

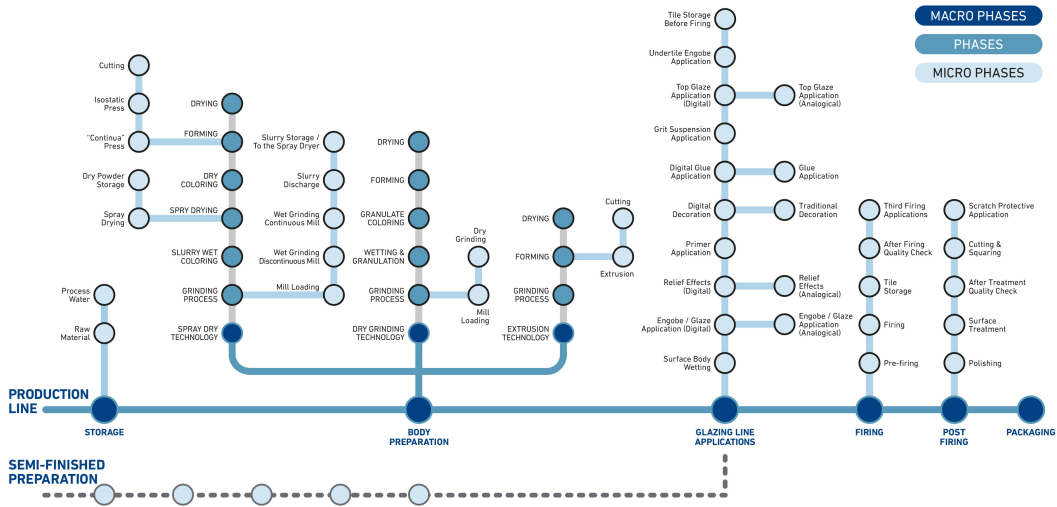


ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

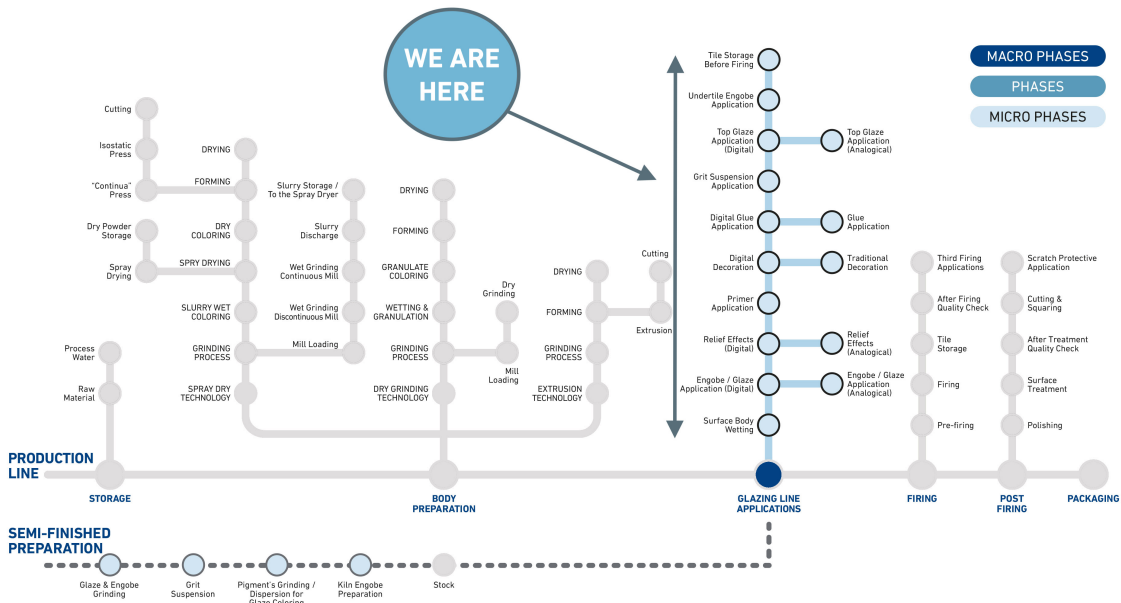
APPARENTLY INVISIBLE YET CONSTANTLY PRESENT

At every stage of the ceramic production process

A journey through problems & solutions



#40 SOSPENSIONI DI SMALTO E SOSPENSIONI DI GRANIGLIA: SIMILITUDINI E DIFFERENZE





Indice

1. Caratteristiche delle sospensioni.....	02
a. Contenuto di solido.....	02
b. Granulometria.....	04
c. Materie prime.....	05
d. Il punto di vista chimico fisico.....	05
e. Preparazione delle sospensioni.....	06
2. Fenomeni di sedimentazione e agglomerazione.....	06
3. Gli additivi.....	07

