

UN DILATOMÈTRE-TENSIOMÈTRE INTÉGRÉ POUR MESURER LA TENSION DES CARREAUX ÉMAILLÉS

INTEGRATED DILATOMETER-TENSIOMETER TO MEASURE THE STATE OF TENSION OF GLAZED BODIES

par / by Chiara Venturelli, Mariano Paganelli, Expert System Solutions, Modène, Italie / Modena, Italy

Expert System Solutions s.r.l.

Via Virgilio, 56/T - 41100 MODENA

Tél. : +39 059 886 00 20 - Fax : +39 059 886 00 24

Email : info@expertsystemsolutions.com

Extrait de / From **L'INDUSTRIE CÉRAMIQUE & VERRIÈRE** N° 1000 – Mai-Juin 2005

Bulletin d'abonnement / *Subscription form* : www.septima.fr/fr/mag/ic/abo.pdf

UN DILATOMÈTRE-TENSIOMÈTRE INTÉGRÉ POUR MESURER LA TENSION DES CARREAUX ÉMAILLÉS

INTEGRATED DILATOMETER-TENSIOMETER TO MEASURE THE STATE OF TENSION OF GLAZED BODIES

par / by Chiara Venturelli, Mariano Paganelli, Expert System Solutions, Modène, Italie / Modena, Italy

Des défauts d'émaillage fréquents, comme le tressillage, sont provoqués par une tension inadéquate entre l'émail et le carreau, fortement liée à différents paramètres. Les plus importants sont les coefficients de dilatation thermique de l'émail et du carreau, leur température d'assemblage et la température de ramollissement de l'émail. Cette étude décrit une nouvelle méthode optique destinée à étudier l'état de tension des carreaux émaillés et à empêcher les défauts de compatibilité.

Some frequent glazing defects such as crazing are caused by an inadequate state of tension between the glaze and the ceramic body, which is strongly related to various parameters. The most important are the coefficients of thermal expansion of glaze and body, their coupling temperature and the softening temperature of the glaze. In this work, a novel optical technique is proposed with the purpose to investigate the state of tension of glazed bodies and prevent the compatibility defects mentioned above.

Pendant la cuisson, un émail appliqué sur un carreau subit certaines transformations qui peuvent être résumées comme suit : disparition de l'eau de constitution des composants argileux, transition vitreuse et ramollissement. Ainsi, la composante vitreuse de l'émail commence à fondre, donnant une phase liquide continue. Pendant le refroidissement, la viscosité de l'émail augmente jusqu'à ce qu'il devienne rigide et commence à se contracter en même temps que le carreau céramique.

Étant donné qu'un verre est plus résistant à la compression qu'à la traction, la contraction thermique de l'émail pendant le refroidissement ne doit pas être supérieure à celle du carreau. Si l'émail est en traction par rapport au carreau, le défaut de tressillage peut survenir, entraînant des fractures dans la phase vitreuse.

Les auteurs expriment leurs remerciements à la faculté d'ingénierie des matériaux et de l'environnement de l'université de Modène et d'Emilie Romagne pour leur collaboration.

The authors want to thank the Department of Engineering of Materials and Environment of the University of Modena and Reggio Emilia for the kind collaboration.

En revanche, le défaut d'écaillage peut apparaître si l'état de compression est trop important. Ce défaut est toutefois moins fréquent si l'on adopte la monocuisson, mais certains autres problèmes peuvent alors survenir. Par exemple, il est courant que les carreaux s'avèrent difficiles à couper avec une machine de découpe traditionnelle ou que l'émail s'écaille pendant la découpe. Autre problème fréquent, dans le cas des carreaux grand format, un état de compression excessif de l'émail donne des carreaux convexes.

Ces défauts ne peuvent toutefois pas être imputés seulement à la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'émail et le carreau : la température d'assemblage de l'émail et du carreau doit aussi être prise en compte. Il faut souligner qu'au-dessous de la température d'assemblage, l'émail et le carreau sont joints et qu'ils se contractent dans des proportions différentes en raison de leur différence de comportement thermomécanique, et pas seulement en raison de leur différence de coefficients de dilatation thermique.

