

Nuove prospettive nel l'utilizzo delle tecniche ottiche per il controllo di laboratorio e di processo

M. Paganelli: Expert System Solutions / Modena



M. Paganelli, Expert System Solution.

Relazione presentata alla **Giornata di studio** sul tema **"Le materie prime di qualità per piastrelle con elevato valore aggiunto"** organizzata nella Sala Auditorium di Assopiastrelle a Sassuolo il 2 febbraio 2004 dal Gruppo Editoriale Faenza Editrice.

La Expert System Solutions ha recentemente sviluppato nuove tecniche di misura utilizzando i suoi strumenti ottici. Le nuove tecniche riguardano

- la misura della tensione superficiale delle fritte e degli smalti fusi con il microscopio riscaldante Misura HSM;
- la misura della flessione degli impasti crudi soggetti a bagnatura, con il flessimetro

ottico Misura FUEX;
- la misura del comportamento in cottura degli impasti da monoporosa con il dilatometro ottico orizzontale Misura ODLT.

Con queste nuove metodologie le misure vengono eseguite in modo completamente automatico e senza entrare in contatto col campione in esame.

1 - INTRODUZIONE

La Expert System Solutions ha recentemente sviluppato nuove tecniche di misura utilizzando i suoi strumenti ottici. Le nuove tecniche riguardano la misura della tensione superficiale delle fritte e degli smalti fusi con il microscopio riscaldante Misura HSM, la misura della flessione degli impasti crudi soggetti a bagnatura, con il flessimetro ottico Misura Flex, e la misura del comportamento in cottura degli impasti da monoporosa con il dilatometro ottico orizzontale Misura ODLT.

2 - LA MISURA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE SUI VETRI FUSI

La misura della tensione superficiale sui vetri fusi non è mai stata una misura semplice. Tra tutti i metodi che si possono utilizzare, alcuni sono molto complicati. Il metodo dell'insufflamento di bolle d'aria, per esempio, si basa sulla misura del diametro di una bolla d'aria insufflata nel vetro fuso ad una determinata pressione. E' evidente che bisogna essere in grado d'osservare il vetro in trasparenza mentre è fuso, per poter misurare il diametro della bolla, e tutto questo non è affatto facile. Un altro metodo è quello del filo pendente, che però non consente di avere un buon controllo della temperatura: la misura si può fare solo nel momento in cui il vetro rammollisce. Da qualche tempo, le misure di tensione superficiale sui liquidi non vengono più eseguite con sistemi meccanici, ma vengono eseguite con metodi ottici. Infatti analizzando il profilo di una goccia sessile è possibile calcolare con grande precisione il valore della tensione superficiale. La Expert System Solutions ha sviluppato un metodo di analisi del profilo della goccia sessile in grado di eseguire la misura fino a 1600 °C, gra-

