

NUOVE PROSPETTIVE DI STUDIO DEL COMPORTAMENTO DEI VETRI E DELLE FRITTE CERAMICHE GRAZIE ALLA ANALISI AUTOMATICA DELLE IMMAGINI FORNITE DAL MICROSCOPIO RISCALDANTE

M. Paganelli

Expert System Srl, Modena

Il microscopio riscaldante è stato usato per molti anni nel campo della ricerca sul comportamento del vetro. A parte le determinazioni classiche del punto di rammollimento e del punto di sfera, il microscopio riscaldante può fornire molte informazioni utili, se le immagini del provino di vetro in fase di rammollimento sono propriamente valutate e il gradiente di temperatura può essere variato in un intervallo molto ampio. L'analisi automatica dell'immagine applicata allo studio del comportamento del vetro è discussa in quest'articolo e sono suggeriti nuovi approcci all'interpretazione dei dati forniti dal microscopio riscaldante.

1 - INTRODUZIONE

Il microscopio riscaldante rappresenta ancora uno strumento di grandissimo aiuto per lo studio del comportamento dei materiali sottoposti ad un ciclo di riscaldamento. In campo ceramico, poi, è uno strumento insostituibile per lo studio delle fritte e degli smalti. L'analisi eseguita in modo manuale, tuttavia, è molto gravosa e molto spesso ci si limita a registrare solamente il cosiddetto "punto di rammollimento", peraltro valutato in modo molto soggettivo.

Benché ormai da molti anni sia stato proposto che una più completa analisi delle immagini ottenute dal microscopio può fornire informazioni più esaurienti sul comportamento del vetro (1, 2), questi preziosi suggerimenti sono stati quasi completamente ignorati perché l'elaborazione manuale è troppo laboriosa.

Ora, grazie all'utilizzo di tecniche d'analisi computerizzata delle immagini, è possibile trasformare rapidamente tutti i dati contenuti nelle immagini fornite dal microscopio riscaldante in informazioni preziose e molto accurate.

Una delle limitazioni legate all'utilizzo dei vecchi strumenti manuali era indubbiamente dovuta alla necessità di utilizzare un gradiente di riscaldamento troppo basso. L'evoluzione della tecnologia ha, infatti, consentito di raggiungere cicli di cottura dell'ordine delle decine di minuti, con gradienti di riscaldamento di oltre 50 gradi centigradi per minuto. I microscopi riscaldanti di nuova generazione consentono di raggiungere velocità di riscaldamento di 80°C il minuto, e sono quindi in grado di riprodurre le sollecitazioni termiche che occorrono effettivamente nei forni industriali.

Nei paragrafi seguenti sono illustrati alcuni risultati ottenuti con il nuovo microscopio riscaldante MISURA, che unisce l'acquisizione e l'elaborazione automatica delle immagini ad un software dedicato per l'elaborazione dei dati insieme con un forno ad elevata velocità di riscaldamento dotato di programmatore automatico.

2 - METODO SPERIMENTALE

Utilizzando il microscopio riscaldante MISURA è stato analizzato il comportamento di tre fritte impiegate per la produzione di piastrelle da rivestimento secondo tre cicli tecnologici diversi:

- A. bicottura classica (cottura vetrato 1020 °C),
- B. monoporosa a bassa temperatura (1070 °C),
- C. monoporosa ad alta temperatura (1120 °C).

TABELLA 1 - Composizione chimica.

	A	B	C
SiO ₂	59,5	54,3	52,3
Al ₂ O ₃	8,2	5,7	4,8
B ₂ O ₃	9,6	7,3	6,5
MgO	0,5	1,0	2,6
CaO	6,2	10,0	11,9
ZnO	1,0	9,5	10,5
Na ₂ O	4,3	0,3	0,1
K ₂ O	0,5	3,8	3,3
ZrO ₂	9,4	8,1	7,8

La Tabella 1 riassume le composizioni chimiche delle fritte esaminate, mentre la Tabella 2 mostra i risultati ottenuti tramite analisi al microscopio riscaldante MISURA con un gradiente di riscaldamento di 50 °C/min.

TABELLA 2 - Temperature caratteristiche.

