

The properties of ceramic material during the firing process

by Mariano Paganelli

Expert System Solutions (Modena, Italy)

Le proprietà del materiale ceramico durante il processo di cottura

Just 30 years ago the ceramic industry was considered to have reached its technological limits, with nothing left to invent. History, however, showed this not to be the case and in recent years the industry has developed enormously, bringing a wealth of new ideas, new technologies, new products and new markets.

Traditional ceramic technology is the oldest technology developed by mankind with a pedigree dating back over several tens of thousands of years. Ever since it was invented, the key to this technology has been the firing process, an operation that has been shrouded in myth and secrecy, considered an art and as such kept religiously secret. This situation remained substantially unchanged for thousands of years, as witnessed by the efforts made in Europe to produce porcelain in the late 17th century, almost 800 years after the Chinese.

There is no standard benchmark for firing cycles. The ceramic material undergoes a thermal treatment that continues until satisfactory mechanical characteristics have been attained. The composition and microstructure can be extremely variable due to a series of incomplete reactions that have not reached a state of equilibrium.

The firing cycle is still considered the most important stage of the production process, but at the same time it is also often the least understood. To a large extent it continues to be shrouded in mystery and is considered more of an art than an exact science.

Firing of ceramic products is not a simple process of heating and cooling, but instead a complex thermal treatment that must take account of the transformations that occur in the material.

Increasingly fast firing cycles make it essential to maintain precise control over process parameters and to have a deep understanding of the behaviour of the material during the entire thermal treatment.

Technological progress has been accompanied by the development of kilns capable of controlling all the parameters of the thermal treatment and also new body formulations capable of withstanding firing cycles lasting just a few tens of minutes.

È sorprendente pensare che quasi 30 anni fa, nel settore ceramico, c'era la convinzione diffusa che ormai non ci fosse più niente da inventare, che si fosse già raggiunto il limite consentito dalla tecnologia. La storia ha puntualmente smentito le previsioni, con un'incredibile fioritura di nuove idee, nuove tecnologie, nuovi prodotti, nuovi mercati.

La tecnologia ceramica tradizionale è senza dubbio la prima tecnologia sviluppata dall'uomo alcune decine di migliaia di anni fa. Fin da allora, la chiave di questa tecnologia è stata la fase di cottura, circondata dal mito, considerata un'arte e mantenuta religiosamente segreta. Questa situazione è rimasta praticamente immutata per migliaia di anni, basti pensare agli sforzi fatti in Europa alla fine del XVII secolo per arrivare a produrre la porcellana, con almeno 800 anni di ritardo rispetto ai cinesi.

Non esiste nessuno standard di riferimento per i cicli di cottura. Il materiale ceramico viene sottoposto ad un trattamento termico fino al punto in cui assume caratteristiche meccaniche soddisfacenti. La composizione e la microstruttura possono essere estremamente variabili e sono il risultato di una serie di reazioni incomplete che non hanno raggiunto uno stato di equilibrio.

Il ciclo di cottura è ancora la fase del processo considerata di maggiore importanza, ma, di fatto, il più delle volte è la meno conosciuta, è ancora circondata da miti e leggende metropolitane e viene considerata come un'arte piuttosto che come una scienza.

La cottura dei prodotti ceramici non è un semplice processo di riscaldamento e di raffreddamento, ma un trattamento termico complesso che deve tenere conto delle trasformazioni che avvengono nel materiale.

I cicli di cottura sempre più veloci richiedono un controllo molto accurato dei parametri di processo e una profonda comprensione del comportamento del materiale durante tutto il trattamento termico.

L'evoluzione tecnologica è stata accompagnata dal contemporaneo sviluppo di forni di cottura in grado di controllare tutti i parametri del trattamento termico, ma anche di nuove formulazioni degli impasti, capaci di sopportare cicli di cottura di poche decine di minuti.