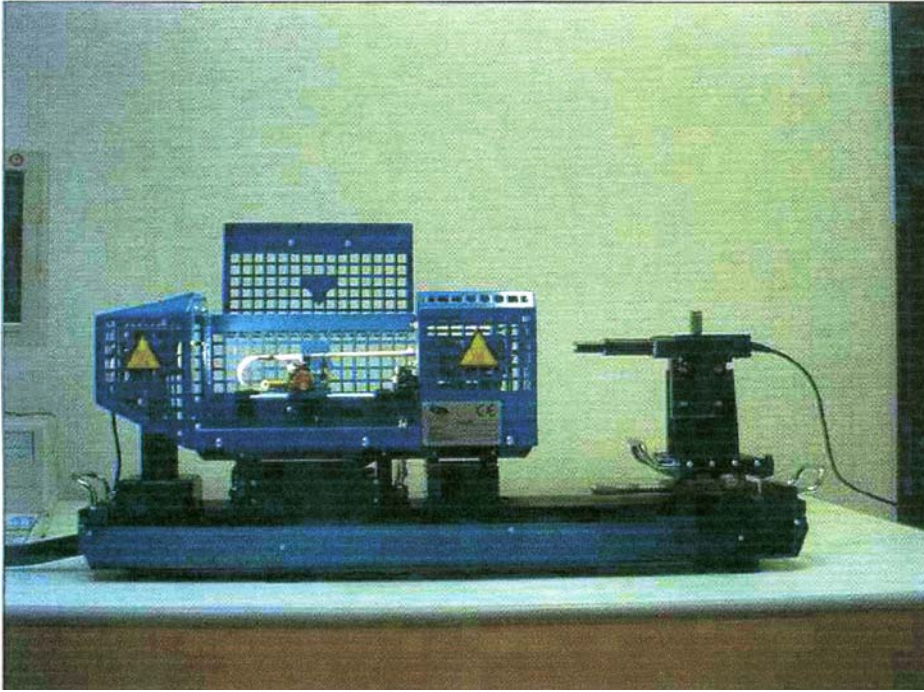


Fig. 1 – Microscopio riscaldante MISURA HSM

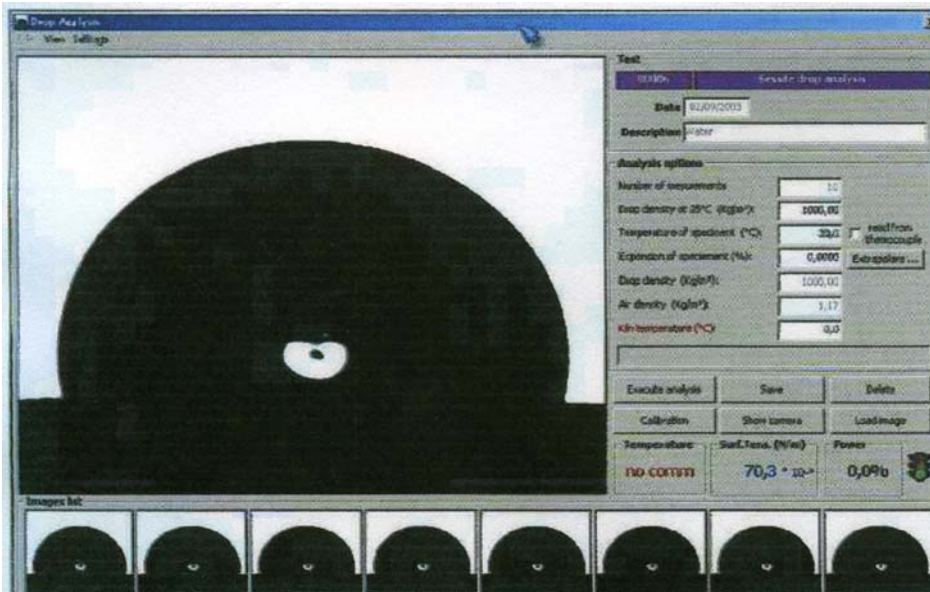


Fig. 2 – Finestra di analisi del programma "Drop Analysis" sviluppato dalla Expert System Solutions.

zie all'utilizzo del noto microscopio riscaldante MISURA HSM (Fig. 1) equipaggiato con un sistema ottico specifico. Ora è possibile, per la prima volta, eseguire la misura della tensione superficiale sul vetro fuso in modo veloce, preciso e completamente automatico (Fig. 2).

Vediamo ora su quale principio si basa questa misura. Il microscopio ri-

scaldante è normalmente utilizzato per la determinazione delle temperature caratteristiche delle fritte: sinterizzazione, rammollimento, sfera, mezza sfera e fusione. Per eseguire queste misure si utilizzano provini molto piccoli, tipicamente di 2 mm x 3 mm. Quando la fritta comincia a fondere e diventa liquida, la tensione superficiale riduce al minimo la superficie del

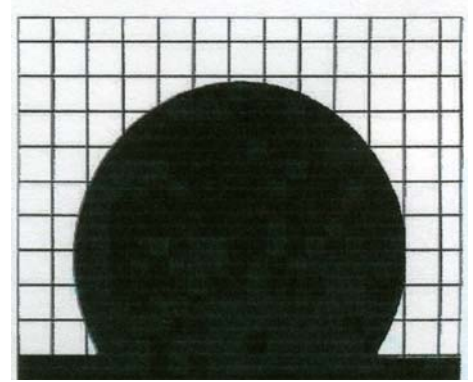


Fig. 3 – Immagine del punto di sfera, determinata con il microscopio riscaldante MISURA HSM.

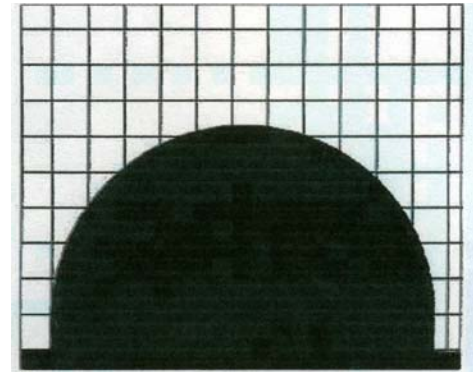


Fig. 4 – Immagine del punto di mezza sfera determinata con il microscopio riscaldante MISURA HSM.

campione, formando una goccia sferica (Fig. 3); successivamente la goccia si adagia sul substrato e assume la forma semisferica (Fig. 4). E' utile, a questo punto, ricordare che sulla superficie della goccia agiscono due forze:

- la prima è la risultante delle tensioni interfaciali liquido-aria, liquido-solido e solido-aria. Se fa tensione liquido aria è superiore alla somma delle altre due si forma la goccia, mentre se è inferiore la goccia si spande sul supporto;
- la seconda forza è la spinta idrostatica, dovuta al peso del liquido, che tende ad appiattirla. Se la goccia assume una forma sferica, significa che la pressione idrostatica è trascurabile rispetto alla tensione superficiale. Per poter calcolare la tensione superficiale è necessario che la massa di liquido contenuto nella goccia sia abbastanza grande da deformare la goccia e farla diventare schiacciata, a forma di cuscino. Una goccia di questo tipo si chiama

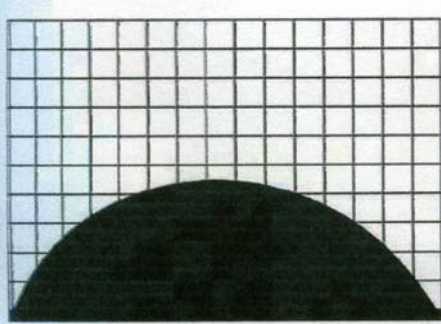


Fig. 5 - Immagine del punto di fusione determinata con il microscopio riscaldante MISURA HSM.