1. CARATTERISTICHE DELLE SOSPENSIONI

Le sospensioni, siano esse di graniglia o di smalto, sono composte da una parte liquida – solitamente composta da acqua e uno o più additivi reologici – e una componente solida dispersa al suo interno. Una descrizione a dir poco essenziale ma, vista da un campo largo, certamente corretta.

Una descrizione che potrebbe far pensare ad una sostanziale uguaglianza tra le due tipologie di sospensione.

Sospensioni di graniglia e di smalto a confronto: macro differenze

Graniglia	Smalto
Materiale vetroso	Miscela di fritte e materie prime
Alta percentuale di fritta	Percentuale di fritte variabile a seconda del tipo di applicazione
Basso-nullo contenuto di materie prime	Normalmente contiene materie prime anche in alta concentrazione fino al 90%
Elevate dimensioni del particolato (fino a 0,2mm)	Bassa dimensione del particolato (abbondantemente inferiore a 0,1mm)

• A) CONTENUTO DI SOLIDO

Tuttavia, se si scende maggiormente in profondità e si analizzano da più vicino le caratteristiche di queste due categorie di sospensioni, ci si rende immediatamente conto delle loro differenze che, sul piano della componente solida, possono essere davvero sostanziali.

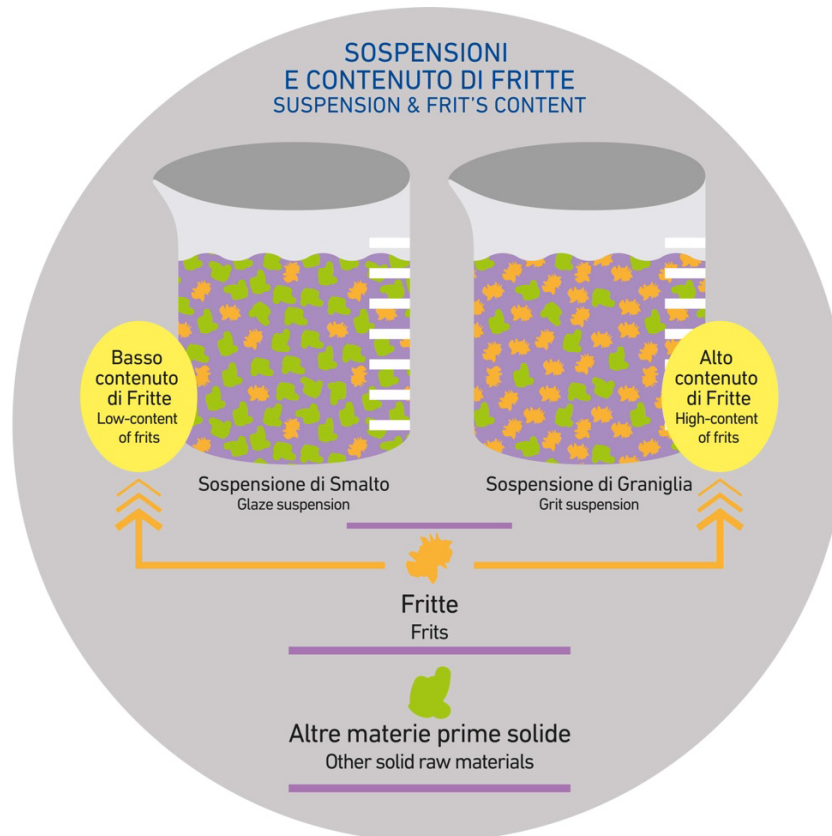
La graniglia è un **materiale vetroso** la cui composizione è per certi versi più "pregiata" rispetto ad uno smalto tradizionale. Solitamente è applicata come ultimo o penultimo strato durante la produzione del manufatto ceramico e, dopo cottura, risulterà essere quindi il materiale esposto all'ambiente quando questo verrà messo in uso. Per questo motivo, oltre a rispondere a precise esigenze di natura estetica, la piastrella finita deve anche soddisfare determinati valori di resistenza meccanica, agli agenti sporcanti e agli agenti chimici. Questo però vale chiaramente anche per lo smalto che, per quanto sia contraddistinto da una qualità diversa deve conferire le medesime (o quantomeno simili) proprietà chimiche e meccaniche.



