

Il progetto dal titolo “Innovativo processo prestazionale sostenibile e permanente mediante procedura di scambio ionico, atto a conferire alle superfici ceramiche vetrose altissima resistenza all’urto ed all’abrasione unitamente ad elevate prestazioni estetiche ed ambientali in costanza di antibattericità” nasce dalla collaborazione tra i tecnici aziendali ed i laboratori di ricerca dell’Università degli Studi di Modena, Dipartimento Enzo Ferrari, ed è volto alla messa a punto di particolari ed innovativi smalti ceramici con caratteristiche superficiali incrementate.

Il merito dell’avvio delle attività ed il loro svolgimento in tempi molto rapidi è da attribuire alla Regione Emilia Romagna che, mediante “l’Ordinanza 109/2013 e ss.mm.ii, concernente il finanziamento per interventi a favore della ricerca industriale delle imprese operanti nelle filiere maggiormente coinvolte dagli eventi sismici del maggio 2012 - Tipologia 2 – Progetti di ricerca e sviluppo con impatto di filiera o previsioni di crescita occupazionale” ha finanziato la nostra iniziativa permettendoci di sviluppare nell’immediato la nostra idea.

L’obiettivo infatti è quello di realizzare una innovativa serie di pavimenti smaltati le cui superfici verranno trattate mediante un innovativo processo di scambio di ioni, applicato post cottura durante la fase di raffreddamento del semilavorato, durante il quale parte del sodio inizialmente presente nello smalto verrà sostituito chimicamente con altri elementi in grado di impartire, oltre a migliori proprietà meccaniche, anche proprietà funzionali specifiche. Il prodotto che ne risulterà, inoltre, sarà riciclabile a fine vita esattamente come lo sono le attuali piastrelle ceramiche. Esso però risulterà più resistente e, a seconda degli ioni scambiati, potrà essere reso antibatterico o colorato.

Il processo offre un’alternativa all’attuale prassi operativa di tempre termica che prevede un riscaldamento, ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa della superficie dello smalto che causa una dilatazione

maggiore sulla superficie che al cuore dello smalto stesso, ed un successivo raffreddamento differenziato che provoca uno stato di contrazione della parte centrale e quindi una compressione rispetto all'interno. Questa prassi risulta però energivora e quindi ambientalmente onerosa.

Il nostro progetto invece agisce direttamente sulla superficie, incrementandone le caratteristiche meccaniche sfruttando lo scambio ionico in temperatura, superando nel contempo l'insorgenza degli stati tensionali trattivi e le correlate problematiche. Questa tecnica prevede di sostituire nel vetro gli ioni di piccole dimensioni (come gli ioni sodio) con ioni di dimensioni maggiori (come gli ioni potassio), in modo da creare uno stato di forte compressione nel vetro stesso, che si va a sovrapporre ad eventuali stati tensionali trattivi, annullandoli o sovrastandoli. Il processo avviene a temperatura inferiore a quella di transizione vetrosa, per prevenire fenomeni di rilassamento delle tensioni. Determinante è la scelta del sistema ionico scambiante.

E' prevista la realizzazione di un impianto pilota per il trattamento a scambio ionico di superfici ceramiche smaltate alla temperatura massima di 450°C, da applicare alle piastrelle estratte dal forno a tale temperatura e immerse in bagno di sali fusi opportunamente selezionati seguito da raffreddamento rapido e lavaggio dei sali in eccesso, con recupero degli stessi, loro rigenerazione e reimmissione nel sistema. Questo trattamento non comporta aggravii energetici poiché il calore necessario a mantenere in fusione il bagno di sali fusi verrà recuperato dalle piastrelle stesse che – in tal modo - non saranno sottoposte ad alcun tipo di shock termico.

Il progetto è articolato in cinque fasi:

- 1) Identificazione di sistemi di scambio ionico (ioni negli smalti - ioni nel bagno di sali fusi).

- 2) Realizzazione del bagno di sali fusi per scambio ionico, comprensivo dei sistemi per la misura in tempo reale del livello di purezza del bagno e di ripristino e rigenerazione dello stesso.
- 3) Prove di scambio su prodotti caldi.
- 4) Intervento su forno a rulli per l'applicazione delle modifiche che consentiranno l'estrazione delle piastrelle alla temperatura desiderata.
- 5) Progettazione e realizzazione di un sistema di raffreddamento rapido post scambio, seguito dal lavaggio delle piastrelle, con recupero dei sali e loro reimmissione nel ciclo produttivo.

L'avanzamento tecnico dei lavori vede il completamento delle seguenti attività:

- Selezione dei materiali ceramici resistenti alle atmosfere di scambio ionico; prove di durabilità in nebbia salina e in bagno di sali fusi; prove potenzio dinamiche.
- Caratterizzazione meccanica dei campioni soggetti a scambio ionico: profili di durezza e misure di tenacità (indentation toughness); prove di impatto; scratch test per la determinazione della scratch hardness, a confronto con campioni non scambiati. Prove di resistenza a usura in modalità pin on disk e mediante steel wheel.

In seguito alle caratterizzazioni svolte è possibile verificare che taluni campioni di smalto sono più affetti da difetti e porosità rispetto ad altri, per cui è più difficile stimare le proprietà meccaniche a livello microscopico e submicroscopico (tenacità a frattura, nanoindentazione e scratch test).

In ogni caso le proprietà che presentano un miglioramento significativo in seguito al processo di tempra chimica sono: resistenza al graffio - scratch test, test di usura e tenacità a frattura. In particolare per il test di usura si nota un miglioramento del 30% del tasso di usura.

- Progettazione di bagno di scambio ionico da collegare a uscita forno a rulli esistente. Definizione di capacità del bagno e tempo di attraversamento, procedure di immersione e prelievo, supporteria di infornamento.