“goccia sessile”. Se la goccia è sferica o semisferica, quindi, la tensione superficiale non si può calcolare. Se la goccia non è sufficientemente schiacciata è necessario aumentare la quantità di materiale, per ottenere una goccia più grande e quindi più pesante. Se la tensione interfacciale liquido-so-lido è troppo bassa, la goccia si espande sul piastrino di supporto (Fig. 5). In questo caso è necessario rivestire la piastrina di supporto con un foglio di platino-rodio, che normalmente ha una altissima tensione interfacciale con il vetro fuso. La Fig. 6 mostra una goccia sessile di vetro sulla piastrina di allumina rivestita di platino e la Fig. 7 mostra l'immagine registrata dalla telecamera digitale.

Fig. 6 – Goccia sessile di vetro fuso su un piastrino di allumina rivestito da un foglio di platino.

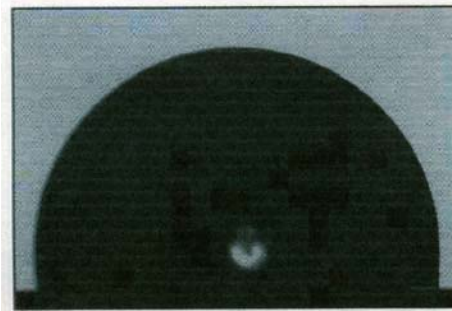
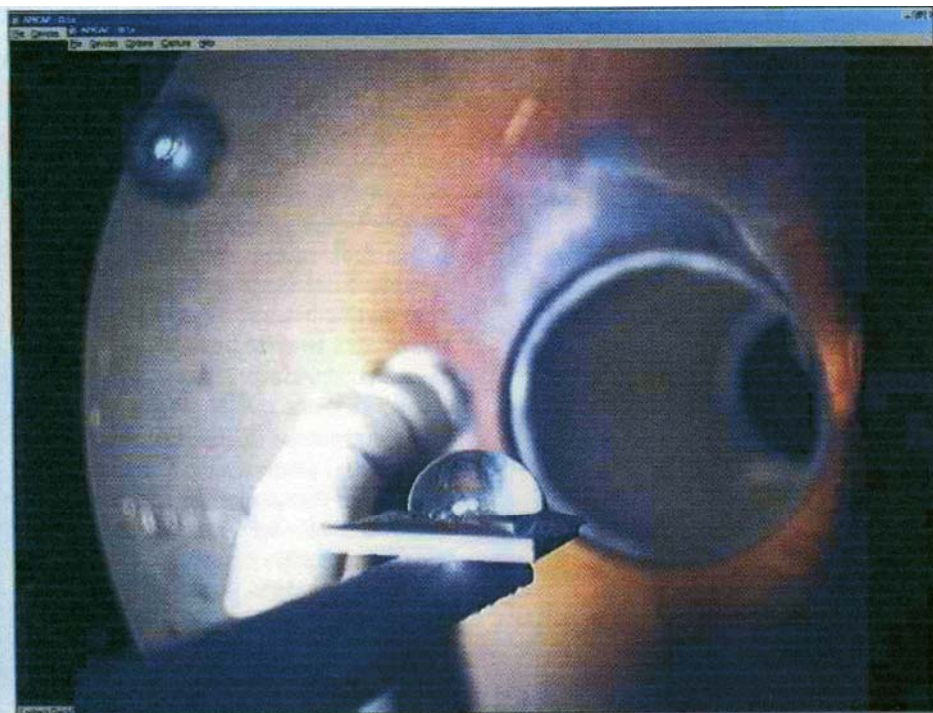


Fig. 7 - Immagine di una goccia sessile di vetro fuso a 1200 °C. La macchia chiara al centro è provocata dall'effetto lente della goccia.

La macchia chiara al centro è provocata dall'effetto di concentrazione dei raggi luminosi a causa della forma sferoidale della goccia trasparente di vetro fuso. La misura della tensione superficiale viene eseguita facendo la media di dieci valori calcolati in base al profilo di altrettante immagini memorizzate in sequenza alla stessa temperatura.

Vediamo su quale modello matematico si basa questo metodo di misura. Il profilo di una goccia sessile non è affatto semplice da descrivere in termini matematici: la superficie, infatti, può essere descritta soltanto specificando due raggi di curvatura per ogni punto (Fig. 8), mentre se la goccia fosse sferica o semisferica potrebbe essere descritta da un solo raggio.

