



M. Paganelli, EXPERT SYSTEM SOLUTIONS.

Misure indirette di alcune proprietà dei materiali ceramici e dei vetri ad alta temperatura

M. Paganelli, C. Venturelli: Expert System Solutions / Modena

Relazione presentata alla Giornata di Studio sul tema "Attualizzazione e miglioramento della qualità per le materie prime e gli impasti per la produzione di piastrelle" organizzata dalla Faenza Editrice, Sassuolo, Auditorium Assopiastrelle, 16 febbraio 2006

Alcune proprietà di difficile misurazione come lo stato tensionale tra smalto e supporto, la viscosità e la tensione superficiale dei vetri o degli smalti fusi possono essere ottenute con misure indirette.

In certi casi, questo risulta l'unico metodo di indagine in grado di fornire informazioni su materiali sottoposti anche a forti gradienti di riscaldamento, molto lontani, cioè, dalle condizioni di equilibrio.

Lo studio dello stato tensionale che si instaura tra smalto e supporto in seguito a cottura è fondamentale per evitare alcuni

difetti molto comuni nei prodotti porosi smaltati, come ad esempio il cavillo tardivo. Indirettamente, la curva di dilatazione di smalto e supporto e la loro temperatura di aggancio sono i parametri che permettono di valutare lo stato tensionale del prodotto poroso smaltato.

Anche la determinazione diretta della viscosità delle fritte ceramiche o dei vetri alle temperature effettive di utilizzo rappresenta un problema di difficile soluzione. Tuttavia, la conoscenza delle temperature di transizione vetrosa, di inizio sinterizzazione e di mezza sfera consente di calcolare l'andamento della viscosità, utilizzando l'equazione di Vogel, Fulcher e Tamman (formula VFT).

La tensione superficiale delle fritte e degli smalti, responsabile di molti effetti e difetti delle piastrelle ceramiche, è un parametro che viene studiato ancora molto poco, data la complessità dei metodi

disponibili. Da qualche tempo, è possibile eseguire le misure di tensione superficiale sui liquidi non più con sistemi meccanici, ma con metodi ottici. Infatti, analizzando il profilo di una goccia sessile e applicando l'equazione di Young-Laplace, il valore di tensione superficiale è calcolato con grande precisione anche ad alte temperature.

1 - INTRODUZIONE

Alcune proprietà di difficile misurazione come lo stato tensionale tra smalto e supporto, la viscosità e la tensione superficiale dei vetri o degli smalti fusi possono essere ottenute con misure indirette. L'applicazione di formule matematiche o algoritmi consente infatti di ottenere il valore delle proprietà richieste a partire dalla misura di altri parametri. Ad esempio, è possibile calcolare la tensione superficiale se si conoscono la forma della goccia e la densità del materiale, ricavabili da misure eseguite separatamente con due strumenti diversi.

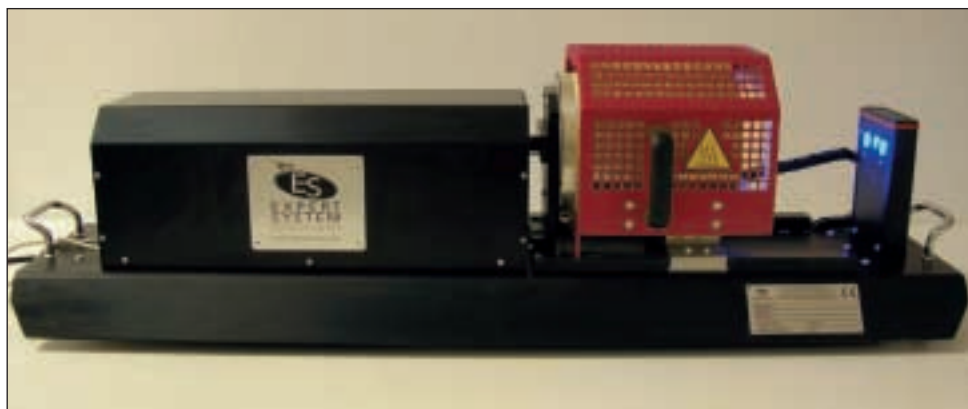


Fig. 1- Lo strumento combinato MISURA FLEX-ODLT della Expert System Solutions.

In alcuni casi questo risulta l'unico metodo di indagine in grado di fornire informazioni su materiali sottoposti anche a forti gradienti di riscaldamento, molto lontani, cioè, dalle condizioni di equilibrio.

La Expert System Solutions ha sviluppato una nuova linea di strumenti da laboratorio dotati di tutte le funzionalità necessarie per la misura di queste proprietà.