Thermal treatment and body formulation: the contribution of non-contact measuring techniques

Most of the results that have now been achieved – unthinkable just a few years ago – are based on efforts to improve the characteristics of the product at the end of the firing cycle, in other words after leaving the kiln. Very little attention has been paid to improving the behaviour of material during the firing cycle, i.e. inside the kiln. For many years, the unfulfilled dream of ceramic producers was to be able to view the transformations that take place during the firing cycle so as to gain a better understanding of the end result of the process.

Today it is possible to measure various physical and thermomechanical properties of samples of ceramic material to a high degree of precision during a thermal treatment identical to that of a production kiln. This is done using a series of laboratory instruments that are able to perform non-contact measurements and to reach the same heating and cooling speeds that are recorded during industrial cycles.

One of the greatest difficulties faced by ceramic researchers in company laboratories is to determine the relationship between body formulation and the ideal thermal treatment. In reality, the problem is generally tackled the other way round. In other words, a given firing cycle is established, after which attempts are made to define a body formulation that gives the best results. When performing the firing tests in industrial kilns it is not possible to adopt an ideal approach to the problem (i.e. determining the ideal thermal treatment for each body), as the firing curve of the industrial kiln has to be set in advance. A body formulation that does not achieve complete sintering at 1200°C may prove extremely stable at 1230°C, but if the kiln used to perform the firing tests only reaches 1200°C there is no way of knowing that a better result would have been attained with a 30°C increase in temperature. This approach involves an enormous wastage of potential and results in standard, non-optimised values being used for the process parameters.

The most widely used tool for this kind of analysis is the gradient kiln, which consists of several chambers at increasing temperatures. Even in this case, however, the information that is obtained is not entirely correct as the result is evaluated at the end of the firing process and over a fairly narrow range of temperatures.

One of the most interesting

Trattamento termico e formulazione dell'impasto: il contributo delle tecniche di misura senza contatto

La maggior parte dei risultati ottenuti fino ad oggi (impensabili solo qualche anno fa) sono il frutto di sforzi mirati al miglioramento delle caratteristiche del prodotto alla fine del ciclo di cottura, ovvero dopo l'uscita dal forno. Poca attenzione è stata prestata al miglioramento del comportamento del materiale durante il ciclo di cottura, ovvero all'interno del forno. Per molti anni il sogno proibito dei ceramisti è stato proprio quello di poter vedere le trasformazioni che avvengono durante il ciclo di cottura, in modo da comprendere meglio il risultato finale del processo.

Oggi è possibile misurare con grande precisione diverse proprietà fisiche e termo-meccaniche su campioni di materiale ceramico durante un trattamento termico uguale a quello del forno di produzione, grazie ad una serie di strumenti di laboratorio in grado eseguire misure senza contatto con il materiale e di raggiungere le stesse velocità di riscaldamento e di raffreddamento che si registrano nei cicli industriali.

Una delle difficoltà più grandi che assillano i ricercatori ceramici nei laboratori delle aziende è la definizione del rapporto tra la formulazione dell'impasto e il suo trattamento termico ideale. In realtà, nella maggior parte dei casi, il problema viene affrontato al contrario: ovvero, fissato un dato ciclo di cottura si cerca di definire una formulazione di impasto che dia i risultati migliori. Eseguendo le prove di cottura nei forni industriali non è possibile affrontare il problema nel modo più corretto, ovvero definire per ogni impasto il suo trattamento termico ideale, in quanto la curva di cottura del forno industriale è già predeterminata. Una formulazione di impasto che non raggiunge la completa sinterizzazione a 1200°C, potrebbe poi rivelarsi estremamente stabile a 1230°C, ma se il forno in cui vengono eseguite le prove di cottura è a 1200°C non c'è modo di sapere che alzando la temperatura di 30°C si otterrebbe un risultato migliore. Lavorando in questo modo si sprecano enormi potenzialità e si provoca un livellamento tecnologico intorno ai parametri di processo più comuni. Lo strumento più utilizzato per questo tipo di indagini è sempre stato il forno a gradienti, costituito da diverse camere a temperatura crescente, ma anche in questo caso l'informazione che si ottiene non è completamente corretta, in quanto il risultato viene valutato alla fine del ciclo di cottura e su un intervallo di temperatura abbastanza ristretto.