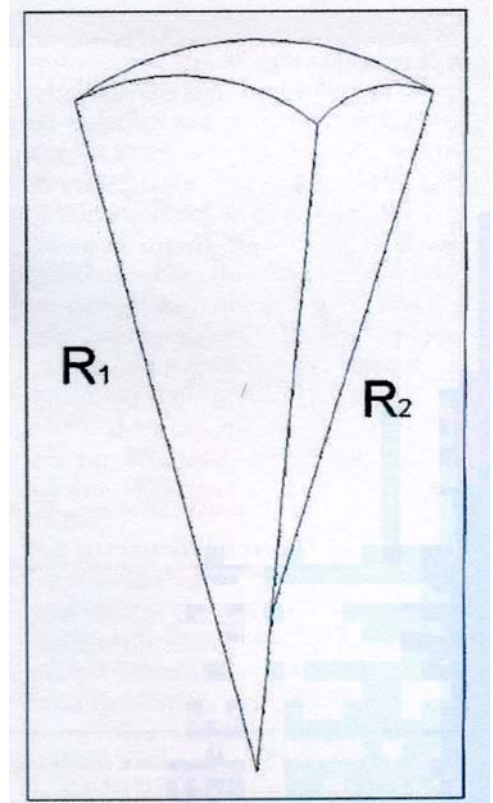


Fig. 8 - La superficie di una goccia sessile può essere descritta da due raggi di curvatura in ogni punto.

$$P_1 - P_2 = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

γ = TENSIONE INTERFACCIALE

P_1 = PRESSIONE SULLA PARETE INTERNA

P_2 = PRESSIONE SULLA PARETE ESTERNA

R_1 = PRIMO RAGGIO DI CURVATURA

R_2 = SECONDO RAGGIO DI CURVATURA

Fig. 9 - Equazione di Young Laplace.

gio di curvatura per tutta la superficie! Nel 1812 i due matematici Young e Laplace scrissero l'equazione che descrive la forma della superficie di separazione tra due fluidi come funzione della tensione superficiale (Fig. 9). Questa equazione si basa su presupposti completamente teorici e rimane valida anche per descrivere la forma di una goccia di liquido appoggiata su di una superficie. Il problema è che tutti i fattori sono interdipendenti per cui sviluppando l'equazione si ottiene una equazione differenziale di 4° grado. Questa equazione non ha soluzioni analitiche note, per cui è necessario cercare di risolverla utiliz-

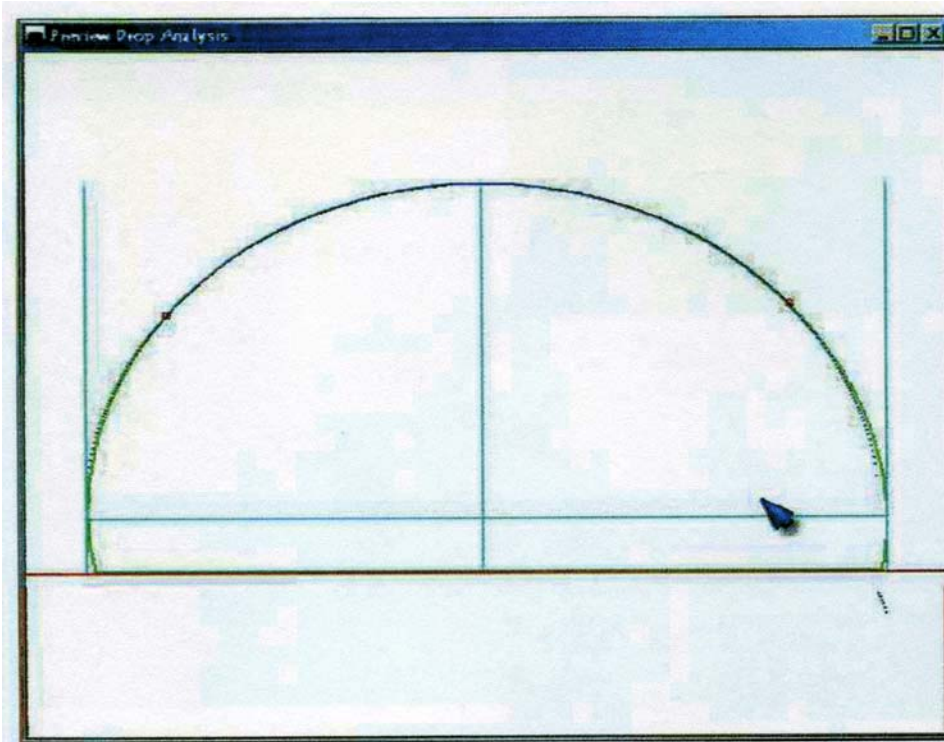


Fig. 10 – Fittine tra il profilo reale e quello calcolato per la parte superiore della goccia.