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

3 | 9

La parte solida delle sospensioni di graniglia è in molti casi composta da un'altissima percentuale di fritte mentre la componente solida delle sospensioni di smalto, varia a seconda delle applicazioni e contiene sempre una determinata percentuale di materie prime (argille, feldspati, etc.) che varia in base ai risultati estetici che si desidera ottenere e al tipo di applicazione utilizzata.



FOCUS_FRITTE CERAMICHE

Le fritte sono materiali largamente utilizzati nella produzione di piastrelle ceramiche. Possono essere definite come vetri artificiali caratterizzati dall'aver composizioni chimiche ben definite, che dopo fusione subiscono un processo di quenching (rapidissimo raffreddamento) e una successiva macinazione. Esistono fritte dalle più svariate composizioni e per tutte le tipologie di smalti. Le fritte vengono così largamente impiegate perché hanno innumerevoli vantaggi rispetto all'utilizzo delle sole materie prime. Tra i più importanti si può parlare di miglior fusibilità in cottura, maggior riproducibilità del comportamento tra una produzione e l'altra, limitata emissione di gas durante la fase di cottura (e quindi miglior qualità del vetro). Caratteristiche che consentono di ottenere superfici con proprietà tecniche ed estetiche superiori perché consentono di sviluppare formulazioni impossibili da ottenere con il solo utilizzo di materie prime.

La loro produzione avviene mediante la fusione di una miscela in polvere di materie prime all'interno di forni fusori che possono raggiungere temperature che raggiungono oltre i 1400°C (ben più elevate dei 1180-1280°C che di norma si sviluppano all'interno dei normali forni a tunnel). La miscela fusa viene poi sottoposta ad un brusco raffreddamento con l'ausilio di acqua: tale operazione contribuisce alla produzione di scaglie vitree dello spessore di circa un millimetro. La fritta ridotta in scaglie viene



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

4 | 9

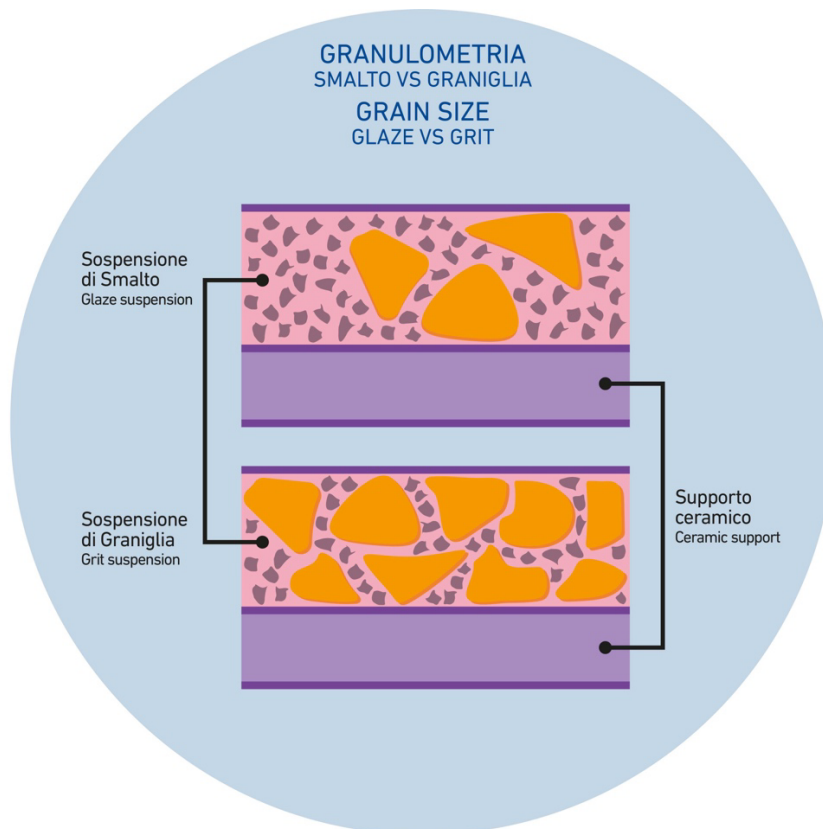
poi macinata in appositi mulini a secco per ottenere una polvere molto fine, oppure dispersa in una sospensione acquosa per ottenere smalto allo stato liquido. Chiaramente, la formulazione della fritta, influenza e definisce le caratteristiche fisiche, chimiche e reologiche della sospensione di smalto o graniglia.

