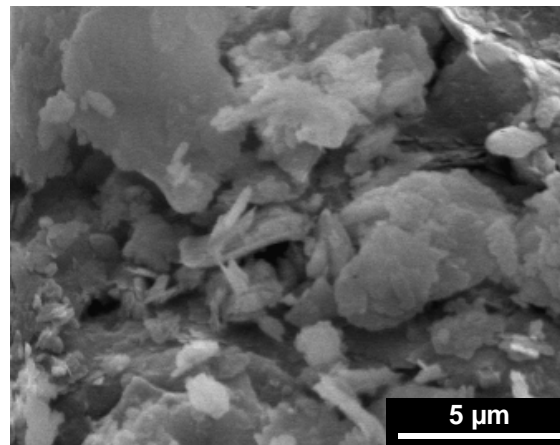
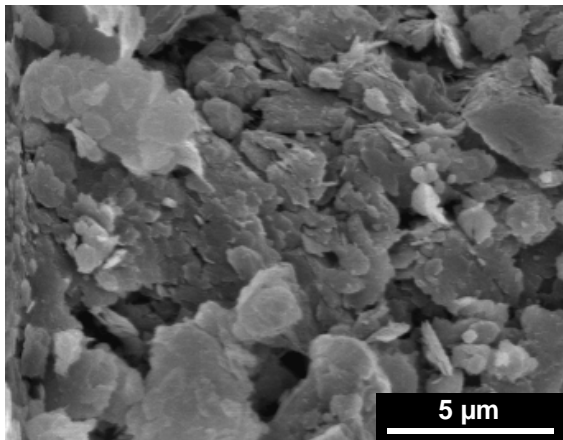
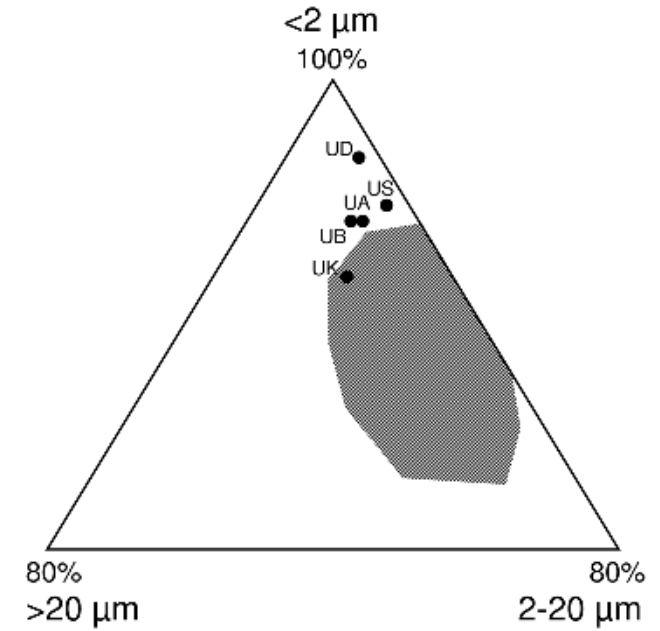
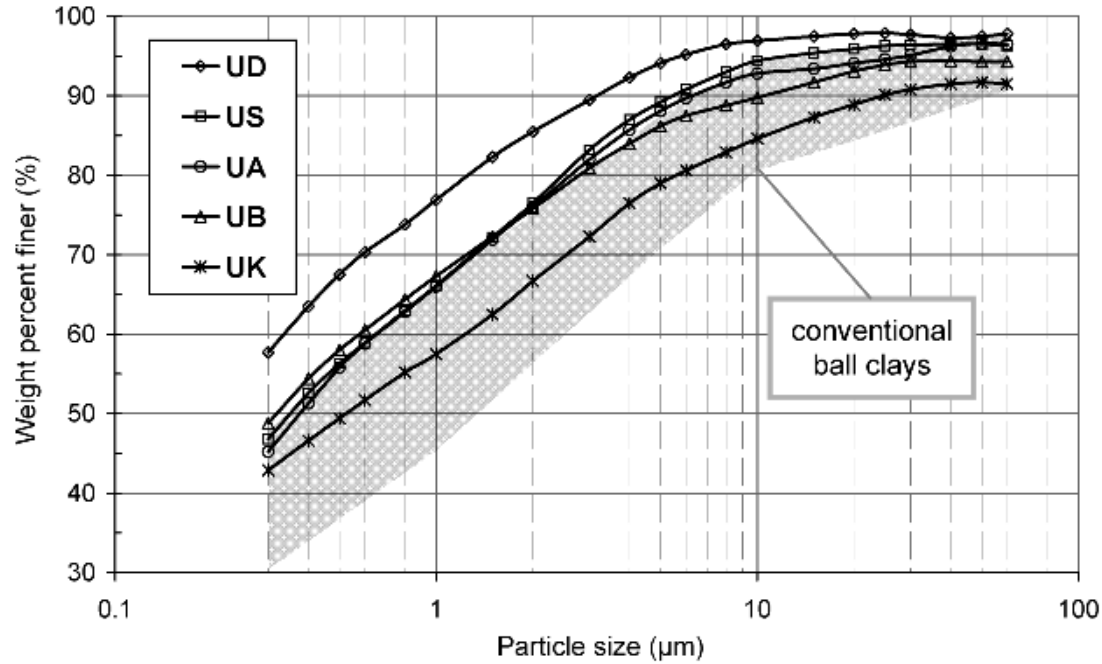
RITIRO LINEARE
(ASTM C 326)