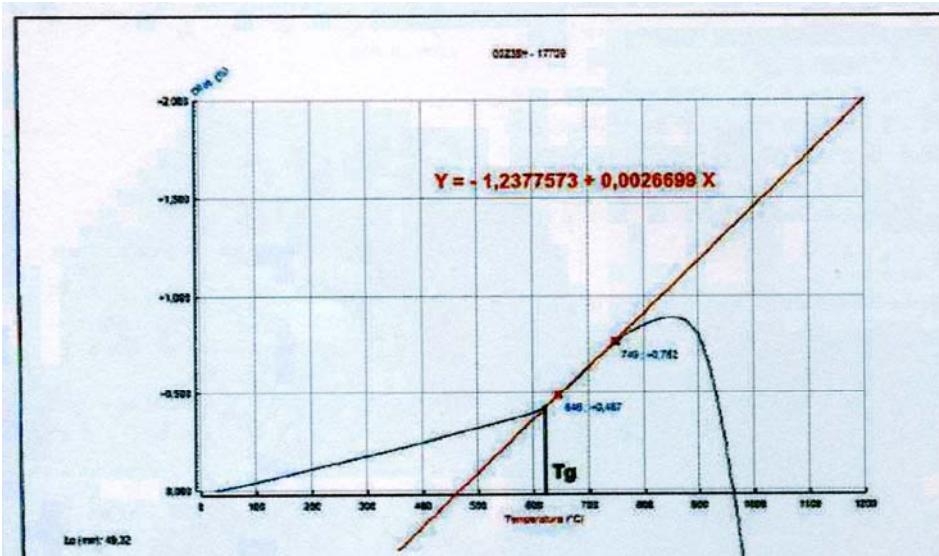


Fig. 11 – Calcolo dell'aumento di volume fuso a qualsiasi temperatura, grazie alla estrapolazione del tratto di curva oltre la temperatura di transizione vetrosa (T_g).

zando un metodo di integrazione numerica. Il metodo che noi abbiamo applicato è stato sviluppato da Davide Paganelli e l'algoritmo di iterazione viene fermato quando la deviazione standard tra il profilo sperimentale e quello calcolato scende al di sotto di 10^{-4} .

Il fitting, però non può essere fatto su tutto il profilo della goccia, perché la parte bassa del profilo è perturbata

dall'angolo di contatto. L'angolo di contatto, infatti, è il risultato di tre forze che agiscono contemporaneamente e che dipendono dalle tensioni interfaciali tra liquido, solido e aria. Se non se ne conoscono almeno due, noti si può calcolare la terza. Di conseguenza la misura dell'angolo di contatto non può servire per la determinazione della tensione superficiale, anzi, la parte del profilo deformata

dall'angolo di contatto deve essere eliminata dall'analisi. Il profilo della parte superiore della goccia (Fig. 10), invece, dipende solamente dalla tensione interfacciale liquido-aria, ovvero dalla tensione superficiale. A questo punto, siamo in grado di descrivere il profilo della goccia sessile secondo l'equazione di Young e Laplace, ma per calcolare la tensione superficiale dobbiamo conoscere le pressioni sulla parete interna e sulla parete esterna della goccia. È evidente che se la pressione dalla parte interna fosse uguale a quella sulla parete esterna, il profilo della goccia sarebbe perfettamente piatto, per cui la pressione dalla parete interna deve essere superiore alla pressione sulla parete esterna, in modo da ottenere una superficie convessa. Le due pressioni dipendono dalla densità dei due fluidi: il fluido all'esterno è l'aria mentre il fluido all'interno è il vetro fuso. La densità dell'aria a tutte le temperature è disponibile in bibliografia, per cui noi abbiamo sviluppato una funzione di interpolazione che fornisce il valore della densità dell'aria a qualsiasi valore di temperatura con una deviazione standard di 10^{-5} .

La densità del vetro fuso, invece, rappresenta un problema difficile da risolvere, perché può essere misurata soltanto immergendo nel vetro fuso un volume noto di platino e misurandone la spinta di Archimede alla temperatura alla quale si vuole misurare la tensione superficiale.

Questo metodo è l'unico in grado di fornire un dato esatto, tuttavia, noi abbiamo messo a punto un metodo d'extrapolazione a partire dalla densità del vetro solido a freddo che consente di ottenere valori con una buona approssimazione.

Il metodo si basa sulla misura della curva di dilatazione con il dilatometro ottico, fino al punto in cui il vetro diventa liquido e il provino si accorcia per effetto della tensione superficiale. Utilizzando il dilatometro ottico, infatti, il ramo di curva ascendente oltre la temperatura di transizione vetrosa è di alcune centinaia di gradi. La pendenza di questo ramo di curva rappresenta il coefficiente di dilatazione del vetro fuso. Estrapolando la curva fino al valore desiderato di temperatura è possibile conoscere l'aumento di volume che il vetro subisce



Fig. 12 – Il flessimetro ottico MISURA FLEX.

tra la temperatura ambiente e qualsiasi valore di temperatura (Fig. 11). Dal momento che il vetro non ha nessuna perdita al fuoco, il valore della massa non cambia, per cui conoscendo l'aumento di volume è possibile calcolare la densità. A questo punto, conoscendo i raggi di curvatura in ogni punto del profilo della goccia e la densità dell'aria e del vetro fuso è possibile ottenere il valore della tensione superficiale. Data la molteplicità dei parametri in gioco, questo metodo di misura non può essere calibrato, ovvero non è possibile eseguire la misura su di un materiale con tensione superficiale nota per poi eseguire una correzione del dato sperimentale in modo da farlo coincidere con il valore standard. Anzi, bisogna fare il contrario: per verificare che tutto funzioni bene è necessario utilizzare un liquido con tensione superficiale nota e il valore misurato deve risultare uguale a quello del materiale standard.

Purtroppo, data l'estrema compilazione dei metodi tradizionali per la misura della tensione superficiale sui vetri fusi, i dati bibliografici sui vetri sono molto dispersi. Per lo stesso tipo di vetro vengono riportati valori compresi in un intervallo abbastanza ampio. Non sono quindi utilizzabili per eseguire un controllo sull'efficacia del metodo. Dal momento che la misura si può fare anche a freddo, noi abbiamo verificato l'efficacia del metodo di misura utilizzando una goccia d'acqua depositata su di un supporto di teflon. Il valore misurato è di $70,3 \times 10^{-3}$ N/m, perfettamente in accordo con il valore tipico dell'acqua distillata.