• B) GRANULOMETRIA

Sospensioni di graniglia e sospensioni di smalto possono differire non solo per la quantità di fritte contenute al loro interno ma anche per la granulometria del particolato che le compone.

Per quanto gli elementi inorganici contenuti nelle due tipologie di sospensione siano simili (benché in proporzioni diverse), in linea generale è possibile affermare che le sospensioni di graniglia sono caratterizzate da un particolato solido di maggiore dimensione che, anche in questo caso, può contribuire a migliorare la performance sul piano tecnico-estetico.

Una volta fuso, il vetro-ceramico derivante da una sospensione di graniglia risulta a tutti gli effetti, più trasparente e con meno imperfezioni. La graniglia vetrosa è infatti caratterizzata da migliore fusibilità durante la cottura rispetto allo smalto. A ciò si aggiunga che, proprio grazie al processo di frittaggio, che ha già sviluppato e messo in atto il processo di vetrificazione, si avrà un minor rilascio di gas da parte della graniglia durante la fase di cottura. Maggior fusibilità e minor rilascio di gas consentiranno di avere un vetro qualitativamente migliore rispetto ad uno smalto nonostante la granulometria della graniglia sia maggiore.





ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

5 | 9

La componente solida delle sospensioni di smalto, invece, oltre ad essere caratterizzata da una certa quantità di materie prime (e dunque da una minore percentuale di materiale pregiato), è di norma anche maggiormente macinata e dunque caratterizzata da granulometrie inferiori. Ciò significa che dette sospensioni, oltre ad essere spesso più economiche grazie alla presenza di materie prime meno costose, saranno in grado di promuovere performance contraddistinte da caratteristiche tecniche differenti e talvolta inferiori.

Questo non significa parlare di prestazioni scarse o inadeguate ma certamente le due tipologie di sospensioni, oltre alle similitudini, mettono in evidenza anche un certo numero di differenze.

Occorre poi aggiungere un dettaglio piuttosto importante che giustifichi in qualche modo la scelta di utilizzare due così diverse granulometrie: la minore dimensione delle particelle di smalto è funzionale ad agevolare il processo di sinterizzazione e vetrificazione che prende parte e si sviluppa all'interno dei forni. Minore è la dimensione delle particelle di smalto e maggiore sarà la sua reattività in cottura. A tale proposito, è bene infatti tenere presente che durante la cottura le particelle di smalto prendono parte a trasformazioni fisiche e reazioni chimiche che sviluppano anche un certo quantitativo di gas che, con diverse modalità, può impattare negativamente sul risultato finale.

È anche bene ricordare che, a causa dei tempi di cottura veloci, il processo di fusione e vetrificazione dei componenti dello smalto può risultare incompleta. La granulometria della frittta, in virtù del fatto che ha già subito un processo di pre-vetrificazione, può invece raggiungere maggiori dimensioni e conseguentemente promuovere risultati eccellenti, spesso superiori a quelli che si ottengono con una sospensione di smalto.

Nelle sospensioni di graniglia, infatti, grazie al preventivo processo di pre-vetrificazione delle fritte, è possibile utilizzare formulazioni di vetri ceramici che richiederebbero una cottura a temperature maggiori rispetto a quelle normalmente utilizzate nei cicli di cottura standard industriali.

In sostanza, nelle sospensioni di graniglia il vetro è già formato mentre nelle sospensioni di smalto il processo di vetrificazione prende parte in tutto e per tutto in fase di cottura. Ed è questa la ragione per la quale all'interno della sospensione di smalto è importante la presenza di materie prime e fritte che agevolino lo sviluppo del vetro ceramico.

- **C) MATERIE PRIME**

Anche le materie prime possono differire in base al tipo di sospensione che si decide di utilizzare e, pur rimanendo nell'ambito di un discorso generale, è possibile affermare che all'interno delle sospensioni di graniglia si tende a ridurre o limitare il contenuto di argille che possono compromettere, sotto diversi profili, il risultato finale dopo cottura. A solo titolo di esempio possono compromettere la trasparenza o portare a viraggi di tono.