Una delle possibilità più interessanti è quella di mi-

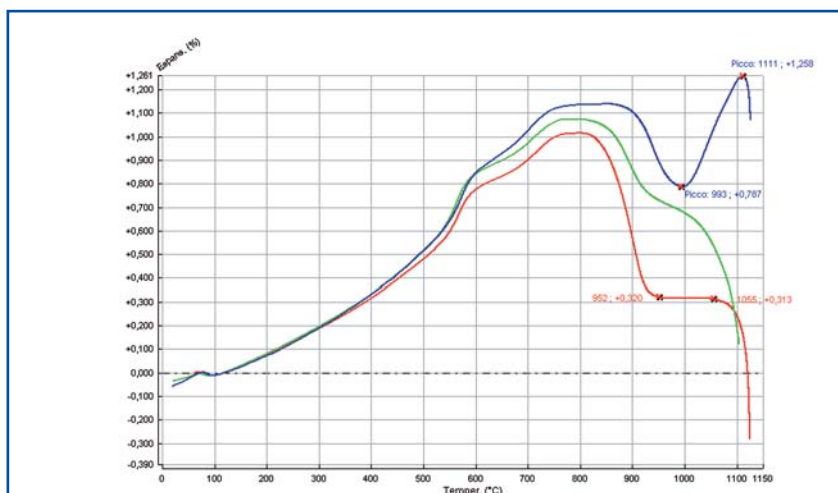


Figure 1: Sintering curves for monoporosa body with different formulations, performed with Misura ODLT double beam horizontal optical dilatometer from Expert System Solutions.

Figura 1: Curve di sinterizzazione di impasti da monoporosa con formulazioni diverse, eseguite con il dilatometro ottico orizzontale senza contatto a doppio raggio Misura ODLT della Expert System Solutions.

capabilities is that of measuring with precision the dimensional variations of the material as a function of temperature and time during the thermal treatment.

This type of information makes it possible to optimise the thermal treatment according to body formulation instead of being forced to proceed the other way round.

- **Figure 1** illustrates the variability in behaviour that can be observed in a monoporous body following small changes in formulation.
The curves show the dimensional variations of the material subjected to the same thermal treatment.
- The **red curve** remains horizontal over a wide temperature range, between 952°C and 1055°C; this means that the material does not undergo dimensional variations over an interval of more than 100°C and the optimal firing temperature is around 1040-1050°C, inside the stability interval but close to the higher temperature to assure maximum growth of the neoformation crystalline phases.
- The **blue curve** refers to the same body but with one raw material changed. As can be seen, this has devastating effects: the curve rises sharply above 993°C but then falls again when the temperature exceeds 1111°C. There is no stability interval at all and the body reacts differently to temperature variations according to whether it is above or below the peak expansion temperature of 1111°C. Firing has to be performed at precisely 1111°C because this is the temperature at which the neoformation phases are maximised, but shrinkage is liable to increase if the temperature either falls or rises!
- The **green curve** refers to a change in formulation that has the opposite effect, i.e. the body continues to shrink over the entire temperature range. From a certain point of view, this situation is better than the previous one because at least the shrinkage curve does not display a slope inversion, so the body reacts in the same way over the entire temperature range of the firing zone. However, this situation reflects poor growth of neoformation crystalline phases. A porous body with insufficient formation of crystalline phases may display severe problems of delayed crazing due to expansion caused by the re-hydration of the extremely large internal surface area of the porous ceramic body.

If we are limited to evaluating the effects of variations in composition by measuring shrinkage of the sample at the kiln exit, we will be unable to gain an understanding of the kinetics of the process. And yet these effects have an enormous impact on the day-to-day management of production in a ceramic factory.