La tensione superficiale delle fritte e degli smalti viene considerata responsabile di molti effetti e difetti delle piastrelle ceramiche. Il livello di stesura delle superfici lucide, la tendenza a chiudere piuttosto che ad aprire i difetti, la tendenza a stendersi sulla superficie del pezzo oppure ad arricciarsi sono sicuramente effetti legati alla tensione superficiale. E' vero, però, che data la complessità dei metodi disponibili fino ad oggi, questo parametro è stato studiato molto poco.

Il programma di calcolo ceramico Glaze Master, sempre della Expert System Solutions contiene un algoritmo

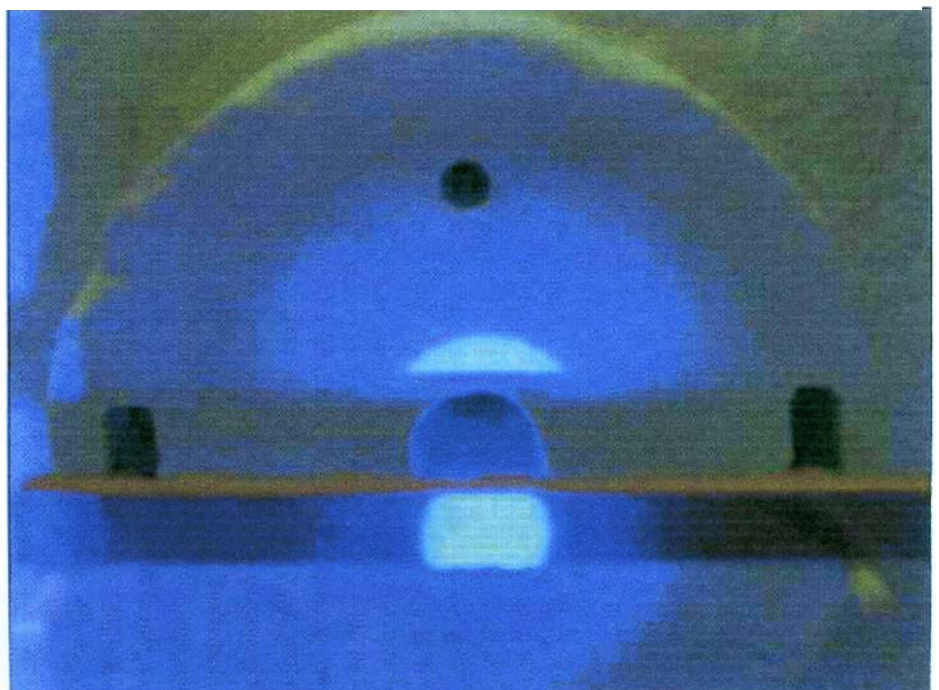
che consente di calcolare il valore della tensione superficiale utilizzando le tabelle di Dietzel, Lion e Appen. Questo calcolo consente una valutazione approssimata del valore della tensione superficiale, in quanto i coefficienti di correlazione tra i vari ossidi e la tensione superficiale sono stati calcolati a partire da una base di un vetro completamente diversa, ovvero il vetro sodico calcico. E' una situazione analoga a quella che si verifica per il calcolo del coefficiente di dilatazione: il valore calcolato ci fornisce un'idea di quale sarà il coefficiente ma non sarà mai uguale al valore misurato.

Noi speriamo che la misura della tensione superficiale delle fritte e degli smalti possa servire per migliorare ulteriormente la qualità del prodotto ceramico, consentendo di garantire standard qualitativi sempre migliori.

3 - LA MISURA DELLA FLESSIONE DEGLI IMPASTI CRUDI SOTTOPOSTI A BAGNATURA

Uno dei problemi che si manifestano sulle linee di smaltatura è sicuramente quello dell'Incurvamento dei pezzi che si manifesta dopo una serie successiva di applicazioni di smalto li-

Fig. 13 – Il provino sospeso tra due supporti con interasse di 70 mm e illuminato con un fascio di luce blu.