Correlazione Proprietà-Composizione



Granulometria



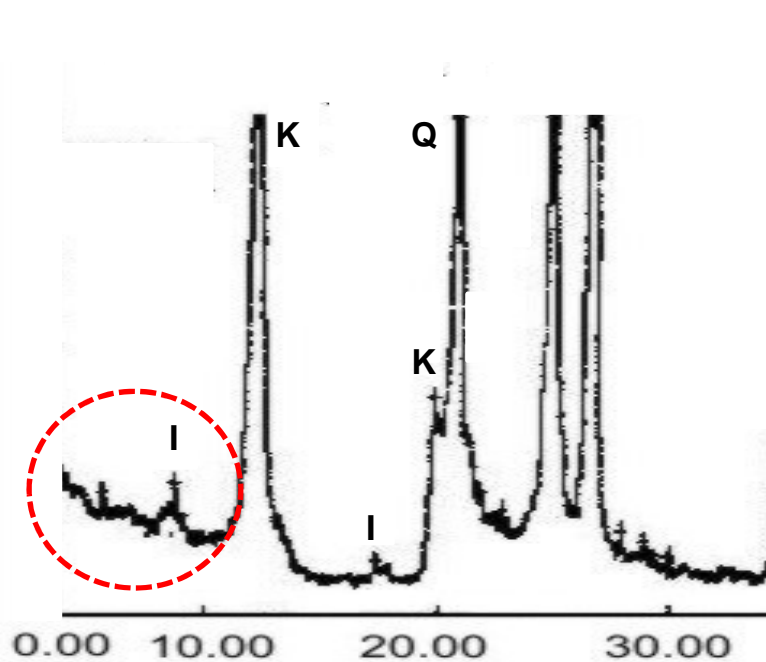
Composizione chimica e mineralogica

bulk	Argille ucraine		Ball clays convenzionali	
	media	dev.std.	media	dev.std.
ossido				
SiO₂	59.7	3.8	60.6	4.9
TiO₂	1.2	0.2	1.2	0.5
Al₂O₃	26.0	2.8	24.9	3.5
Fe₂O₃ tot	1.0	0.1	1.5	0.6
MgO	0.7	0.3	0.5	0.2
CaO	0.4	0.1	0.2	0.1
Na₂O	0.4	0.1	0.1	0.1
K₂O	2.1	0.3	1.6	0.8
P.F.	8.2	1.4	9.0	1.7

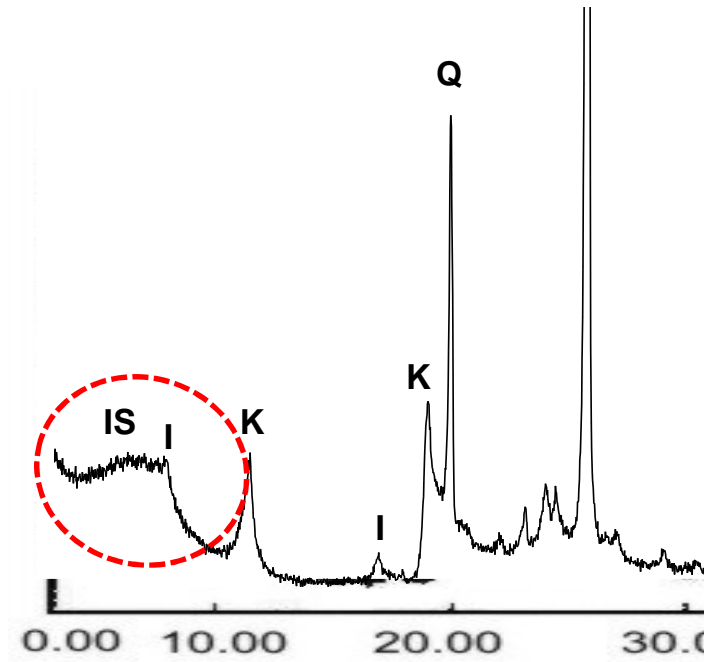
bulk	Argille ucraine		Ball clays convenzionali	
	media	dev. std.	media	dev. std.
minerale				
Caolinite	44	8	48	11
“Illite”	31	5	20	8
Smectite	no		3	3
Quarzo	21	7	25	10
Feldspati	2	1	2	2