A body like the one represented by the red curve displays a high tolerance towards accidental variations in technological parameters, whereas the other two bodies are extremely sensitive to even the smallest variations in either composition or firing conditions. In particular, the last of the bodies considered creates severe problems due to delayed crazing, which can emerge even many months after production.

surare con precisione l'andamento delle variazioni dimensionali del materiale in funzione della temperatura e del tempo durante tutto il trattamento termico. Questo tipo di informazione consente di ottimizzare il trattamento termico in funzione della formulazione dell'impasto, invece di limitarsi a fare il contrario.

La **figura 1** illustra la grande variabilità di comportamento che si può manifestare su un impasto da monoporosa in seguito a modeste variazioni sulla formulazione. Le curve mostrano la variazione dimensionale del materiale sottoposto allo stesso trattamento termico.

- La **curva rossa** rimane orizzontale su un ampio intervallo di temperatura, tra 952 e 1055 °C; questo significa che il materiale non subisce variazioni dimensionali su un intervallo di oltre 100 gradi centigradi e la temperatura ottimale di cottura è intorno a 1040-1050 °C, all'interno dell'intervallo di stabilità ma prossima alla temperatura più alta, per garantire la massima crescita delle fasi cristalline di neoformazione.
- La **curva blu** si riferisce invece alla sostituzione di una materia prima sullo stesso impasto, che però ha un effetto devastante: la curva subisce una forte impennata oltre i 993 °C per poi tornare ad abbassarsi quando si supera la temperatura di 1111 °C. Questo impasto non presenta alcun intervallo di stabilità e per di più reagisce in modo opposto alle variazioni di temperatura a seconda che ci si trovi prima o dopo la temperatura del picco di massima espansione di 1111 °C. In questo caso la cottura dovrebbe avere luogo proprio a 1111 °C, perché a questa temperatura si ha il massimo sviluppo delle fasi di neoformazione, con il rischio, però, di trovarsi in una situazione in cui il ritiro aumenta sia aumentando che calando la temperatura!
- La **curva verde** si riferisce ad una variazione di formulazione che produce l'effetto contrario: l'impasto continua a ritirare su tutto l'intervallo di temperatura. Da un certo punto di vista è migliore del precedente, in quanto, per lo meno, la curva di ritiro non presenta inversioni di pendenza, per cui l'impasto reagisce sempre nello stesso modo su tutto l'intervallo di temperatura nella zona di cottura; questa situazione, però, riflette una scarsa crescita di fasi cristalline di neoformazione. Un impasto poroso con un'insufficiente formazione di fasi cristalline può presentare gravi problemi di cavillo tardivo provocato dall'espansione dovuta alla reidratazione della grandissima superficie interna del corpo ceramico poroso.

Se ci si limita a valutare l'effetto delle variazioni di composizione misurando il ritiro del provino all'uscita del forno, non è possibile arrivare a rendersi conto della cinetica del processo. Eppure questi fenomeni hanno un impatto enorme sulla gestione quotidiana della produzione in uno stabilimento ceramico. Un impasto come quello illustrato dalla curva rossa presenta una grande tolleranza nei confronti delle possibili variazioni accidentali dei parametri tecnologici, mentre gli altri due sono sensibilissimi anche a variazioni minime sia della composizione che delle condizioni di cottura. L'ultimo, poi, è una vera e propria bomba a scoppio ritardato, perché il problema del cavillo tardivo si può manifestare anche dopo molti mesi dalla produzione del materiale.

Measurement of pyroplasticity

Another parameter of great technological importance is pyroplasticity, in other words the tendency of the body to deform within a given temperature range.

This parameter affects the productivity of a production plant because it determines the relationship between the thickness and the rate of deformation of the material as a function of firing temperature.