Par ailleurs, les émaux ayant des coefficients de dilatation thermique inférieurs

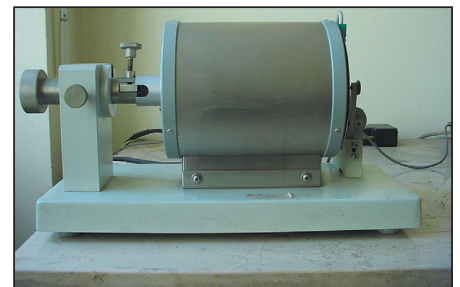


Figure 1 – Tensiomètre Steger
Steger tensiometer

à ceux du carreau peuvent provoquer des problèmes de tressillage si la température d'assemblage n'est pas correcte.

ANCIENNE MÉTHODE

L'ancienne méthode utilisée pour mesurer l'état de tension d'un émail consistait en une analyse réalisée avec deux instruments différents :

- un dilatomètre traditionnel, qui permettait d'obtenir les courbes de dilatation thermique de l'émail et du carreau et les valeurs de leur coefficient de dilatation thermique (CTE). La pratique courante dans les laboratoires consistait à réaliser des essais de dilatation thermique jusqu'à 400-500 °C, parce que les

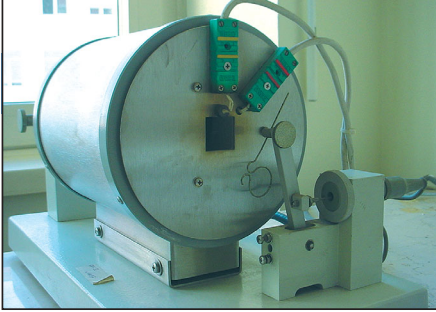


Figure 2 – Tensiomètre Steger : détail du four
Steger tensiometer: detail of the furnace

dilatromètres électroniques traditionnels fonctionnaient avec l'échantillon à analyser : si le matériau se ramollissait ou présentait des phases liquides, comme dans le cas des émaux, la pression imposée par le système mécanique déformait le matériau et le système de mesure risquait de s'endommager ;

– le tensiomètre Steger, qui déterminait la température d'assemblage (en général, elle était nettement supérieure à 400-500 °C, limite de température atteinte avec les essais dilatométriques). L'essai réalisé avec l'ancien tensiomètre Steger (voir figure 1) était très complexe et présentait un inconvénient non négligeable : l'échantillon à tester devait être préparé sur mesure en laboratoire et ne pouvait être prélevé directement sur un carreau. L'échantillon devait être très long (30 cm) et ne pas être placé complètement à l'intérieur du four (voir figure 2) parce que ses extrémités devaient être à l'extérieur pour que la mesure puisse être faite. Par conséquent, la température de l'échantillon n'était pas homogène.

Or, il est inutile de réaliser des essais dilatométriques à une température inférieure au point d'assemblage émail-carreau. Les données obtenues grâce aux essais de dilatation thermique ne peuvent en effet pas être combinées aux résultats d'essai obtenus avec le tensiomètre Steger, afin de déterminer l'état de tension d'un carreau émaillé. Il faut appliquer une technique capable d'étudier le comportement thermique des matériaux au-dessus du point de ramollissement.

NOUVELLE TECHNIQUE OPTIQUE

La technique d'analyse présentée ici est basée sur l'appareil Misura Flex-ODLT produit par EXPERT SYSTEM SOLUTIONS, représenté figure 3, qui combine les fonctions des deux instruments mentionnés ci-dessus. Cet instrument fonctionne sans contact avec les échantillons testés ; ainsi leur comportement n'est jamais modifié par le système de mesure. Les échantillons peuvent être prélevés directement sur un carreau industriel, puis ils sont placés dans un four équipé d'un contrôleur automatique de la température qui peut

Les dilatromètres optiques* / Optical dilatometers*

Les méthodes pour mesurer les changements dimensionnels d'un échantillon avec un faisceau lumineux peuvent se classer en deux catégories : le faisceau réfléchi et le faisceau direct.