Composizione mineralogica

Ball Clays
Convenzionali



Argille Ukraine



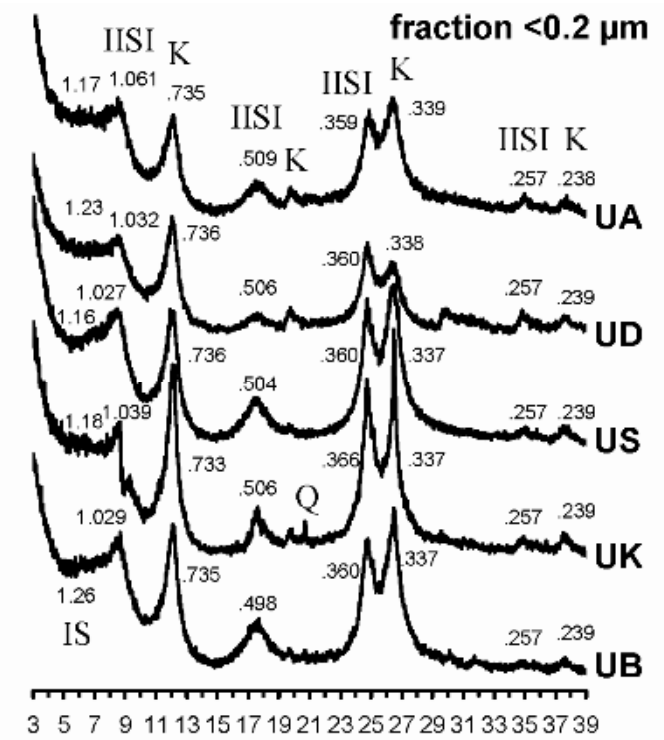
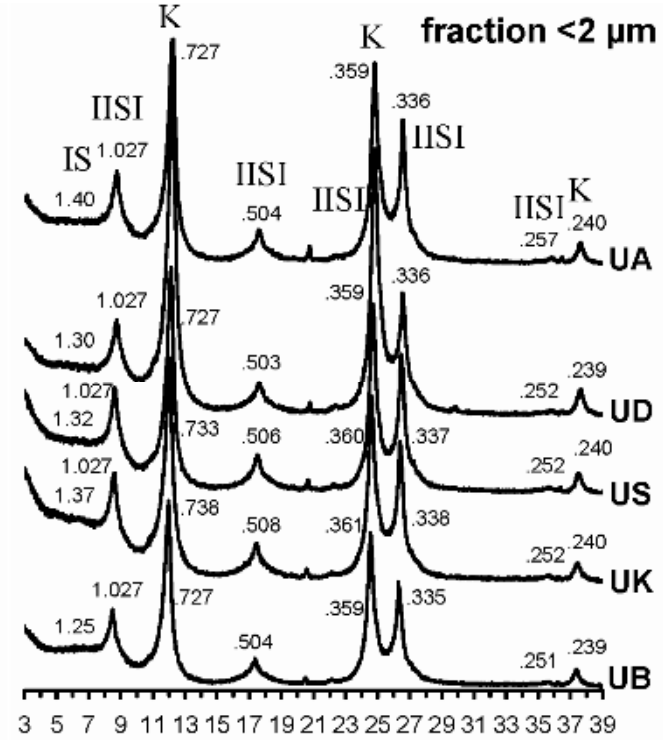
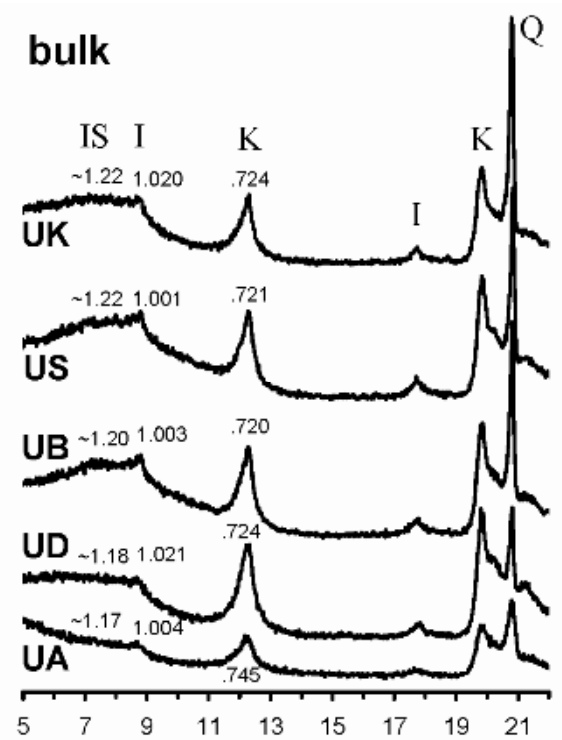
Tout venant