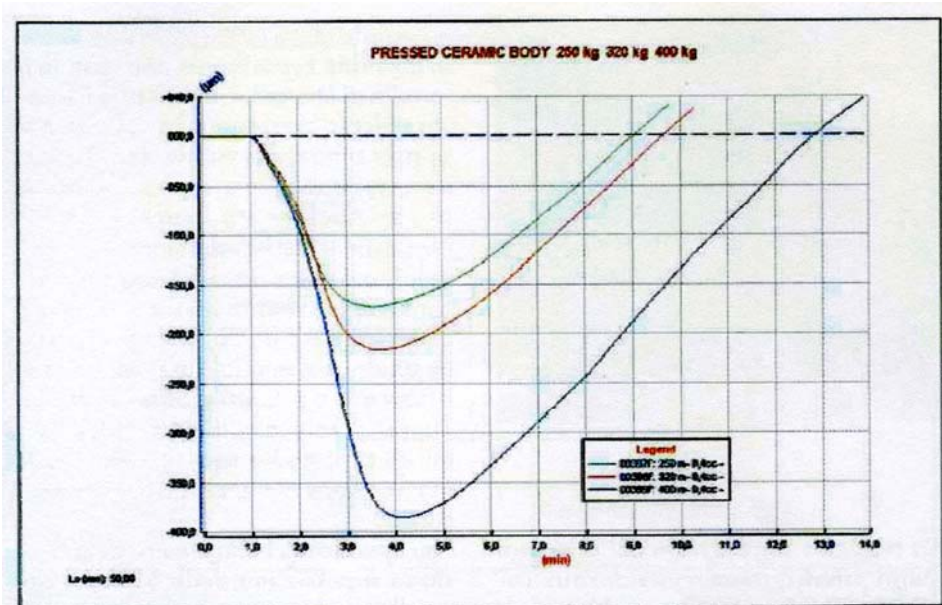


Fig. 14 – Flessione di provini a diversa pressione specifica bagnati con 400 grammi d'acqua per metro quadrato in una sola applicazione.

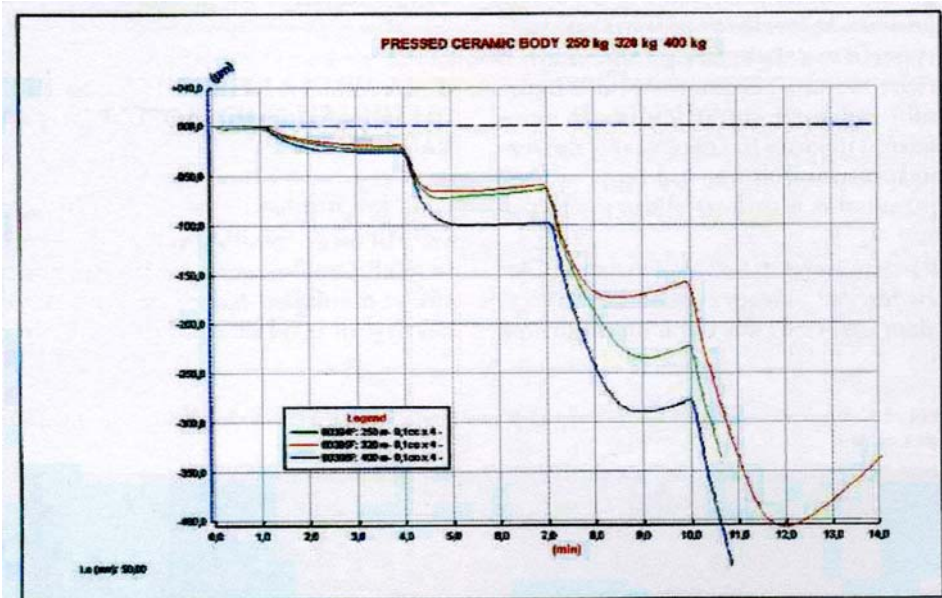


Fig. 15 – Flessione di provini pressati a diverse pressioni specifiche bagnati in quattro applicazioni successive con 400 grammi d'acqua per metro quadrato.

quido. Negli ultimi anni, il numero di decorazioni applicate per serigrafia o per incavografia è sensibilmente aumentato e di pari passo è diminuito lo spessore delle piastrelle, la curvatura dei pezzi è quindi diventata un fattore critico che può pregiudicare la produzione di un'intera linea di smaltatura.

Utilizzando il flessimetro ottico MISURA FLEX (Fig. 12) la Expert System Solution, su suggerimento del Prof. Paolo Zannini dell'Università di Modena, ha recentemente messo a punto un metodo per misurare la flessione del materiale crudo sotto-

posto a bagnatura. Per questa particolare misura, il flessimetro è stato utilizzato a freddo, ma la misura si possono fare anche a caldo.

I risultati seguenti sono stati ottenuti bagnando dei provini di impasto ceramico crudo pressati a diverse pressioni specifiche con un quantitativo d'acqua corrispondente a 400 g/m^2 . Questo quantitativo di acqua equivale alla applicazione di 1 Kg di smalto al metro quadrato, con una percentuale di secco del 60%. il provino è sospeso tra due supporti con interasse

di 70 mm ed è illuminato con un fascio di luce blu. Il sistema ottico rileva la posizione della faccia inferiore del provino.

La Fig. 14 mostra il risultato della bagnatura eseguita in una sola applicazione: tutte e tre le curve, corrispondenti a pressioni specifiche diverse, hanno lo stesso andamento: una forte flessione seguita da un rapido recupero di planarità. Contrariamente a quanto ci si aspetterebbe, il provino pressato con la pressione specifica più elevata ha subito la flessione più marcata.

La Fig. 15 mostra il risultato della bagnatura eseguita in quattro fasi successive: l'entità della flessione aumenta e non si ha praticamente nessun recupero. Le piastrelle rimangono curve molto più a lungo. Questi comportamenti sono strettamente legati alla natura mineralogica della matrice argillosa. Cambiando tipo d'argille, infatti si ottengono variazioni molto più grandi che non variando la pressione specifica oppure variando la componente non plastica dell'impasto.