2 - MISURA DELLO STATO TENSIONALE TRA SMALTO E SUPPORTO

Lo studio dello stato tensionale che si instaura tra smalto e supporto in seguito a cottura è fondamentale per evitare alcuni difetti molto comuni nei prodotti porosi smaltati, come ad esempio il cavillo tardivo. La causa di questo difetto è l'espansione del supporto a causa dell'assorbimento di umidità, che provoca l'aumento della dimensione dei pezzi in un periodo di tempo variabile tra qualche giorno e qualche anno. Il biscotto, infatti, può manifestare una lenta ma inarrestabile tendenza a reagire con l'acqua, presente come umidità nell'aria, provocando una variazione permanente delle sue proprietà. Dal momento che tutti gli smalti, come i vetri, sono poco resistenti agli sforzi di trazione, è sufficiente una piccola trazione per provocarne la rottura. Se l'impasto si espande, anche di poco, il sottile strato di smalto è destinato a rompersi, a meno che esso non si trovi in uno stato di compressione. In questo caso, un leggero allungamento del biscotto provoca una riduzione dello stato di compressione e non uno stato di trazione al quale non potrebbe resistere.

La tendenza del biscotto poroso a reagire con l'acqua nel corso del tempo non può essere completamente eliminata: in una qualche misura tutti i biscotti porosi presentano questo problema. L'unico tipo di impasto che risulta stabile nel tempo è l'impasto completamente sinterizzato, cioè privo di porosità attraverso le quali l'umidità possa penetrare all'interno dei pezzi. Non esiste quindi una formula di impasto o un ciclo di cottura che rappresenti una soluzione sicura e definitiva del problema del cavillo tardivo.

Il problema può essere però affrontato studiando lo stato tensionale tra smalto e supporto, grazie ad analisi di dilatazione e flessione. Lo stato di trazione/compressione tra lo smalto e il biscotto, infatti, dipende essenzialmente da due fattori: il rapporto tra i coefficienti di dilatazione dello smalto e del biscotto e la temperatura di aggancio tra smalto e supporto.

Spesso erroneamente si crede che basti effettuare un semplice confronto tra i coefficienti di dilatazione di smalto e impasto per poter prevedere il difetto. Tuttavia, il fatto che il coefficiente di dilatazione dello smalto a 400°C sia più basso di quello dell'impasto, non garantisce che vi sia un effettivo stato di compressione dello smalto rispetto al supporto dopo cottura. Anche smalti con coefficiente di dilatazione inferiore a quello dell'impasto possono dar luogo a problemi di cavillo, come verrà mostrato in seguito. Esiste infatti un'altra variabile fondamentale da considerare, che in genere viene trascurata: si tratta della temperatura di aggancio tra smalto e supporto. Fino ad ora la misura di questa grandezza era effettuata con il vec-

chio tensiometro Steger ed era alquanto problematica.

Oggi, grazie al nuovo strumento della Expert System Solutions MISURA FLEX-ODLT, che combina insieme il flessimetro ottico e il dilatometro ottico orizzontale, è possibile valutare lo stato tensionale presente nei prodotti smaltati. Con questo strumento è possibile eseguire sia la misura del coefficiente di dilatazione dei due materiali, sia la classica "prova Steger" che consente di identificare la temperatura di aggancio tra lo smalto e il supporto.

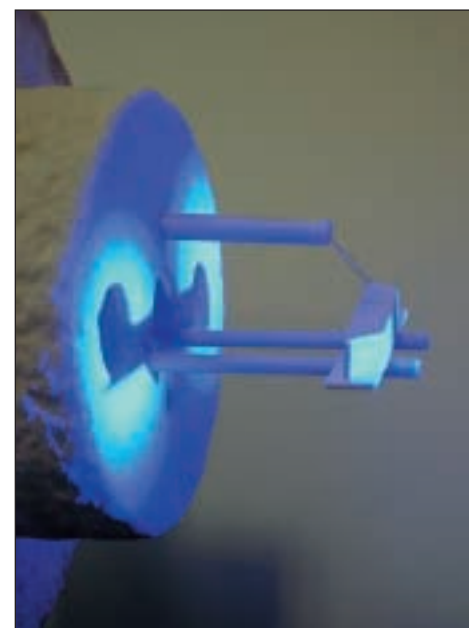
Due percorsi ottici laterali vengono utilizzati per le misure di dilatazione senza contatto e un percorso ottico centrale utilizzato per le misure di flessione.

Lo stesso strumento può essere impiegato anche per studiare il problema che si verifica nella situazione opposta, cioè quando si instaura un eccessivo stato di compressione nello smalto, causa principale di altri due difetti molto pericolosi:

- la scaglia, cioè la tendenza dello smalto a staccarsi dal biscotto;
- difetti di planarità come ad esempio la curvatura dei pezzi, che si presentano convessi.

Consideriamo un prodotto poroso smaltato, di cui vogliamo studiare lo stato tensionale instauratosi tra smalto e supporto. Tutti i grafici seguenti sono stati ottenuti utilizzando lo stru-

Fig. 2 - Provino per misure di dilatazione.