Faisceau réfléchi

Le premier dilatromètre optique a été inventé au XVIII^e siècle par Abbe et Fizeau. Il est basé sur un faisceau réfléchi de lumière monochromatique et la mesure du déplacement est réalisée en comptant les franges d'interférence entre le faisceau avant et le faisceau réfléchi. Cependant, afin de mesurer la dilatation thermique à des températures élevées, l'échantillon doit être placé sur un support à l'intérieur du four. Or, le support a sa propre dilatation thermique. Afin d'obtenir une bonne précision, il faut mesurer la dilatation du support de l'échantillon et la soustraire de la dilatation réelle de l'échantillon. La meilleure façon d'y parvenir est de séparer le faisceau laser en deux faisceaux lumineux réfléchés par le haut de l'échantillon et par le support d'échantillon, ou par les deux extrémités de l'échantillon. Cette méthode s'est avérée très précise, mais limitée par le facteur de réflexion de la surface de l'échantillon. Si celui-ci est non réfléchissant, ou le devient pendant l'essai, il faut utiliser un miroir : la méthode de travail perd alors l'avantage d'être sans contact et devient quasiment similaire à celle du dilatromètre électronique.

Faisceau direct

Le système de mesure à faisceau direct permet de surmonter ce problème, parce que l'échantillon est mesuré par l'image qu'il projette sur une caméra CCD éclairée par un faisceau de lumière direct. En utilisant un faisceau de lumière d'une longueur d'onde courte, par exemple lumière bleue d'une longueur d'onde inférieure à 0,5 µm, et une caméra CCD très haute résolution (résolution effective inférieure à 0,5 µm par pixel), on peut obtenir une bonne résolution.

There are several methods for measuring the dimensional changes of the sample with a beam of light and they can be summarised in two categories: reflected beam and direct beam.

Reflected beam

The first optical dilatometer was invented by Abbe and Fizeau in the second half of the XVIIIth century. This design uses a reflected beam of monochromatic light and the measurement of the displacement is carried out by counting the interference fringes between the forward going beam and the reflected beam. But in order to measure thermal expansion up to high temperatures the sample has to be set on a sample holder inside the furnace and the sample holder also has its own thermal expansion. In order to achieve good accuracy it is necessary to measure the expansion of the sample holder and subtract it from the actual expansion of the specimen. The best way to do this is to split the laser beam into two beams of light, which are reflected by the top of the sample and by the sample holder or by both ends of the specimen. This method proved to be very accurate, but it is limited by the reflectance of the surface of the specimen. If the specimen is non-reflective, or becomes nonreflective during the test, it is then necessary to use a mirror. Working in this way, this method loses the advantage of being non-contact and becomes substantially similar to the electronic dilatometer.

Direct beam

The direct beam measuring system overcomes this problem because the specimen is measured by the image that it projects on a CCD when it is lighted by a direct beam of light. Using a beam of light with a short wavelength (for example a blue light with a wavelength below 0.5 µm) and a very high resolution CCD (actual resolution of 0.5 µm per pixel of the camera) it is possible to achieve good resolution.

Extrait de / From Qualicer 2004. Dilatrométrie optique à double faisceau
Double Beam Optical Dilatometry

atteindre une vitesse de chauffage de 30 °C/mn et une température maximale de 1 400 °C. Toute la partie expérimentale de l'étude a été réalisée en utilisant l'instrument optique représenté figure 3.

PHASE EXPÉRIMENTALE

La phase initiale a consisté à déterminer la température d'assemblage de l'émail et du carreau. L'échantillon est un tessou émaillé prélevé sur un carreau cuit industriellement et non un échantillon fait spécialement pour l'essai, comme avec l'ancien tensiomètre Steger. Il (voir figure 4) repose sur deux barrettes de maintien, espacées

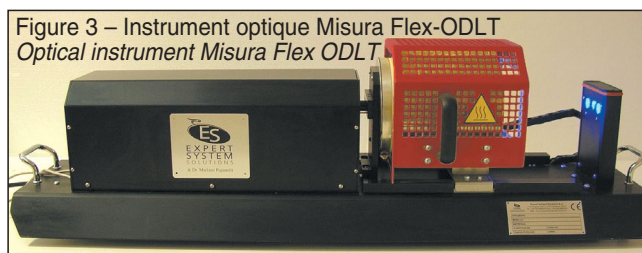


Figure 3 – Instrument optique Misura Flex-ODLT
Optical instrument Misura Flex ODLT

de 70 mm. Une caméra filme le centre de l'échantillon, qui se déplace vers le bas et vers le haut pendant l'essai.