In sintesi, la piastrella, prelevata da un sollevatore, viene ruotata di 180° in modo da essere posizionata con la marca in alto. Ciò consente l'immersione nella vasca di scambio ionico limitatamente alla superficie a vista, senza cioè interessare il retro. Mediante catene, il pezzo prelevato procede lentamente entro la vasca di scambio ionico, ipotizzando un tempo di transito massimo di 2 ore, in accordo con i risultati sperimentali inerenti il tempo ottimale di scambio.

Una volta ultimato lo scambio ionico, da condursi entro un bagno di sali fusi posizionato a fianco al forno a rulli e parallelamente alla direzione di avanzamento del prodotto nel forno a rulli, il materiale trattato entra in una stazione di lavaggio e raffreddamento rapido attraverso convezione forzata di aria a temperatura ambiente, dopodiché è scaricato manualmente dal sistema di trasporto ed inviato al controllo qualità. Secondo questa architettura, si è ipotizzato che la vasca di scambio ionico abbia una dimensione di 80x130.

La vasca contenente i sali dovrà essere inoltre dotata di sistema di riscaldamento a resistenze elettriche per l'avvio a macchina fredda, dopo di che il calore delle piastrelle in transito unitamente ad opportuna coibentazione con pannelli di fibra ceramica dovrebbero risultare sufficienti a mantenere la temperatura desiderata o comunque ridurre i tempi di azionamento delle resistenze per ottimizzare il consumo energetico del sistema.

Ipotizzando una profondità del bagno di sali fusi di almeno 30 mm, misura che consente l'immersione del sistema di trasporto e di parte della

piastrella, si giunge ad un volume di sali nella vasca di scambio di circa 0.09 metri cubi. L'altezza complessiva del bagno di scambio ionico, che dovrà essere chiuso, è invece di 0.15 metri.

Utilizzando i dati relativi al solo nitrato di potassio ed ipotizzando infine che le proprietà termiche del nitrato di potassio liquido siano analoghe a quelle del nitrato di sodio, ovvero calore specifico (liquido)= 1665 J/kg K, che sicuramente è una stima per eccesso del valore reale, si ottiene:

- massa sali in bagno di scambio ionico= $0.09 \text{ [m}^3\text{]} * 2114 \text{ [kg/m}^3\text{]} = 190.26 \text{ kg}$
- Calore necessario per portare l'intera massa a 450 °C:
- riscaldamento fino a T_{fusione}= $190.26 * 1096 * (334-20) = 65487 \text{ kJ}$
- fusione= $190.26 * 110 = 20929 \text{ kJ}$
- riscaldamento fuso fino a 450 °C = $190.26 * 1665 * (450-334) = 36752$
che complessivamente porta ad un calore richiesto di 123168 kJ.

Per garantire l'operatività del bagno di scambio ionico entro 1 ora dall'avvio dell'impianto, sono quindi richiesti $123168/3600 = 34.2 \text{ kW}$ di potenza installata, in assenza di perdite di calore (che sommariamente possono essere stimate in un 10% in più), ovvero circa 40 kW di potenza da installare.

A regime, ogni piastrella di dimensioni 60 x 60 cm porta al bagno un calore (nell'ipotesi che si ammetta un raffreddamento della piastrella dai 500°C dell'estrazione a 400 °C in uscita) pari a (densità superficiale= 23 kg/m²; calore specifico = 840 J/kg K): $0.5 * 0.5 * 23 * 840 * (500-400) = 483 \text{ kJ}$ sufficiente a portare a fusione e riscaldare fino a 450°C un quantitativo "m" di Sali fusi pari a: $483 = m * [1.096 * (334-20) + 110 + 1.665 * (450-334)]$
da cui $m = 746 \text{ g}$, un quantitativo ben superiore a quanto effettivamente consumato

nel processo di scambio ionico della singola piastrella, pertanto sufficiente anche a compensare eventuali perdite di sali nella fase di lavaggio.

Nell'ipotesi che sia possibile effettuare lo scambio ionico in tempi di 30, 60, 90 o 120 minuti, si avranno le seguenti condizioni di produttività oraria (mettendo le piastrelle a contatto nella vasca di scambio, con una superficie utile di 3*0.75 metri:

<i>tempo scambio (min)</i>	30	60	90	120
num piastrelle 0.5 m	6	6	6	6
produttività oraria	12	6	4	3
num piastrelle 0.3 m	20	20	20	20
produttività oraria	40	20	13	10
num piastrelle 0.25 m	36	36	36	36
produttività oraria	72	36	24	18
num piastrelle 0.1 m	180	180	180	180
produttività oraria	360	180	120	90

- Realizzazione di vasca per lo scambio ionico: tutto ciò che era stato previsto in fase di progettazione è stato portato alla realtà mediante la collaborazione tra tecnici interni ed aziende partner che hanno terminato la costruzione del sistema, del quale verrà terminata l'installazione entro il mese di Gennaio 2017.

^^^^^^^^^^^^^^^^

I nostri più sentiti **ringraziamenti** vanno pertanto a chi fino ad ora ci ha permesso di sviluppare l'idea, supportandoci tecnicamente, ovvero **l'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento Enzo Ferrari**, e finanziariamente la **Regione Emilia Romagna** che, attraverso lo strumento ai sensi dell'Ordinanza 109/2013 e ss.mm.ii, concernente il finanziamento per interventi a favore della ricerca industriale delle imprese operanti nelle filiere maggiormente coinvolte dagli eventi sismici del maggio 2012 - Tipologia 2 – Progetti di ricerca e sviluppo con impatto di filiera o previsioni di crescita occupazionale”, ha creduto nella nostra iniziativa di sviluppo tecnologico.