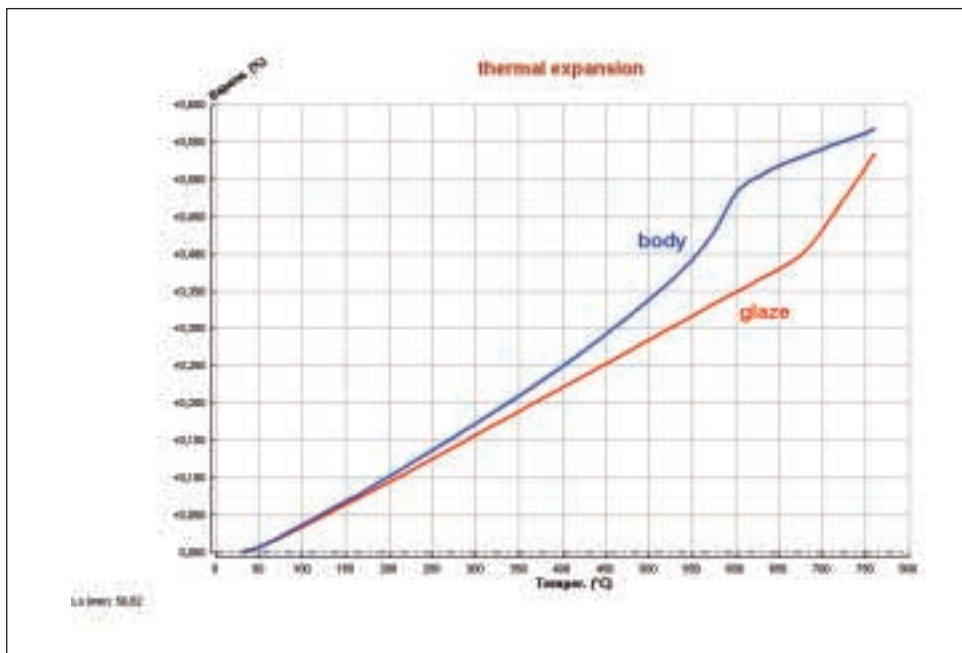


Fig. 3 - Curve di dilatazione di smalto e supporto.

mento combinato MISURA FLEX-ODLT della Expert System Solutions mostrato in Fig. 1.

La prima fase consiste nell'effettuare un'analisi di dilatazione su smalto e supporto cotti.

Il provino è disposto orizzontalmente all'interno del forno su un supporto di allumina (Fig. 2): se durante il ciclo termico si sviluppano fasi liquide che bagnano la superficie, il provino si attacca al supporto senza arrecare alcun danno allo strumento.

Le due estremità del campione sono illuminate da due fasci di luce blu con lunghezza d'onda di 478 nanometri, che consente di raggiungere la risoluzione ottica di 0,5 micron su un campione lungo 50 mm.

La misura avviene grazie a due telecamere digitali che inquadrano le ultime centinaia di micron di ogni estremità del provino, senza alcun contatto col materiale analizzato.

MISURA FLEX-ODLT può raggiungere gradienti di riscaldamento fino a 30°C/min e temperature fino a 1380°C.

Le curve di dilatazione di smalto e supporto sono state sovrapposte in Fig. 3. La seconda fase sperimentale è data dall'analisi di flessione su un campione cotto smaltato. In questo caso il provino (lungo 85 mm) è sospeso tra due supporti con interasse di 70 mm e il sistema ottico osserva il movimento verso l'alto o verso il basso della par-

te centrale del provino.

La prova viene eseguita riscaldando il materiale fino ad una temperatura abbastanza elevata da provocare il rammollimento dello smalto, per poi seguire anche il raffreddamento. La curva (Fig. 4) è costituita da due rami: uno a temperatura crescente che ha origine a temperatura ambiente, e uno a temperatura decrescente che termina a 500°C.