	A	B	C
Temperatura di rammollimento	960	1000	1060
Sfera	1020	1060	1120
Mezza sfera	1130	1140	1200

Le prove sono state eseguite utilizzando fritte macinate ad umido senza additivi fino ad un residuo del 3% in peso sul setaccio da 43 micron (16000 maglie o 325 mesh). La sospensione di particelle di frittina in acqua è poi stata colata in uno stampo cilindrico del diametro di due millimetri con una profondità di tre millimetri appoggiato su di un supporto poroso. Operando in questo modo le particelle di frittina si compattano naturalmente durante l'essiccamento provocato dall'assorbimento dell'acqua da parte del supporto poroso. Una volta che la sospensione di smalto si è asciugata si asporta con una lametta la quantità in eccesso sopra lo stampo e si estrude il campioncino cilindrico sulla piastrina porta campione. Il provino così preparato ha una compattazione simile a quella dello smalto applicato sul pezzo ceramico.

Utilizzando il microscopio riscaldante MISURA è possibile ottenere facilmente molte altre informazioni che consentono una migliore comprensione del comportamento dei materiali sotto esame. Seguono alcuni esempi d'elaborazioni grafiche dei dati forniti dal microscopio.

3 - DIAGRAMMI CARATTERISTICI DEL COMPORTAMENTO DEL VETRO

Ogni immagine registrata dal microscopio è analizzata automaticamente per identificare i punti caratteristici, ma viene anche misurata in tutti i suoi parametri dimensionali: altezza, larghezza, angolo di contatto. Immediatamente dopo la fine della prova è possibile ottenere tutte le informazioni sotto forma grafica.

3.1 - Diagramma di sinterizzazione

La curva di sinterizzazione rappresenta l'andamento dell'altezza del provino durante il ciclo di riscaldamento. E' anche chiamata curva d'appiattimento. Già nei primi studi compiuti alla fine degli anni 70 erano state riconosciute le fasi caratteristiche di questo processo. Il provino non mostra segni di variazione dimensionale fino alla temperatura d'inizio sinterizzazione. Questa temperatura corrisponde abbastanza bene con la temperatura di "rammollimento dilatometrico" misurata appunto con il dilatometro. Il fatto che la curva del dilatometro mostri un'improvvisa inver-

sione di pendenza, passando da una fase d'espansione ad una d'improvviso ritiro, significa che la temperatura ha raggiunto un valore sufficientemente elevato da provocare un sensibile abbassamento della viscosità. Questo abbassamento della viscosità porta il tempo di rilassamento nell'ordine dei secondi, per cui il provino sollecitato dalla pressione dell'asta del dilatometro si deforma rapidamente. Il dilatometro, quindi, non registra un effettivo ritiro del provino, ma ne provoca la deformazione.

L'abbassamento del provino che si osserva con il microscopio riscaldante, invece, è sicuramente una variazione dimensionale reale, non provocata da forze esterne: il provino, infatti, non subisce nessuna sollecitazione meccanica.

Questa variazione dimensionale è dovuta al fatto che la temperatura ha ormai superato la soglia d'attivazione dello scorrimento viscoso, il tempo di rilassamento è diventato sufficientemente basso e la tensione superficiale comincia a far sentire il suo effetto, provocando l'avvicinamento e la deformazione dei grani di vetro. Nel caso dei vetri, infatti, il processo di sinterizzazione avviene esclusivamente grazie al meccanismo di scorrimento viscoso dove la forza motrice è la tensione superficiale.

La sinterizzazione procede poi più o meno velocemente fino al raggiungimento della massima densità possibile. La velocità della fase di sinterizzazione e l'entità del ritiro che si manifesta durante questa fase, rappresentano due parametri importanti nella valutazione di una frittina ceramica. Una fase di sinterizzazione troppo veloce e che porti ad un elevato ritiro, infatti, predispone lo strato di smalto a microfessurazioni che ne pregiudicano lo stato di stesura finale. Le piccole crepe che si sviluppano nella fase di sinterizzazione verranno poi completamente risaldate quando lo smalto raggiungerà la temperatura di cottura, ma la superficie sarà meno speculare.