- **D) IL PUNTO DI VISTA FISICO**

Al di là delle varie componenti che costituiscono le due diverse tipologie di sospensione, quali sono le differenze sotto il profilo fisico?

Senza entrare in scenari eccessivamente dettagliati, ci limitiamo a dire che ad una massa più grande corrisponde una forza peso più grande (sospensioni di graniglia) mentre ad una massa più piccola corrisponde una forza peso più piccola (sospensioni di smalto). Che cosa significa?

Significa che le componenti solide delle sospensioni risentono di una diversa forza peso (o nel nostro caso specifico di una forza di attrazione verso il fondo) in funzione della loro diversa massa. Tale



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

6 | 9

affermazione ci dice che le particelle più grandi sono soggette ad una maggiore forza di attrazione che le trascina verso il basso denotando una tendenza a sedimentare in più breve tempo.

• E) PREPARAZIONE DELLE SOSPENSIONI

I processi annessi alla preparazione di sospensioni di smalto e di graniglia sono sostanzialmente differenti.

Per quanto riguarda le sospensioni di smalto, le materie prime, l'acqua e gli additivi reologici vengono solitamente caricati in un mulino dando inizio ad un processo di macinazione che, oltre a promuovere una perfetta miscelazione tra i vari componenti della miscela, consente di ridurre la dimensione delle particelle che compongono la sospensione fino al grado desiderato.

Per quanto riguarda invece la preparazione delle sospensioni di graniglia il processo è sotto certi aspetti più semplice e veloce: la graniglia viene solamente dispersa in acqua con l'ausilio di specifici additivi reologici risparmiando tempo ed energia rispetto al processo precedente.

Dove vogliamo arrivare?

2. FENOMENI DI SEDIMENTAZIONE E AGGLOMERAZIONE

Una volta individuate le principali dissomiglianze risulta chiaro come le due categorie di sospensioni richiedano additivi con proprietà differenti in grado di gestire i vari scenari.

In primo luogo, l'aspetto più lampante riguarda con tutta evidenza le molteplici e sempre diverse **proprietà sospensivanti degli additivi** chiamati in causa dalle masse/granulometrie in campo. Senza voler fare un'equazione troppo grossolana possiamo affermare che le proprietà dell'additivo devono essere calibrate in funzione dei parametri caratterizzanti la sospensione e, tra questi, la granulometria ricopre un ruolo di non poco conto.

A ciò si aggiunga un altro aspetto: più le particelle sono piccole e maggiore sarà la loro superficie di interazione. Ad una granulometria minore corrisponde infatti una maggiore area superficiale e più elevata è l'area superficiale più elevata sarà la probabilità che si sviluppi una **interazione (attrattiva o repulsiva)** tra una particella e l'altra. Il che non è sempre un bene.

In base al tipo di interazione, quando non è desiderata o ricercata, possono svilupparsi diversi ordini di problemi.

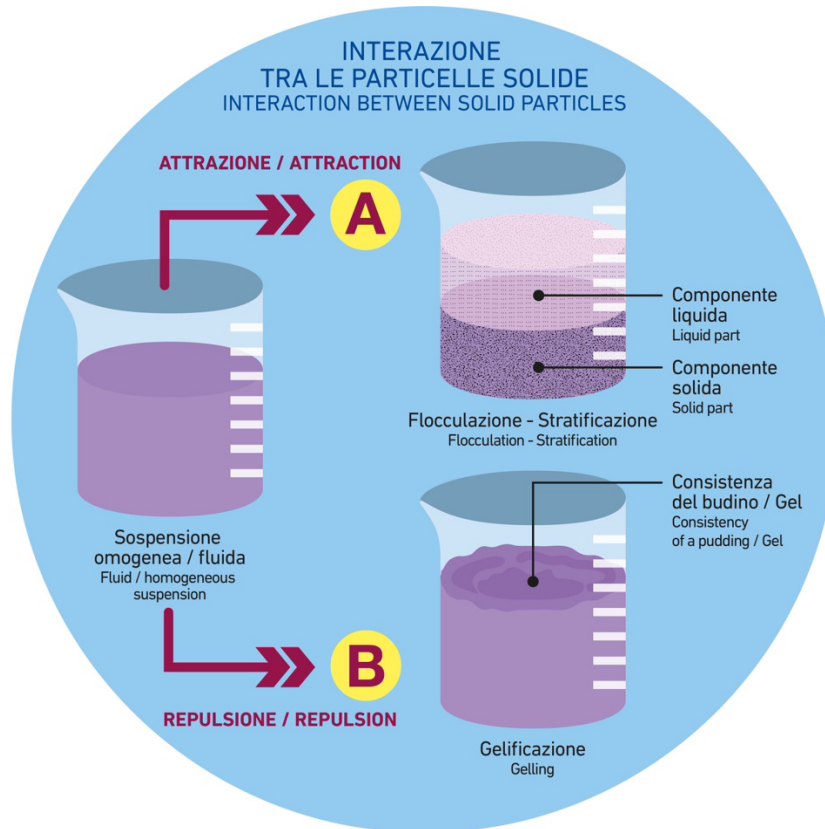
Un'interazione attrattiva, che spesso si sviluppa in presenza di cationi bivalenti o trivalenti, può ad esempio dare origine a fenomeni di separazione e flocculazione. Le particelle, entrando in contatto in modo improprio, tendono ad agglomerarsi, separandosi dal solvente e andando ad aumentare la velocità di sedimentazione. Per evitare che questo accada, l'uso di additivi deflocculanti capaci di innescare uno dei tre principali meccanismi della deflocculazione (o disagglomerazione) è certamente il più immediato ed efficace [per approfondimenti si veda l'episodio #23].