La curva di flessione della piastrella smaltata è espressa in funzione della

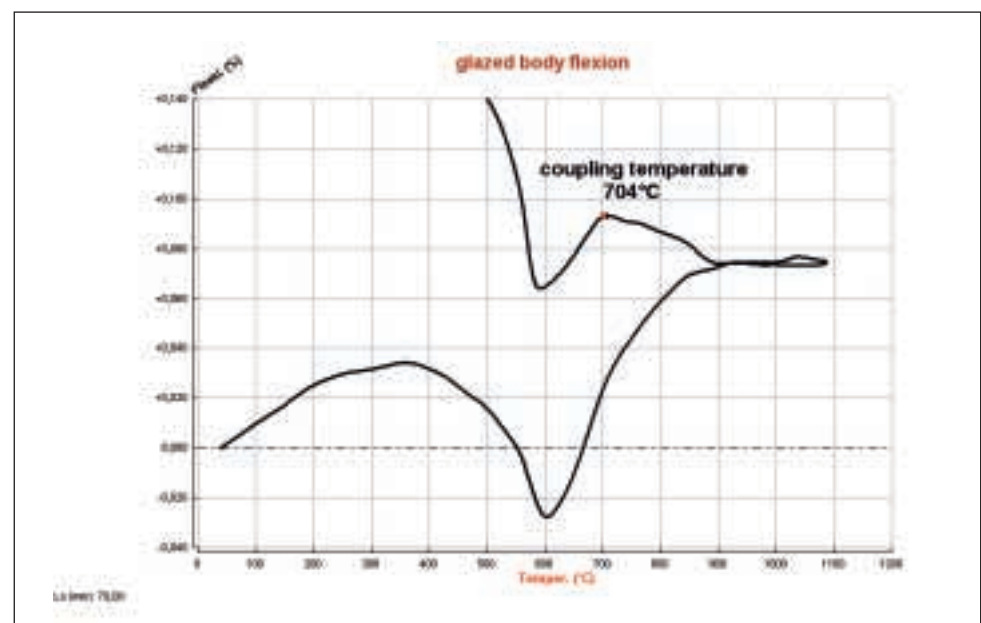
temperatura. All'inizio della fase di raffreddamento lo smalto liquido si adegua alla dimensione del supporto, che si sta contraendo in seguito all'abbassamento della temperatura. A un certo punto, nella sezione della curva relativa al raffreddamento è chiaramente identificabile una rapida variazione di pendenza. In corrispondenza di questa temperatura lo smalto è diventato abbastanza rigido da iniziare a sviluppare uno stato di compressione o trazione sul supporto, provocandone l'incurvamento. La temperatura di aggancio è quella per cui lo smalto rammollisce in riscaldamento rilasciando le tensioni e poi solidifica in raffreddamento, iniziando così ad accumulare tensioni. Nel nostro caso la temperatura di aggancio è 704°C.

Per ottenere il risultato finale è necessario traslare la curva di dilatazione dello smalto in modo che il punto di contatto con la curva di dilatazione del supporto sia esattamente corrispondente alla temperatura di aggancio.

In Fig. 5 è mostrato il risultato della traslazione.

Ora la curva del supporto e quella dello smalto coincidono in corrispondenza della temperatura di aggancio. Le due curve di dilatazione traslate in modo che coincidano in questo punto, non coincidono più all'origine, cioè a temperatura ambiente. La differenza tra

Fig. 4 - Curva di flessione di una piastrella smaltata cotta.



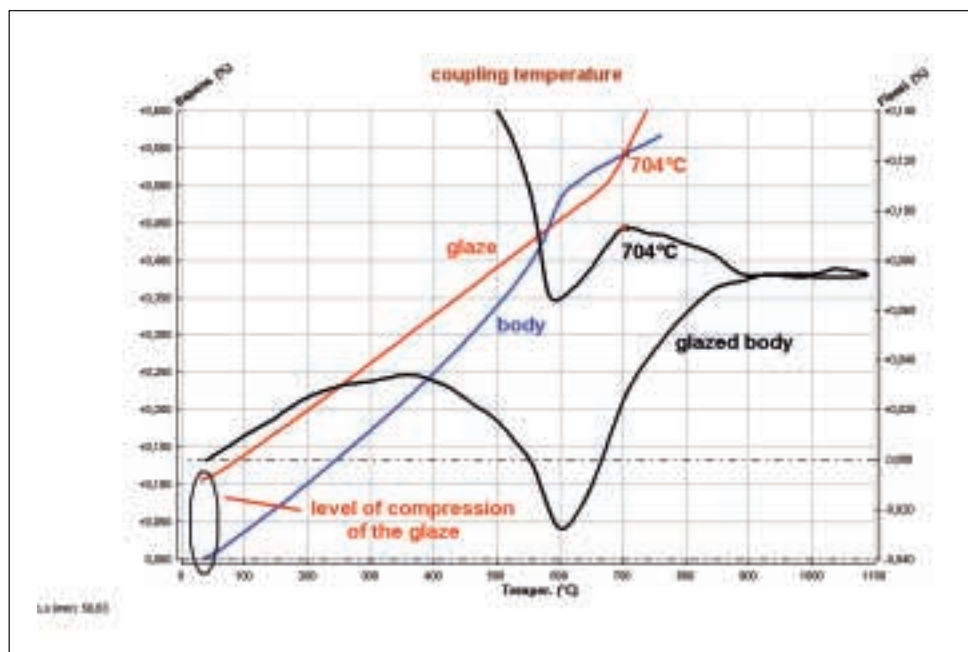


Fig. 5 - Curve di dilatazione e flessione sovrapposte per identificare lo stato tensionale tra smalto e supporto dopo cottura.