Argille ucraine: mineralogia della frazione fine

Tout venant

Frazione <2 µm

Frazione <0,2 µm

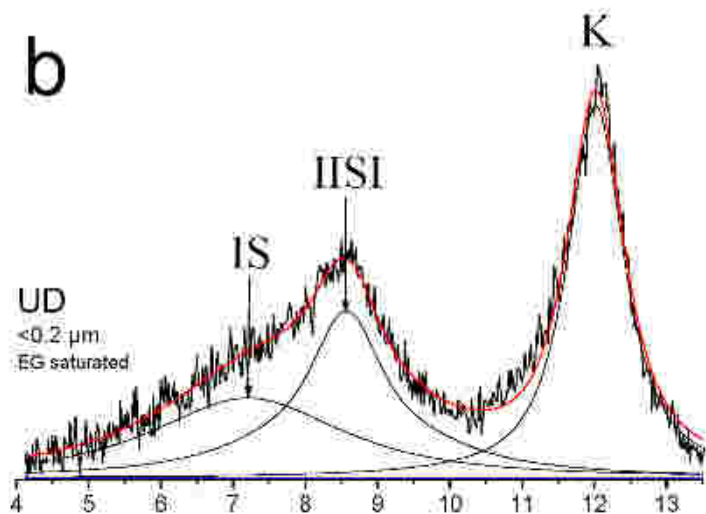
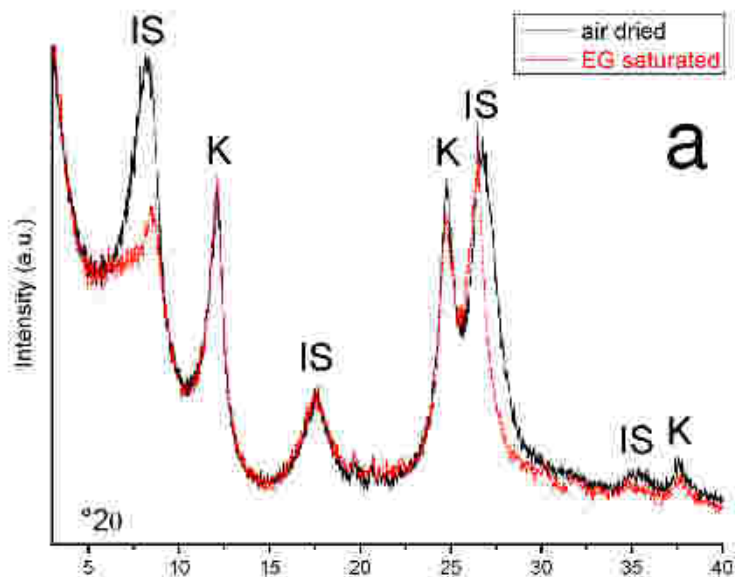


100%
del campione

~75%
del campione

~50%
del campione

Mineralogia della frazione fine



CAOLINITE

basso ordine strutturale

indice di Hinckley $\sim 0,2$ ($1,2 \pm 0,5$ nelle ball clays convenzionali)

“ILLITE”

1. c'è sempre una componente espandibile:
Non è smectite vera e propria ma interlaminati illite/smectite **IS**