Durante la fase di sinterizzazione le particelle si avvicinano in modo isotropo, perché la forza motrice del processo è la tensione superficiale che agisce allo stesso modo in tutte le direzioni. La dimensione del provino diminuisce, ma la sua forma rimane invariata. Una volta raggiunta la massima densità possibile, il processo di sinterizzazione non può procedere oltre e questo provoca, in alcuni casi, la comparsa del cosiddetto "plateau di sinterizzazione" sulla curva. Le dimensioni del provino rimangono invariate per un certo intervallo di temperatura; in altre parole, una volta raggiunta la massima densità, il provino continua a scaldarsi senza modificare la sua forma.

Mentre la tensione superficiale si modifica poco all'aumentare della temperatura, la sua viscosità si abbassa esponenzialmente secondo la legge d'Arrhenius. Ad una data temperatura, quindi, la viscosità raggiunge un valore sufficientemente basso da consentire alle fasi vetrose che hanno provocato la sinterizzazione di bagnare la superficie esterna del provino, provocandone il cosiddetto "rammollimento". Per questo motivo il rammollimento deve necessariamente essere posizionato verso la fine del plateau di sinterizzazione.

Il rammollimento, inoltre, indica una svolta importante nel comportamento del vetro sottoposto a riscaldamento: da questo momento in poi, infatti, il vetro inizia a comportarsi come un liquido e la tensione superficiale si manifesta in modo completo. L'effetto di questa forza su di un liquido è di ridurre al minimo la superficie provocando la formazione di gocce o