Il punto di origine delle due curve è proporzionale al livello di compressione o di trazione che si instaura tra lo smalto e il supporto, appena dopo la cottura. A partire da questo momento, il supporto inizierà a interagire con l'umidità dell'aria, aumentando di volume. Si tratta di un fenomeno di natura idrotermale, favorito dalla presenza di umidità e dalle alte temperature. Questo processo di reidratazione, nel caso di piastrelle posate può richiedere anche alcuni anni, ma può essere accelerato artificialmente aumentando la pressione del vapore acqueo e la temperatura. Eseguendo quindi un test in autoclave a pressione e temperatura elevate si può portare questo fenomeno al suo completamento nel giro di qualche ora. La misura della percentuale di espansione in seguito all'assorbimento di umidità deve quindi essere confrontata con la misura della percentuale di compressione dello strato di smalto rispetto all'impasto. Se i valori di espansione all'umidità in seguito alla prova in autoclave sono inferiori al livello di compressione instauratosi tra smalto e supporto, allora il prodotto non sarà a rischio di cavillo tardivo.

Consideriamo ora un altro esempio (Fig. 6), osservando le curve di dilatazione e flessione di un prodotto fortemente a rischio di cavillo. Un semplice confronto tra i coefficienti di dilatazione di smal-

to e impasto a 400°C non darebbe motivo di preoccupazione per il cavillo, in quanto troviamo un valore di $5,38 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ per lo smalto e di $6,92 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ per il supporto.

Nonostante il coefficiente di dilatazione dello smalto sia inferiore a quello del supporto, lo smalto si trova però in uno stato di trazione rispetto all'impasto durante l'intera fase di raffreddamento.

Ciò è causato dal fatto che la temperatura di aggancio è sensibilmente più

alta rispetto alla temperatura di transizione vetrosa dello smalto. Si trova in corrispondenza, infatti, di una forte variazione di pendenza nella curva di dilatazione.

Nello smalto si instaura quindi uno stato di trazione che può portare alla sua rottura, che può avvenire anche appena dopo cottura.

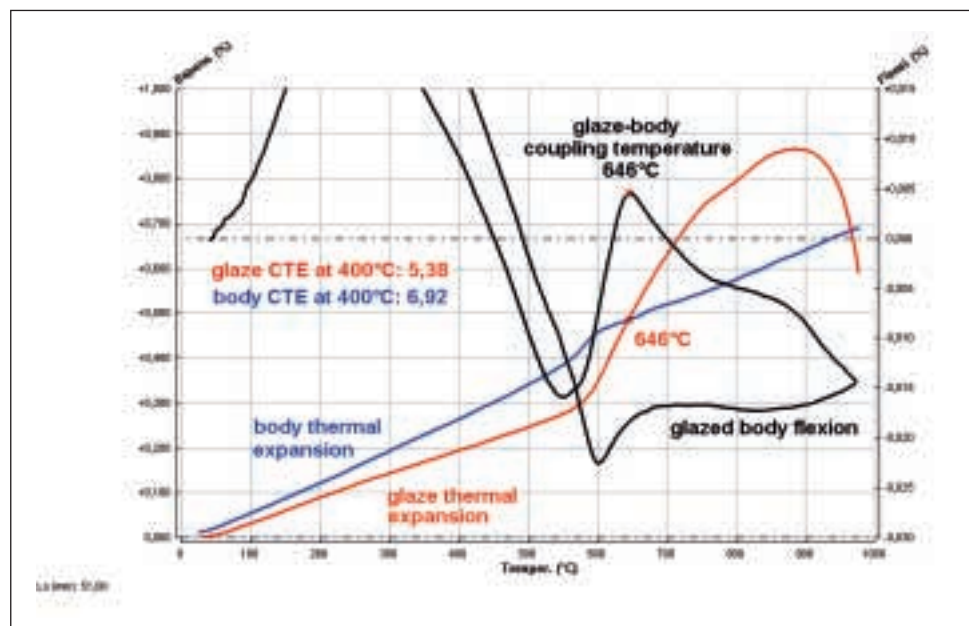
3 - MISURA DELLA VISCOSITÀ DEI VETRI E DEGLI SMALTI FUSI

La determinazione della viscosità delle fritte ceramiche alle temperature effettive di utilizzo rappresenta ancora un problema di difficile soluzione. Anche con sofisticati viscosimetri rotazionali ad alta temperatura, le determinazioni risultano difficili, in quanto la viscosità del vetro è elevata e molte composizioni di fritte ceramiche subiscono una rapida devettrificazione se mantenute, anche per breve tempo, nell'intervallo di temperatura di utilizzo [1].

La conoscenza delle temperature di transizione vetrosa, di inizio sinterizzazione e di mezza sfera, consente di calcolare l'andamento della viscosità in funzione della temperatura, utilizzando l'equazione di Vogel, Fulcher e Tamman (formula VFT).