4 - MISURA DEL COMPORTAMENTO IN COTTURA DEGLI IMPASTI DA MONOPOROSA

Il comportamento in cottura degli Impasti da monoporosa può essere seguito molto bene con il dilatometro ottico orizzontale MISURA ODLT (Fig. 16). Utilizzando questa tecnica di misura è possibile comprendere a fondo il comportamento degli impasti, verificando di volta in volta quali sono le variazioni di comportamento legate alle variazioni di composizione. La Fig. 17 illustra il comportamento di tre formule d'impasto sulle quali è stata variata soltanto la frazione carbonatica. I tre comportamenti descritti dalle curve sono all'origine di tre risultati industriali molto diversi.

- la curva rossa, infatti garantisce un grande intervallo di stabilità, consentendo d'ottenere facilmente un impasto sempre con lo stesso ritiro, anche se per motivi tecnologici fosse necessario fare delle variazioni sulla temperatura di cottura.
- L'impasto con la curva verde, invece, sarebbe abbastanza pro-



Fig. 16 – Il dilatometro ottico orizzontale MISURA ODLT.

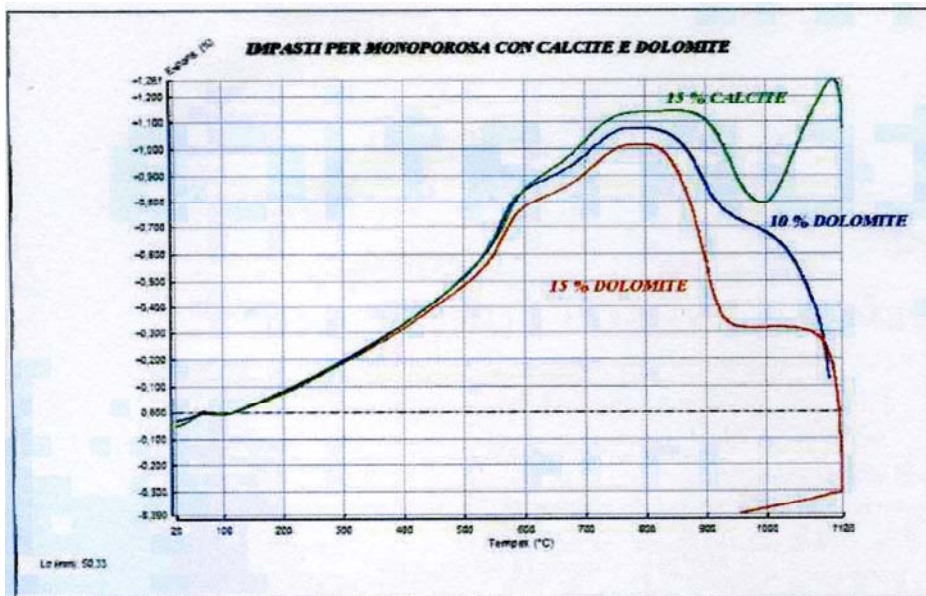


Fig. 17 – Comportamento in cottura di tre composizioni di impasto per monoporosa.

Comune di Bolzano – Assessorato all'Urbanistica
SUPERINFRASTRUTTURE
Insedimenti produttivi ad alta densità
 Collana UB Urbanistica Bolzano – Urbanistik Bolzen

Densificare le zone produttive in condizione di scarsità di suolo. Da questo assunto nasce l'idea della superinfrastruttura: il "condominio produttivo" risponde efficacemente alle molteplici problematiche che oggi si riscontrano nei modi tradizionali d'insediarsi delle attività produttive sul territorio.

Al tempo stesso questo nuovo tipo aumenta il valore aggiunto degli spazi e dei volumi condivisi, riducendo al minimo i costi di infrastrutturazione verticale.

Economia ed innovazione.

Da queste basi prende le mosse la ricerca commissionata dal Comune di Bolzano allo studio Metrogramma, in collaborazione con CNA che viene oggi presentata in questo nuovo volume.

Volume nel formato cm. 16x29,3, pagine 168,
 numerose illustrazioni a colori e in bianco e nero,
 copertina a colori plastificata opaca, rilegato in broccatura.
 ISBN 88-8138-075-7 * Codice VAR110- € 18,00

blematico in quanto inverte in suo comportamento in un intervallo di temperatura di pochi gradi, passando dal ritiro all'espansione e poi di nuovo al ritiro. L'unica condizione gestibile sarebbe quella di mantenere una temperatura di cottura superiore al picco d'espansione, in modo da ottenere un comportamento che reagisce sempre con un incremento di ritiro in funzione di un aumento di temperatura.

- L'impasto con la curva blu non è completamente stabilizzato, per cui potrebbe manifestare problemi di cavillo tardivo.

Controllando il comportamento degli impasti in questo modo, sia durante la fase di sviluppo che durante la produzione, è quindi possibile calibrare l'impasto in modo da ottenere il risultato più favorevole dal punto di vista tecnologico.

5 - CONCLUSIONI

Grazie ad un continuo sforzo innovativo e creativo, la Expert System Solutions continua a sviluppare e a proporre soluzioni innovative per la ricerca e il controllo di qualità. La gamma di strumentazioni ottiche per le misure senza contatto si arricchisce continuamente di nuove soluzioni per fare avanzare la ricerca nel settore ceramico tradizionale.