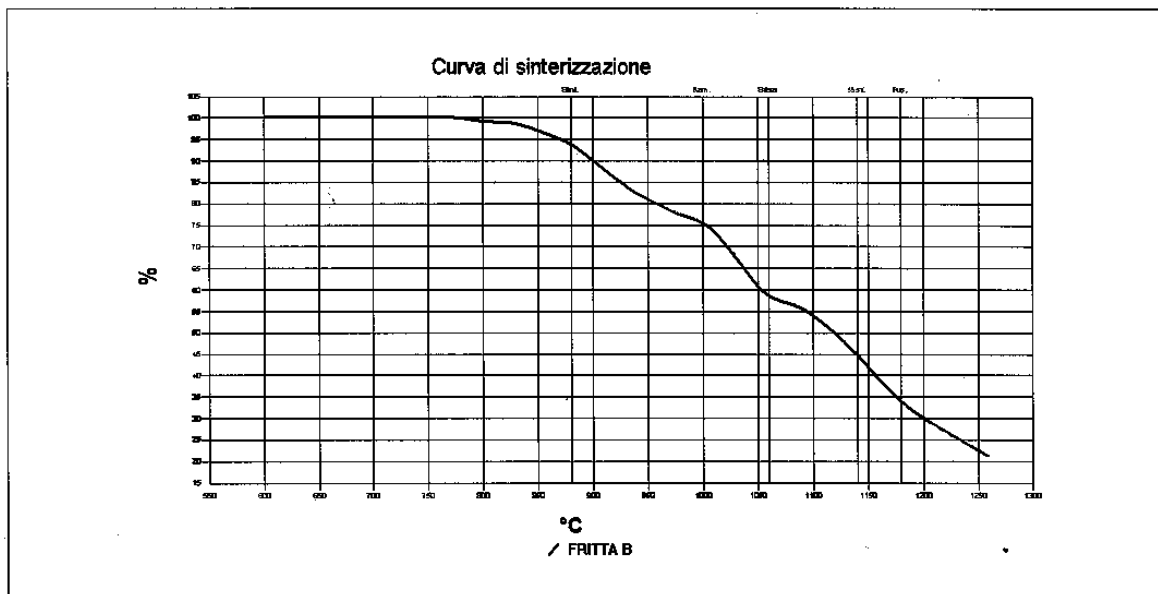


FIGURA 1

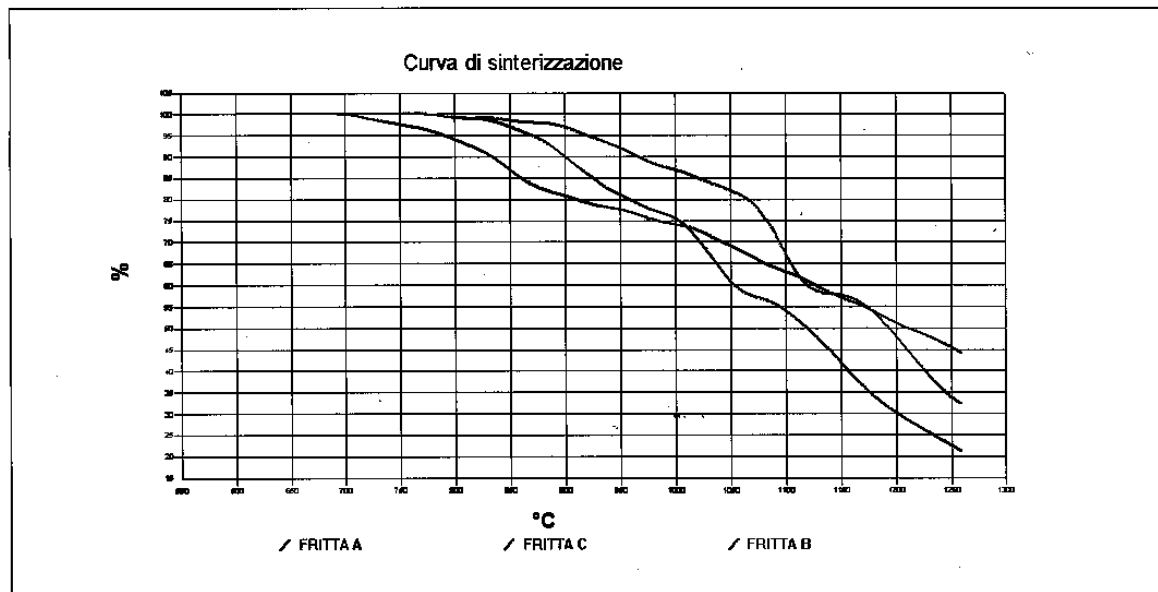


FIGURA 2

sfere. Dalla temperatura di rammollimento in poi la tensione superficiale provoca una vistosa trasformazione della forma del provino che generalmente si porta rapidamente ad una forma sferica.

Il plateau di sinterizzazione è quindi seguito da una successiva fase d'abbassamento fino al raggiungimento della forma sferica. Se la tensione superficiale del vetro è abbastanza elevata e la sua densità è sufficientemente bassa, il provino può mantenere la forma sferica per diverse decine di gradi. La curva

d'appiattimento, quindi, si arresta, dando origine al cosiddetto "plateau di sfera".

Man mano che la temperatura si alza la tensione superficiale rimane quasi costante, mentre la viscosità continua ad abbassarsi esponenzialmente. La riduzione della tensione interglaciale con il piastrino di supporto, unita alla riduzione della viscosità provocano poi l'appiattimento finale del provino, che passa dalla forma sferica a quella di mezza sfera per poi arrivare alla fusione completa.