A la figure 5, la flexion du carreau émaillé est représentée en fonction de la température. On peut voir que l'échantillon fléchit jusqu'à 600 °C, puis se redresse. La flexion négative est due au fait que le carreau possède un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui de l'émail. La flexion atteint son maximum lors de la transition du quartz, quand le coefficient de dilatation thermique du carreau est maximal. Après ce point, la flexion commence à diminuer, parce que la réduction de la viscosité de la phase vitreuse permet l'écoulement visqueux et absorbe complètement les tensions. Au début de la phase de refroidissement, l'émail est liquide et suit la contraction du

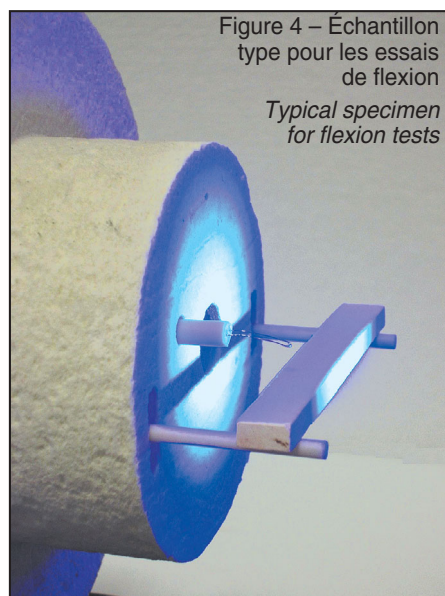
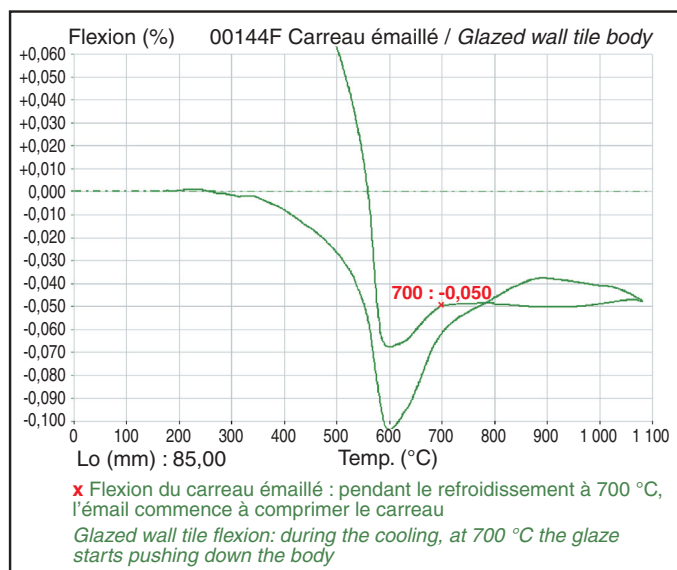


Figure 5 – Courbe de flexion d'un carreau émaillé / Flexion curve of the glazed body



carreau sans développer de tensions. Puis, une variation abrupte de l'inclinaison de la courbe de flexion survient : cela signifie que l'émail est redevenu rigide, et commence à créer une tension induisant ainsi une flexion de l'échantillon. La température d'assemblage est identifiée par rapport à ce point, qui est fixé pour ce cas à 700 °C.

La seconde phase, réalisée avec le même instrument, consiste à faire des essais de dilatation thermique sur l'émail et le carreau cuits. Dans ce cas, deux rayons lumineux éclairent les extrémités d'un échantillon de 50 mm de long (voir figure 6) placé horizontalement dans le four et deux caméras numériques capturent les images des cent derniers microns de chaque extrémité. L'échantillon, complètement libre de se dilater ou de se contracter, est mesuré par l'image qu'il projette sur une CCD.