Viceversa una interazione di natura eccessivamente repulsiva potrebbe in taluni casi condurre a gelificazioni improvvise che andrebbero a compromettere le condizioni del semilavorato.



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

7 | 9



Di fatto, la migliore condizione la si consegue nel momento in cui si è in presenza della giusta forza repulsiva capace di mantenere le particelle ad una adeguata distanza, generando un equilibrio utile e necessario al corretto svolgimento del processo.

Per gestire correttamente questi fenomeni a restituire alla sospensione la giusta stabilità occorre tenere presente i diversi scenari e le componenti così eterogenee delle sospensioni di smalto e graniglia ricorrendo non solo a diverse famiglie di additivi ma anche ad additivi della stessa categoria caratterizzati però da proprietà che si sposino con la specificità sotto esame. A diversa sospensione, un diverso additivo.

3. GLI ADDITIVI

Primi fra tutti i leganti, che sono sostanzialmente sempre presenti all'interno della sospensione e che hanno il compito di favorire l'omogeneità della miscela sia in fase applicativa che dopo applicazione, assicurando anche coesione alla parte solida applicata sul supporto, una volta che la componente liquida è evaporata o drenata negli strati inferiori del corpo ceramico. Per quanto la parola "legante" possa infatti far pensare solo ed esclusivamente ad un effetto collante, l'azione degli additivi leganti utilizzati in ceramica è per certi versi più trasversale, o meno rigida, e passa attraverso parole come omogeneità, coesione, sedimentazione, etc.



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

8 | 9

Stando a quando esposto, non sarà in ogni caso difficile comprendere come un legante destinato ad una sospensione di smalto debba essere caratterizzato da proprietà reologiche ben diverse rispetto a quelle che contraddistinguono un additivo legante da aggiungere ad una sospensione di graniglia. Pur agendo entrambi sul piano della coesione, le proprietà reologiche che si devono impartire alle diverse sospensioni sono chiaramente differenti.

In sostanza, per ottenere ipoteticamente lo stesso comportamento reologico che consenta una corretta applicazione, gli additivi devono essere connotati da proprietà diverse a causa della loro differente interazione con la componente solida.

Graniglia

Particelle grandi, pesanti → poca area superficiale e poche interazioni tra particelle:

- contrastare la sedimentazione che sarà elevata
- favorire l'omogeneità della sospensione in tutte le fasi di applicazione ad umido
- consentire un buon livellamento ed ottenere coesione dopo asciugamento