2. **illite vera e propria è assente**
(ce n'è un po' nella frazione $>2 \mu\text{m}$)

3. sono presenti **due tipi di interlaminati IS**:

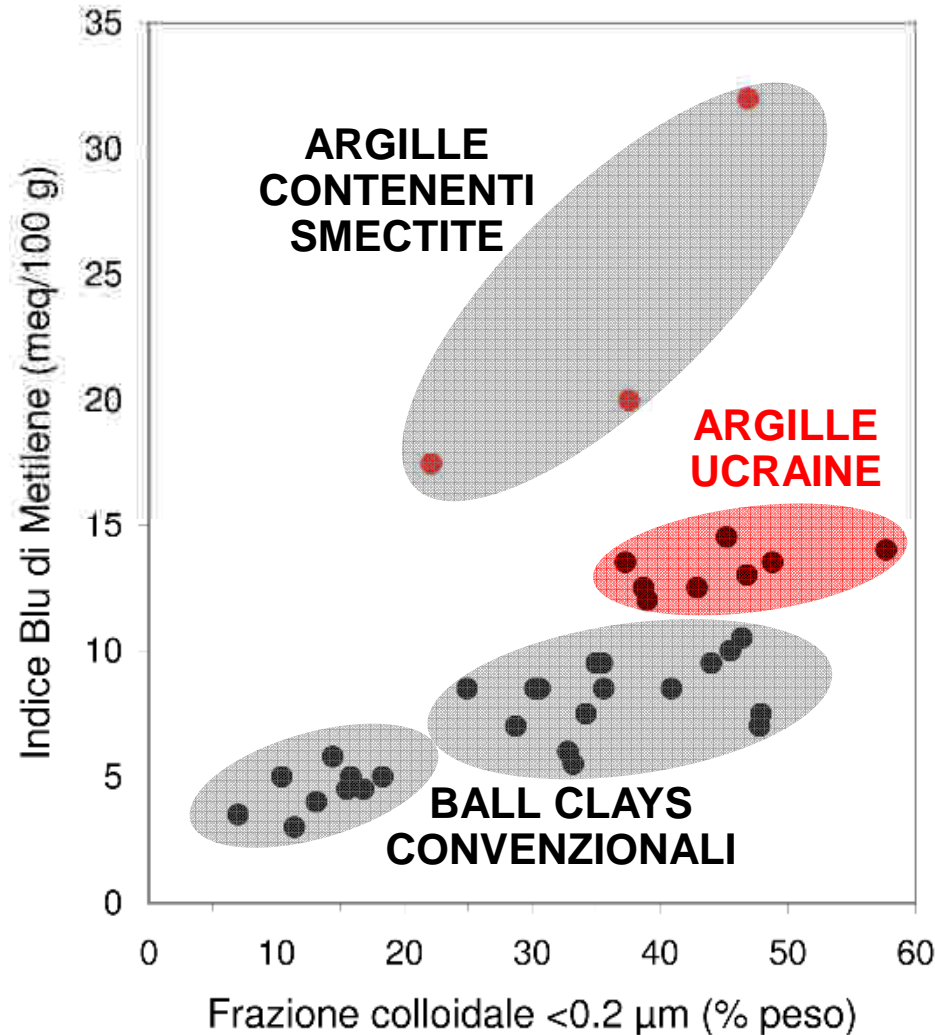
ISII \rightarrow *tipo R3* (smectite 5-15%)

IS \rightarrow *random* (smectite 15-30%)

Ucraina vs. Ball clays convenzionali: composizione (minerali argillosi)

% peso	Campione totale		Frazione <2 μm	
	Argille Ukraine	Ball clays convenzionali	Argille Ukraine	Ball clays convenzionali
Caolinite	60 ± 8	68 ± 12	56 ± 7	77 ± 19
Illite	<i>tracce</i>	24 ± 9	<i>assente</i>	14 ± 10
Interlaminati IS	40 ± 8	4 ± 4	44 ± 7	5 ± 5
Smectite	<i>assente</i>	4 ± 4	<i>assente</i>	4 ± 4

Conclusioni



Perché le argille ucraine hanno un comportamento tecnologico superiore alle *ball clay* convenzionali?

- Granulometria molto fine a parità di superficie specifica.
- Composizione mineralogica del tout venant molto simile ma differente nelle “frazione fini”.
- Non è presente “illite” vera e propria ma due tipi di interlaminati illite/smectite (IS+IIS).
- Presenza di caolinite a basso ordine strutturale.