La figure 7 représente les courbes de dilatation thermique de l'émail et du carreau. Pour la courbe, on pourrait établir une comparaison avec les résultats fournis par un dilatomètre à poussoir électronique traditionnel. La première partie de la courbe sera quasiment similaire, mais des différences significatives apparaîtront à une température supérieure (au-dessus du point de ramollissement).

La courbe obtenue avec l'instrument optique Misura montre un raccourcissement de l'échantillon mais, dans ce cas, l'échantillon se rétracte parce que la tension de surface arrondit les bords, et non parce que le poussoir se déforme.

La figure 8 montre un recouvrement de la courbe de flexion avec les deux courbes

de dilatation thermique. La courbe de dilatation thermique de l'émail coïncide avec celle du carreau selon la température d'assemblage. Ainsi, les deux courbes ne coïncident plus à l'origine (température ambiante). Cette différence est en effet située au niveau de traction/compression qui s'est établi entre l'émail et le carreau céramique. Dans ce cas, on peut voir que le carreau, après refroidisse-

ment, est plus court que l'émail et le maintient donc en compression. Les conditions de tension du carreau émaillé ne débouchent pas nécessairement sur des problèmes de tressailage.

La situation opposée, obtenue suivant la méthode utilisée pour l'exemple précédent, est représentée figure 9. Dans ce cas, l'émail peut présenter des problèmes de tressailage, parce qu'il est en état de traction pendant toute la phase de refroidissement au-dessous de la température d'assemblage. Pour cette raison, l'émail demeure plus court par rapport au carreau après refroidissement. La simple comparaison des deux coefficients de dilatation thermique prête à confusion : rien d'anormal n'apparaît. En effet, le coefficient de dilatation thermique de l'émail ($5,38 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) est inférieur à celui du carreau ($6,92 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Le problème réside dans la température d'assemblage, qui correspond au fort changement d'orientation de la dilatation thermique de l'émail. Finalement, la présence d'une couche éventuelle d'engobe est une variable supplémentaire qui doit être prise en compte et peut être étudiée avec cette procédure.

CONCLUSIONS

La nouvelle méthode optique décrite dans l'étude présente de nombreux avantages. Premièrement, les échantillons à tester peuvent être obtenus directement à partir d'un produit industriel, ce qui n'était pas possible avec l'ancien tensiomètre Steger. L'état de tension des carreaux émaillés peut être déterminé en utilisant uniquement le nouvel instrument Misura, qui est à la fois un dilatomètre et un tensiomètre.

Finalement, il est possible de réaliser des essais de dilatation thermique et de flexion même sur des matériaux qui ne peuvent être mesurés avec les dilatomètres traditionnels, à cause du ramollissement ou du développement d'une phase liquide. Pour cette raison, les résultats d'essai de dilatation thermique peuvent être corrélés avec les résultats d'essai au tensiomètre Steger, afin d'empêcher le défaut de compatibilité le plus sérieux, le tressailage.

During firing, a glaze applied on a tile undergoes some transformations, which can be simply listed as: evaporation of the forming water of the clay components, glass transition and softening. In correspondence of this point, the glazed part of the glaze starts to melt, giving

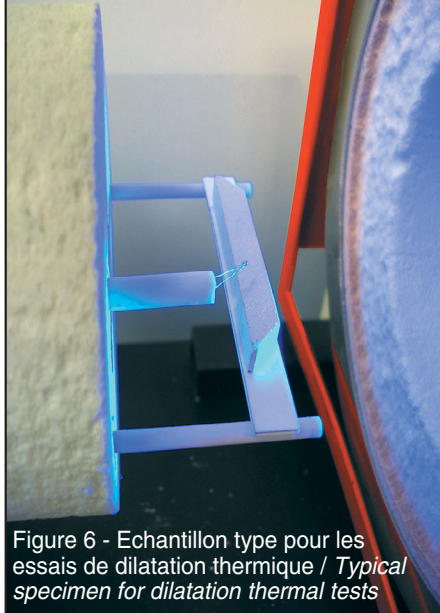


Figure 6 - Echantillon type pour les essais de dilatation thermique / Typical specimen for dilatation thermal tests