It is now possible to monitor changes in pyroplasticity during the thermal treatment by measuring the bending of a body sample suspended between two supports 70 mm apart.

This measurement is particularly important for bodies that have to be completely sintered because during the final stage of firing they develop an abundant vitreous phase with a sufficiently low viscosity to cause rapid deformation of the material.

The stress suffered by the sample inside the instrument is certainly much greater than that suffered by the material inside the roller kiln.

As the material moves over the rollers, the supporting points shift continuously across the entire width of the piece, whereas in the laboratory instrument the material is suspended on two static supports.

However, unfired ceramic materials may behave in very different ways when subjected to the thermal firing treatment.

In some cases the highest bending rate occurs when fusion of the feldspars commences; then at higher temperatures the tendency to bend falls as the vitreous phase dissolves other mineral components of the body, thus becoming more viscous.

The addition of vitroceraamic materials to bodies can reduce bending, indicating an increase in modulus of elasticity caused by the transition from the vitreous phase to the crystalline phase.

Figure 2 illustrates the behaviour of two samples of body for glazed porcelain tile which have undergone a firing cycle in steps, with periods of 5 minutes each at 1180°C, 1190°C and 1200°C. The y-axis scale is in microns, and represents the sag at the centre of the sample suspended between the two supports 70 mm apart.

The scale on the right is temperature: from this we can see the progression of the thermal cycle, which features five steps at increasing temperatures at 5-minute intervals.

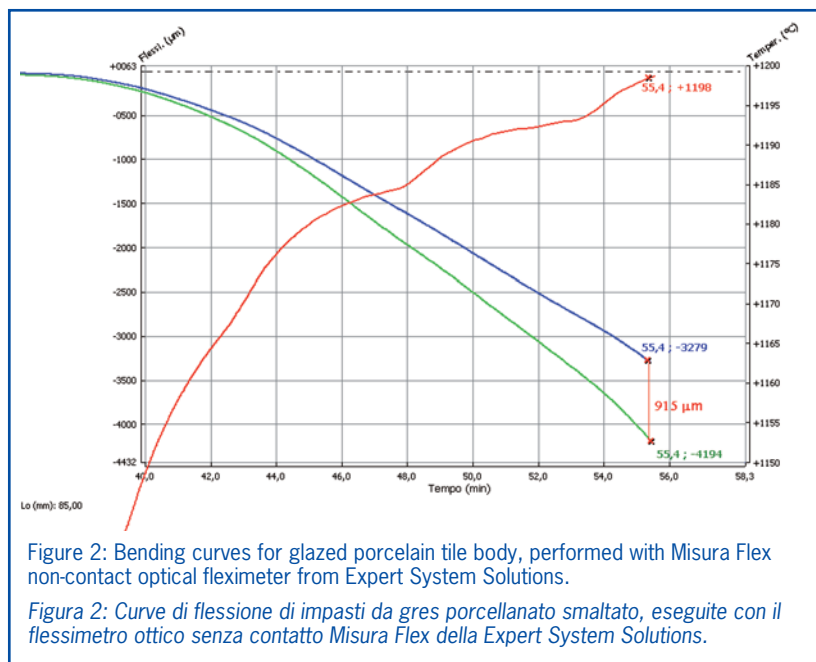


Figure 2: Bending curves for glazed porcelain tile body, performed with Misura Flex non-contact optical fleximeter from Expert System Solutions.

Figura 2: Curve di flessione di impasti da gres porcellanato smaltato, eseguite con il flessimetro ottico senza contatto Misura Flex della Expert System Solutions.

La misurazione della piro-plasticità

Un altro parametro che presenta una grandissima rilevanza tecnologica è la piro-plasticità, ovvero la tendenza dell'impasto a deformarsi in un dato intervallo di temperatura. Questo parametro condiziona la produttività di un impianto di produzione, in quanto determina il rapporto tra lo spessore e la velocità di deformazione del materiale in funzione della temperatura e del ciclo di cottura.