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Fig. 6 - Nonostante lo smalto abbia coefficiente di dilatazione inferiore a quello del supporto, a temperatura ambiente si troverà in uno stato di trazione.



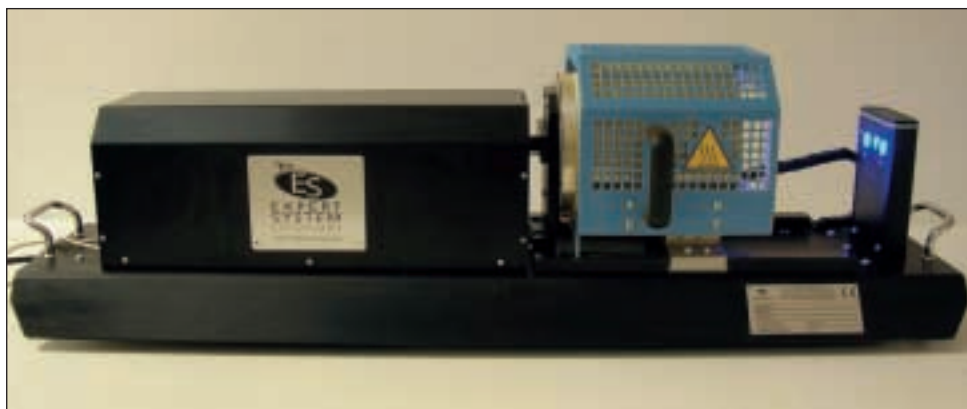


Fig. 7 - Lo strumento combinato MISURA ODLT-HSML della Expert System Solutions.

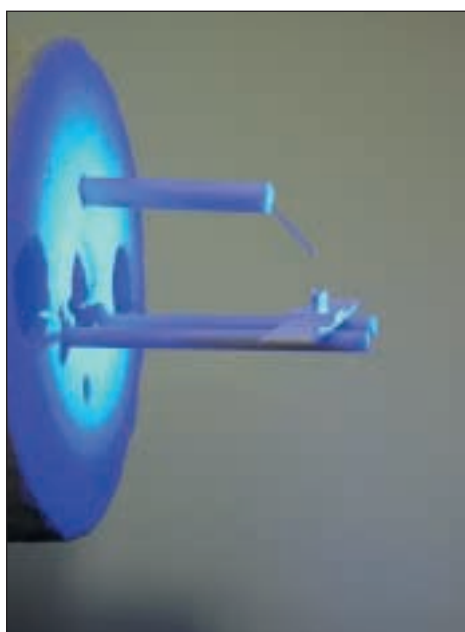


Fig. 8 - Provino per analisi al microscopio riscaldante.

utilizzando il dilatometro ottico orizzontale accoppiato con il microscopio riscaldante MISURA ODLT-HSML (Fig. 7).

Questo strumento è in grado di funzionare come dilatometro ottico, grazie ai due percorsi ottici esterni e come microscopio riscaldante, utilizzando il percorso ottico centrale. In questo ultimo caso il provino è costituito da un cilindretto di polvere pressata del diametro di 2 mm e di 3 mm di altezza.

MISURA ODLT-HSML trova una applicazione ideale in tutti quei casi in cui è importante conoscere sia il comportamento dilatometrico sia il comportamento alla fusione dei materiali in esame. Una tipica applicazione è nel controllo di qualità delle fritte ceramiche, dove queste informazioni so-

no di notevole importanza tecnologica.

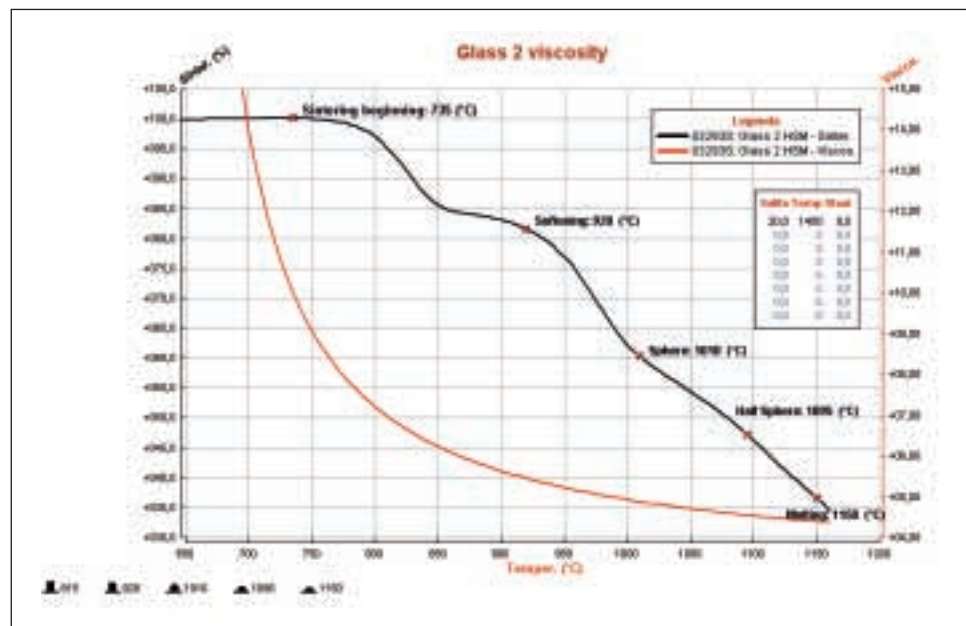
In Fig. 9 è rappresentata la curva di viscosità di un vetro, ottenuta grazie all'analisi con lo strumento combinato MISURA ODLT-HSML.