as a result a continuous liquid layer. During cooling, the glaze viscosity increases until the glaze becomes rigid and it starts to contract simultaneously with the ceramic body. Since a glass is much more resistant to compression than to traction, the thermal contraction of the glaze during cooling should not exceed the thermal contraction of the ceramic body. If the glaze is in a state of traction with respect to the ceramic body, the defect of crazing may occur and fractures in the vitreous layer appear. On the other hand, peeling is the defect, which may take place if the compressive state is too high. This defect is however less frequent if single firing is adopted, but also in this case some other problems can be present. For example, in the tile industry, a common defect is the fact that the tiles may result difficult to cut with a traditional scoring tile cutter, or the glaze may chip off during the scoring. Another problem for large size ceramic tiles is that an excessive state of compression of the glaze leads to convex tiles. The presence of these defects can be however not simply impute to the coefficients of thermal expansion mismatch between the glaze and the ceramic body, because another parameter should be considered: the coupling temperature between the glaze and the ceramic body. It is important to underline, in fact, that below the coupling temperature, glaze and body are bonded together and they contract in a different amount because of the difference in their thermo-mechanical behaviour, not simply because of the difference in their thermal expansion coefficients. Also glazes with coefficients of thermal expansion lower than the body may give rise to problems of crazing, if the coupling temperature is not right.

OLD METHOD

The old method used to measure the state of tension of a glaze consisting of

an analysis performed with two different instruments:

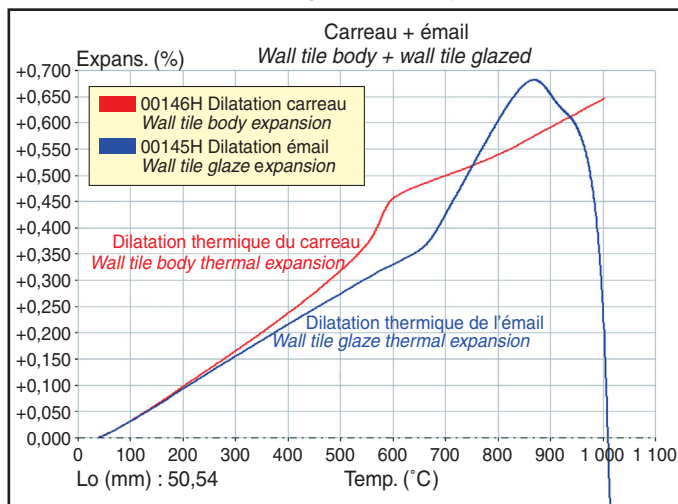
- a traditional dilatometer, which allows to obtain the thermal expansion curves of the glaze and the body and their coefficient of thermal expansion (C.T.E). The common laboratory practice is to carry out thermal expansion tests up to 400-500 °C. This is due to the fact that traditional electronic dilatometers work in contact with the sample to analyse: if the material softens or develops liquid phases, as in the case of glazes, the pressure imposed by the mechanical system deforms the material and the measuring system risks to be damaged;
- the Steger tensiometer, which determines the coupling temperature (in general, it is much higher than 400-500 °C, limit of temperature reached with the dilatometric tests). The test performed with the old Steger tensiometer (see fig. 1) is quite complex and presents the disadvantage that the specimen to be tested has to be prepared on purpose in laboratory and cannot be cut directly from an actual tile. The sample must be very long (30 cm) and it is not placed completely inside the kiln because its extremities must be external in order to do the measurement. As a consequence, the sample temperature is not homogeneous.

A consideration that should be done is that it is useless to perform dilatometric tests up to a temperature lower than the glaze-body coupling point. In fact, in this case the data obtained from the thermal expansion tests cannot be combined together with the Steger tensiometer tests results, in order to determine the state of tension of a glazed body. A technique able to investigate the thermal behaviour of materials over their softening point is required.

A NOVEL OPTICAL TECHNIQUE

The technique of analysis presented in this work is based on an apparatus (Misura Flex-ODLT, produced by Expert System Solutions and shown in figure 3),

Figure 7 – Courbes de dilatation thermique de l'émail et du carreau
Thermal expansion curves of glaze and body



which combines the functions of the two instruments mentioned above. This instrument works with no contact with the samples tested: thus, their behaviour is never modified by the measuring system. The specimens can be cut directly from an industrial tile; then they are placed into the kiln, which is equipped with an automatic temperature controller and can reach a heating rate of 30 °C per minute and a maximum temperature of 1,400 °C. All the experimental part of this work was performed by using the optical instrument shown in fig. 3.