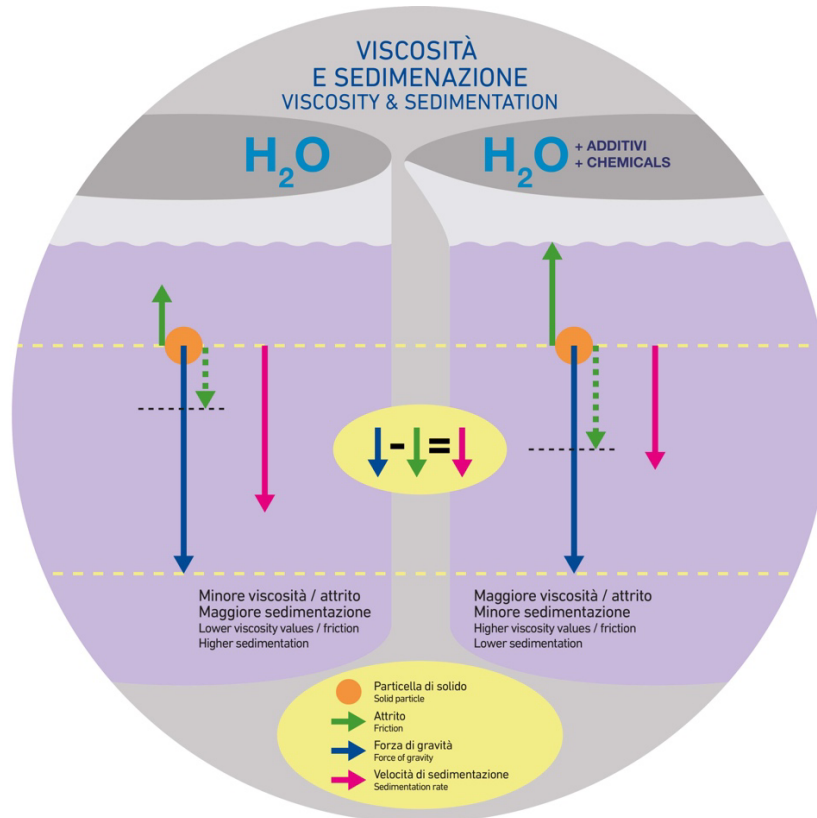
Smalto

Particelle più fini e presenza di materie prime:

- le proprietà sospensivanti potranno essere meno marcate e sarà necessario contrastare in modo deciso gli effetti di interazione date dall'elevato numero di particelle fini presenti in sospensione
- anche in questo caso è necessario favorire un buon livellamento ed ottenere coesione dopo asciugamento

In generale, un additivo legante lavora su diversi fronti, diversamente da quanto la parola che si utilizza quotidianamente per definirlo potrebbe far supporre. Può fungere, ad esempio, sia da collante che da sospensivante: alcuni di essi mostrano un'azione più marcata in una direzione piuttosto che in un'altra, spesso influenzando ed agendo anche sui valori di viscosità interna al sistema.

I leganti, infatti, contribuiscono a rendere maggiormente viscosa la parte liquida del sistema e, in funzione di tale azione *viscosizzante*, sono in grado di contrastare i fenomeni di sedimentazione che potrebbero svilupparsi nel corso del tempo. Sul piano fisico, infatti, l'aumento dei valori di viscosità contrasta maggiormente l'effetto della forza di gravità o, meglio ancora, contribuisce a rallentare il tempo di sedimentazione. Di fatto, il processo di sedimentazione di queste tipologie di sospensioni – se si considerasse un tempo ipoteticamente infinito – è inevitabile e non è semplice da contrastare: si può tuttavia lavorare limitando la probabilità che questo processo prenda piede in fase di lavoro, lungo le linee produttive.



LEGANTI E SOSPENSIVANTI PER SMALTI E GRANIGLIE: SIMILITUDINI E DIFFERENZE

Posto che le sospensioni sono contraddistinte da valori e caratteristiche differenti, i leganti e i sospensivanti (e, più in generale, gli additivi) da utilizzare dovranno necessariamente adeguarsi e tenere in considerazione tali discrepanze.

Come è noto, le variabili in gioco sono numerosissime (e sempre in una relazione di reciproco equilibrio) pertanto la lista delle proprietà potrebbe essere davvero corposa e per certi versi approssimativa.

Con lo stesso grado di approssimazione è tuttavia possibile concentrarsi su alcuni aspetti specifici che nondimeno consentono di restituire un quadro generale sul tema.

La più importante differenza tra leganti per graniglie e leganti per smalti è legata alla loro azione sospensivante, o alle azioni che possono contribuire a ridurre i fenomeni di sedimentazione. Una differenza che sul profilo reologico è molto importante. Sulla base delle dimensioni del particolato, è chiaro che una sospensione di smalto è già di per sé predisposta a sedimentare meno velocemente per cui l'azione sospensivante deve essere presente ma non sempre così spiccata.

Questo principio, solo apparentemente semplice, porta con sé anche una differenza sulla natura chimica delle sostanze che vengono coinvolte all'interno dei diversi sistemi.