4 - MISURA DELLA TENSIONE SUPERFICIALE DEI VETRI E DEGLI SMALTI FUSI

La tensione superficiale delle fritte e degli smalti viene considerata responsabile di molti effetti e difetti delle piastrelle ceramiche. Il livello di steccatura 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. Da qualche tempo, le misure di tensione superficiale sui liquidi non vengono più eseguite con sistemi meccanici, ma con metodi ottici. Infatti, analizzando il profilo di una goccia sessile, è possibile calcolare con grande precisione il valore di tensione superficiale ad alte temperature [4].

Lo strumento combinato MISURA ODLT-HSML è in grado di misurare la tensione superficiale dei vetri fusi applicando l'equazione di Young-La-

Fig. 9 - Curva di viscosità di un vetro in funzione della temperatura.



La determinazione dei parametri A, B e T_0 è eseguita risolvendo un sistema di equazioni a partire da tre coppie di valori viscosità-temperatura (η, T) già noti. I calcoli si basano sull'ipotesi che la viscosità dei vetri in corrispondenza di alcuni punti caratteristici possa essere considerata costante (come proposto da Scholze [2] e Magrini, Ferrari e Brunetti [3]):

- $\eta = 10^{13}$ Poises nel punto di transizione vetrosa (dilatometro);
- $\eta 10^{10}$ Poises nel punto di inizio sinterizzazione (microscopio riscaldante);
- $\eta 10^{4,55}$ Poises al punto di mezza sfera (microscopio riscaldante).

Risolvendo il sistema di equazioni e applicando l'equazione VFT è possibile calcolare il valore della viscosità su tutto l'intervallo di temperatura,

place, che descrive il profilo di una goccia sessile (specificando due raggi di curvatura per ogni punto):

$$p_1 - p_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

p_1 = pressione sulla parete interna
 p_2 = pressione sulla parete esterna
 γ = tensione interfacciale
 R_1 = primo raggio di curvatura
 R_2 = secondo raggio di curvatura

Questa equazione non ha soluzioni analitiche note, per cui è necessario cercare di risolverla utilizzando un metodo di integrazione numerica: l'algoritmo di iterazione viene fermato quando la deviazione standard tra il profilo sperimentale della goccia e quello calcolato scende al di sotto di 10^{-4} (Fig. 10).

Per calcolare la tensione superficiale è ora necessario conoscere le pressioni sulla parete interna e sulla parete esterna della goccia, parametri che dipendono dalla densità dei due fluidi: l'aria (fluido esterno) e il vetro fuso (fluido interno).

La densità dell'aria a tutte le temperature è disponibile in bibliografia, quella del vetro fuso, invece, rappresenta un problema difficile da risolvere.

L'extrapolazione a partire dalla densità del vetro solido a freddo 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. In questo modo, è possibile conoscere l'aumento di vo-

Fig. 10 - "Fitting" tra il profilo reale e quello calcolato per la parte superiore della goccia.

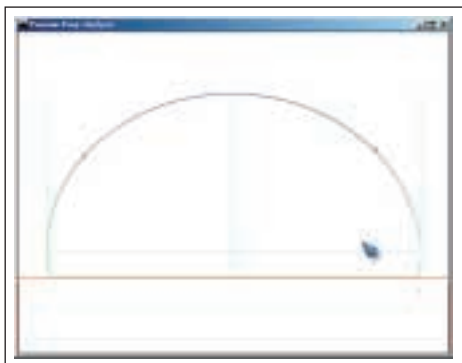


Fig. 11 - Misura della tensione superficiale di un vetro a 1000°C.