Oggi è possibile seguire l'andamento della piro-plasticità durante tutto il trattamento termico, misurando la flessione di un provino di impasto sospeso tra due supporti distanziati di 70 mm.

Questa misura è molto importante soprattutto per gli impasti che devono essere completamente sinterizzati, perché durante la fase finale della cottura sviluppano una fase vetrosa abbondante con viscosità sufficientemente bassa da provocare una veloce deformazione dei pezzi.

La sollecitazione subita dal provino all'interno dello strumento è sicuramente molto superiore a quella che il materiale subisce all'interno del forno a rulli.

Durante lo spostamento sui rulli, infatti, i punti di appoggio si spostano continuamente lungo tutta la sezione del pezzo, mentre nello strumento da laboratorio il materiale è sospeso su due appoggi statici.

I materiali ceramici crudi, però, quando vengono sottoposti al trattamento termico di cottura, si possono comportare in modi molto diversi.

In alcuni casi la maggiore velocità di flessione si manifesta in corrispondenza dell'inizio della fusione dei feldspati; poi, a temperature più alte la tendenza alla flessione diminuisce, in quanto la fase vetrosa discioglie altre componenti minerali dell'impasto, diventando più viscosa.

L'aggiunta di materiali vetroceramici negli impasti può provocare una riduzione della flessione, che indica un aumento del modulo di elasticità provocato dal passaggio dalla fase vetrosa a quella cristallina.

La figura 2 illustra il comportamento di due provini di impasto per gres porcellanato smaltato che sono stati sottoposti ad un ciclo di cottura a gradini, con permanenza di 5 minuti rispettivamente a 1180, 1190, 1200 °C.

La scala sull'asse delle Y è in micron, e rappresenta la freccia al centro del provino sospeso tra i due supporti con 70 mm di interasse.

La scala sulla destra è la temperatura:

da qui si può vedere l'andamento del ciclo termico che presenta cinque gradini a temperature crescenti per un intervallo di 5 minuti ciascuno.

The red curve is the one in which the temperature rises as a function of time, while the blue and green curves relate to the bending of two body samples. In order to be able to display the progression of the thermal treatment, we need to show on the graph the data regarding bending and temperature as a function of time, which is therefore shown on the x-axis.

The differences in behaviour are very clear, particularly at the temperature at which this body is effectively used, namely 1198°C.

The difference in bending between these two body samples is as high as 28%, a situation that can cause serious production problems, adversely affecting the productivity and quality yield of an entire factory.

The measurements for monitoring the behaviour of the sample during the thermal treatment are all made using the new optical measuring systems, which allow for very precise measurements without any contact with the material under examination.

Most of the properties that are displayed at high temperature would be substantially modified by a measuring system in contact with the material, especially in the sintering stage. Pressure of any kind applied to the sample alters its behaviour.

Using optical systems it is now possible to perform surface tension measurements even on molten glaze and to monitor the behaviour of material as it undergoes successive stages of wetting and drying and its wet surface becomes completely plastic.

La curva rossa è quella della temperatura che aumenta verso l'alto in funzione del tempo, mentre le due curve blu e verde sono relative alla flessione di due provini di impasto. Per poter visualizzare l'andamento del trattamento termico è necessario riportare in grafico i dati relativi alla flessione e alla temperatura in funzione del tempo, che quindi è riportato sull'asse X. Le differenze di comportamento sono molto evidenti, soprattutto alla temperatura di effettivo utilizzo di questo impasto, ovvero a 1198 °C.