EXPERIMENTAL PART

The first experimental step was the determination of the coupling temperature between glaze and body. The specimen is a bar of glazed material which has been cut directly from a tile industrially fired. It is not necessary to prepare a specific specimen, made on purpose for the test, like in the old Steger tensiometer. Two holding rods, which are 70 mm spaced, support the sample (see fig. 4). A camera frames the centre of the sample, which moves downward or upward during the test.

In fig. 5 the flexion of the glazed body is shown as a function of the temperature. It is possible to see that the sample is bending downward up to 600 °C and then it starts to bend upward. The negative flexion is due to the fact that the body has a higher coefficient of thermal expansion with respect to the C.T.E of the glaze. The flexion reaches the maximum in correspondence to the quartz transition, when the body shows the maximum coefficient of thermal expansion. After this point, the flexion starts to decrease, because the reduction of the viscosity of the glassy phase allows the

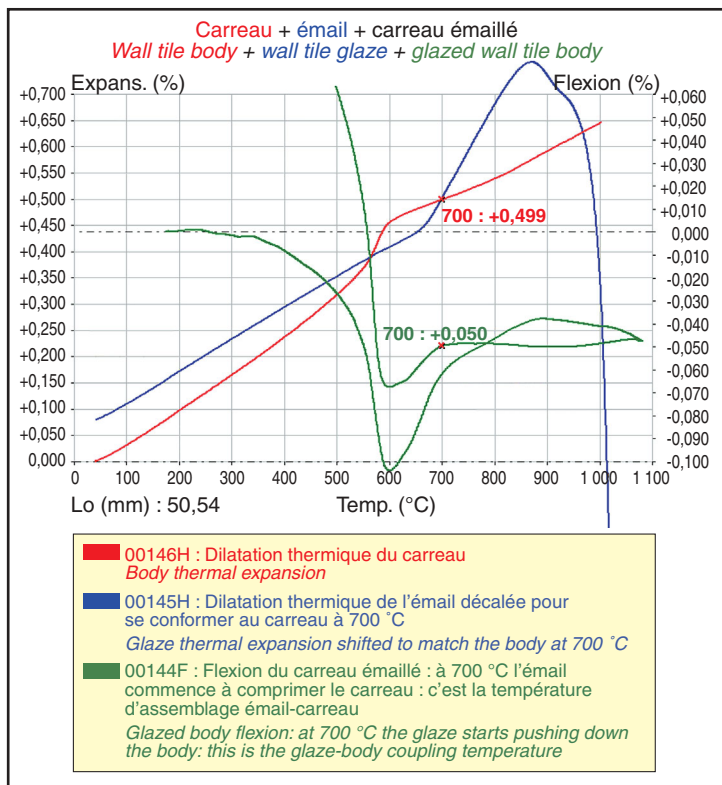


Figure 8 – Les courbes de dilatation thermique de l'émail et du carreau recouvrent la courbe de flexion du carreau émaillé (émail en compression) Thermal expansion curves of glaze and body overlapped with the flexion curve of the glazed body (glaze in compression)

the whole cooling phase below the coupling temperature. For this reason, the glaze remains shorter with respect to the body when cooled down. The simple comparison of the two coefficients of thermal expansion is misleading: nothing anomalous can be seen.

In fact, the glaze coefficient of thermal expansion ($5,38 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) is lower with respect to the body one ($6,92 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

The problem lays in the coupling temperature, which is found in correspondence of the sharp change in slope in the glaze thermal expansion. Finally, the eventual presence of an engobe layer is a further variable which has to be taken into consideration and can be studied with this experimental procedure.

CONCLUSIONS

Many advantages can be found by using the new optical technique presented in this work. First of all, the specimens to be tested can be obtained directly from an industrial glazed product: this was not possible with the old Steger tensiometer. The state of tension of glazed bodies can be determined by using only the new instrument Misura, which combines both the dilatometer and the tensiometer.