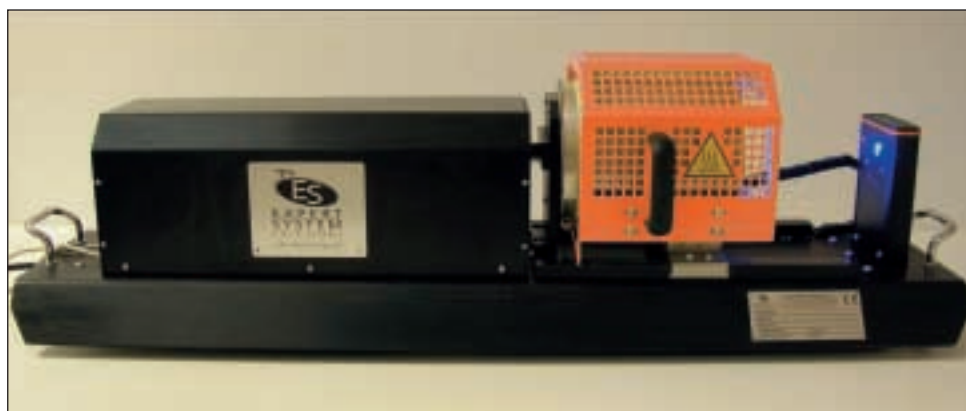


Fig. 12 - Lo strumento combinato MISURA FLEX-HSML della Expert System Solutions.

lume che il vetro subisce tra la temperatura ambiente e qualsiasi valore di temperatura. 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, noti i raggi di curvatura in ogni punto del profilo della goccia e le densità dell'aria e del vetro fuso è possibile ottenere il valore della tensione superficiale [4].

In Fig. 11 è rappresentata la finestra di analisi del programma "Drop Analysis" sviluppato dalla Expert System Solutions.

5 - MISURA DELLE DEFORMAZIONI PIROPLASTICHE

Lo strumento che combina insieme il flessimetro ottico con il microscopio riscaldante consente di eseguire prove di flessione e di rammollimento. Entrambi i percorsi ottici puntano nel-

la zona centrale del forno, ma in posizioni leggermente diverse, in quanto il flessimetro inquadra il provino dal di sotto mentre il microscopio riscaldante inquadra al di sopra del piastrino di supporto.

Alcune applicazioni tipiche del flessimetro ottico sono lo studio delle deformazioni provocate dall'assorbimento d'acqua nei supporti ceramici crudi e il controllo delle deformazioni piropistiche.

Al di sopra della sua temperatura di transizione, la fase vetrosa presente in un impasto entra nello stato di liquido sottoraffreddato, nel quale la viscosità si riduce rapidamente all'aumentare della temperatura. Il materiale può quindi perdere di consistenza e deformarsi.

La piroplasticità si manifesta con una forte flessione, dovuta ad una viscosità troppo bassa in cottura: i pezzi, dopo cottura, si presentano deformati.

Un'altra possibile applicazione dello

strumento riguarda lo studio della flessione dei materiali composti da due o più strati. In questo caso, le deformazioni presenti nel campione dopo cottura sono difficilmente interpretabili, in quanto diversi fattori possono originarla. La flessione di un materiale in doppio strato, infatti, può essere causata non soltanto dalla piropasticità, ma anche da differenze tra il comportamento durante la sinterizzazione dei due strati o da differenze nella dilatazione dei materiali che compongono i due strati.

Come visto precedentemente, per valutare lo stato tensionale tra smalto e supporto è necessario conoscere sia la temperatura di aggancio (prova col flessimetro), sia le curve di dilatazione termica (grazie ad analisi dilatometriche). Se il laboratorio è già dotato di un dilatometro meccanico tradizionale, è possibile ricavare quest'ultima informazione anche con questo strumento.

Tuttavia, è bene ricordare che sarà necessario procedere con l'analisi fino a raggiungere la temperatura di aggancio registrata dal flessimetro. In corrispondenza di questa temperatura, però, il vetro si attacca al supporto, diventando rigido ed iniziando ad accumulare tensioni.

Il rischio è che lo smalto, portato oltre alla sua temperatura di aggancio col supporto, si possa attaccare irrimediabilmente anche al sistema di misura del dilatometro meccanico.

Tenuto conto di questa problematica, il flessimetro ottico accoppiato con il microscopio riscaldante MISURA FLEX-HSML può risultare utile per chi ha già un dilatometro e vuole completare la gamma di strumenti.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. Paganelli: "Nuove prospettive di studio del comportamento dei vetri e delle fritte ceramiche grazie alla analisi automatica delle immagini fornite dal microscopio riscaldante", *Ceramurgia*, 4, 1997

[2] H. Scholze: "Der Einfluss von Viskosität und Oberflächenspannung auf erhitzungsmikroskopische Messungen an Gläsern", *Ber-DKG* 39 (1962)

[3] F. Magrini, R. Ferrari, P. Brunetti: "Ruolo della viscosità e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine e degli smalti ceramici", *Ceramica Informazione*, luglio 1980, N° 171

[4] M. Paganelli: "Nuove prospettive nell'utilizzo delle tecniche ottiche per il controllo di laboratorio e di processo", *Ceramica Informazione*, luglio-agosto 2004.