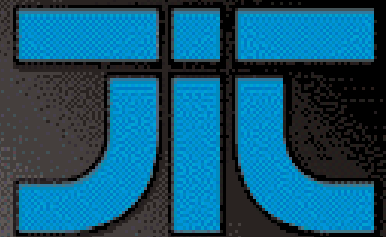
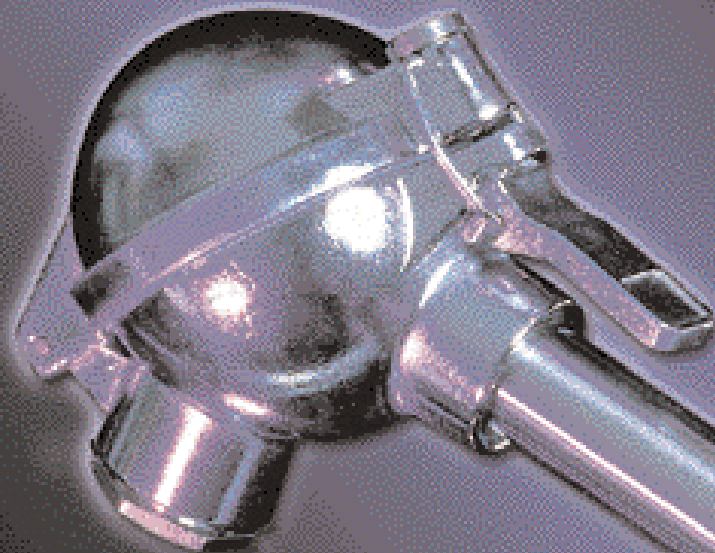
La differenza di flessione tra questi due provini di impasto arriva al 28%, una condizione che può provocare grossi problemi produttivi, condizionando la produttività e la resa di scelta di un intero stabilimento.

Tutte queste misure eseguite seguendo il comportamento del provino durante il trattamento termico sono possibili grazie ai nuovi sistemi ottici di rilevazione, che consentono misurazioni molto precise senza entrare in contatto con il materiale da esaminare.

La maggior parte delle proprietà che si manifestano ad alta temperatura verrebbero fortemente perturbate da un sistema di misura in contatto con il materiale, soprattutto se quest'ultimo è in fase di sinterizzazione.

Una qualsiasi pressione esercitata sul provino ne altera il comportamento.

Utilizzando sistemi ottici è ora possibile effettuare misure di tensione superficiale persino sullo smalto fuso, oppure misurare il comportamento del materiale quando è sottoposto a fasi successive di bagnatura ed essiccamento e la sua superficie bagnata diventa completamente plastica.



CENTRO DI TARATURA
SIT N° 113

IL CENTRO SIT ZAMA SENSOR S.R.L. ESEGUE
TARATURE E CERTIFICAZIONI DI SENSORI ED
APPARECCHIATURE PER LA MISURA DELLA
TEMPERATURA NEL CAMPO $-40^{\circ}\text{C} + 1350^{\circ}\text{C}$.
È ACCREDITATO COME CENTRO DI TARATURA N° 113
DAL SERVIZIO DI TARATURA IN ITALIA (SIT) PER
LE GRANDI TEMPERATURE.
COME TALE FA PARTE DEL SISTEMA
NAZIONALE DI TARATURA (SNTI) ISTITUITO
DALLA LEGGE ITALIANA 272/91, ED
EMETTE CERTIFICATI DI TARATURA
RICONOSCIUTI IN TUTTI I PAESI
ADERENTI ALL'EUROPEAN
COOPERATION FOR
ACCREDITATION (EA).

DAL 1985 L'AZIENDA SVILUPPA E REALIZZA
TERMOCOPIE, TERMORESISTENZE E CAVI COMPENSATI
PER L'INDUSTRIA CHIMICA, ALIMENTARE, CERAMICA, VETRIARIA,
AUTOMOBILISTICA, METALLURGICA E DEL LATERIZIO.

LA GAMMA DEI PRODOTTI È COMPOSTA DA OLTRE 60.000 ARTICOLI.

PIÙ DI 1000 CLIENTI IN OLTRE 20 PAESI ACQUISTANO PRODOTTI ZAMA
SENSOR PER COMPETENZA, SERVIZIO, SERietà E QUALITÀ.

Zama sensor