Finally, it is possible to carry out thermal expansion and flexion tests even on materials that cannot be measured with traditional dilatometers, because of the softening or the developing of a liquid phase. For this reason, the thermal expansion test results can be correlated with the Steger tensiometer test results, in order to prevent the most serious compatibility defect, i.e. crazing.

viscous flow and absorbs completely the tensions. At the beginning of the cooling phase, the glaze is liquid and follows the body contraction without developing tensions. Then, an abrupt variation of inclination in the flexion curve occurs: this means the glaze has become rigid again, starting to build up tension and causing the flexion of the sample. The coupling temperature is identified in correspondence of this point: in our case is 700 °C.

The second experimental phase, performed with the same instrument, consists of the thermal expansion tests performed on the fired glaze and ceramic body. In this case, two beams of light illuminate both the ends of a specimen 50 mm long placed horizontally into the furnace and two digital cameras capture the images of the last few hundreds microns of each tip. The specimen, completely free to expand or contract, is measured by the image that it projects on a CCD.

In fig. 7, the thermal expansion curves of the glaze and the ceramic body are represented. In the case of the glaze thermal expansion curve, a comparison with the results provided by a traditional electronic push rod dilatometer could be done. The first part of the curve will be very similar, but more significant differences will appear at higher temperature (over the softening point). The curve obtained with the optical instrument Misura shows a shortening of the sample, but in this case the sample is actually becoming shorter because the surface tension is rounding the edges, not because the push rod is deforming it. In fig. 8, the flexion and the two thermal expansion curves are overlapped. The

glaze thermal expansion curve is translated so that it coincides with the body thermal expansion curve in correspondence of the coupling temperature. In this way, the two curves do not coincide anymore at the origin (room temperature). This difference is indeed the level of traction/compression, which has established between the glaze and the ceramic body. In the case studied, it is possible to see that the ceramic body after cooling is shorter than the glaze and therefore keeps it in compression. The tension conditions of the glazed body are far away to lead to problems of crazing.

The opposite situation is provided in fig. 9, obtained following the method used for the previous example. In this case, the glaze may present problems of crazing, because it is in a state of traction during

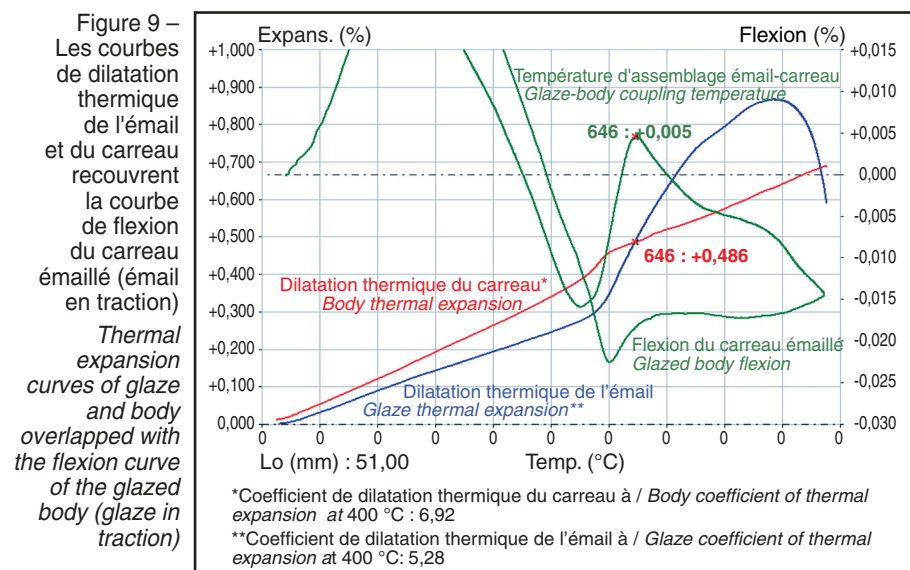


Figure 9 – Les courbes de dilatation thermique de l'émail et du carreau recouvrent la courbe de flexion du carreau émaillé (émail en traction) Thermal expansion curves of glaze and body overlapped with the flexion curve of the glazed body (glaze in traction)