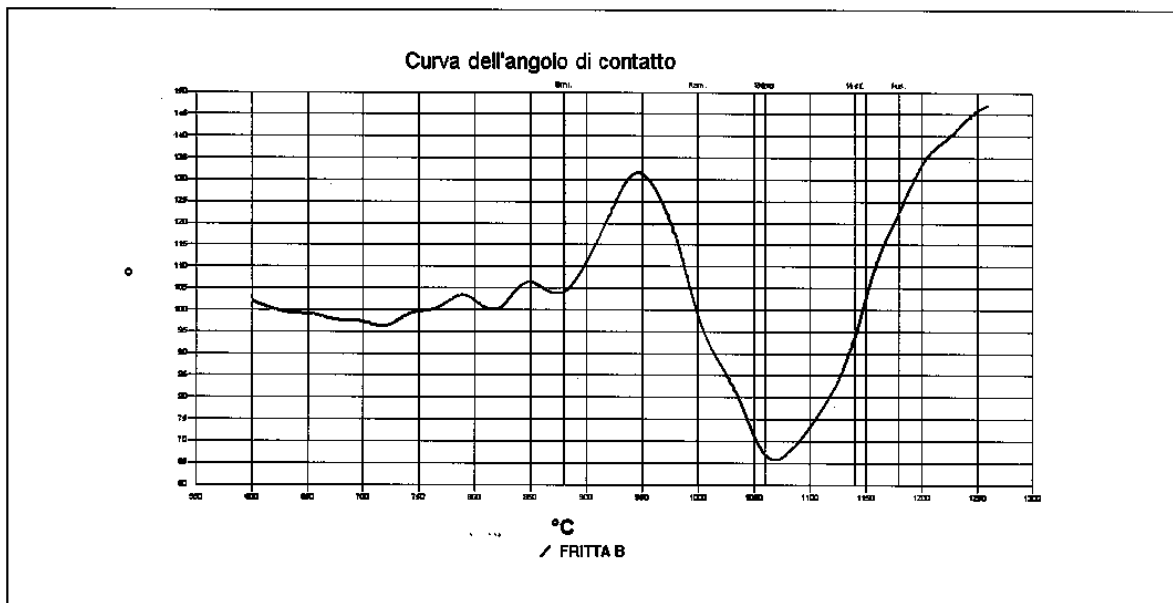


FIGURA 3

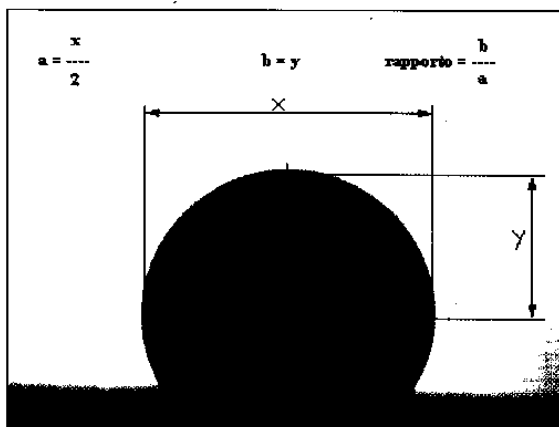


FIGURA 4

La Figura 1 rappresenta il diagramma di sinterizzazione o d'appiattimento della fritt B, dove sono riportate automaticamente le temperature dei punti caratteristici. Questo diagramma illustra bene i comportamenti descritti in precedenza. La Figura 2 rappresenta invece il confronto delle curve di sinterizzazione relative alle tre fritte prese in esame. Si osserva come le fritte B e C manifestano un andamento a "scalini", mentre la fritt A manifesta un appiattimento più graduale. Queste differenze sono attribuibili alla diversa composizione dei vetri: la fritt A manifesta l'ampio intervallo di rammollimento tipico dei vetri alcalino-borici, mentre le fritte B e C presentano un rammollimento molto ritardato tipico dei vetri con elevata percentuale d'ossidi modificatori bivalenti. E' sicuramente interessante osservare che le due

curve B e C si sovrappongono quasi perfettamente traslando la curva B in avanti di 60 °C. I due vetri, quindi, manifestano un comportamento molto simile, e, di fatto, forniscono risultati equivalenti in due cicli tecnologici analoghi, che differiscono appunto nella temperatura massima di cottura di 60 °C.

Bisogna ricordare che alla temperatura di sfera il provino riesce ad assumere la forma sferica soltanto se l'altezza della goccia è inferiore ad un certo spessore critico; se invece l'altezza della goccia dovesse essere superiore allo spessore critico la goccia assumerebbe un aspetto appiattito, proprio perché non potrebbe superare lo spessore critico. Questo è il motivo per cui, utilizzando provini di dimensione troppo grande, ad esempio il classico bottone di circa un centimetro, non si osserva mai la forma realmente sferica.

3.2 - Diagramma dell'angolo di contatto

L'andamento dell'angolo di contatto può fornire informazioni utili per comprendere il comportamento del vetro, ma è stato finora poco utilizzato perché eccessivamente laborioso. La curva mostrata in Figura 3, ottenuta dall'elaborazione automatica delle immagini, mostra l'andamento dell'angolo di contatto per la fritt B.

E' bene rilevare che fino a quando la superficie del provino non è completamente bagnata dalle fasi vetrose liquide, l'angolo di contatto non ha praticamente nessun senso. Soltanto dopo la fase di rammollimento l'angolo di contatto acquista un senso, poiché indica la capacità della fritt di bagnare il piastrello porta campioni ad una data temperatura.

Come ci si può aspettare, l'angolo di contatto esterno si riduce al minimo al raggiungimento del punto di sfera, poi inizia a risalire per trovarsi intorno a 90° al punto di mezza sfera, per poi continuare a salire.

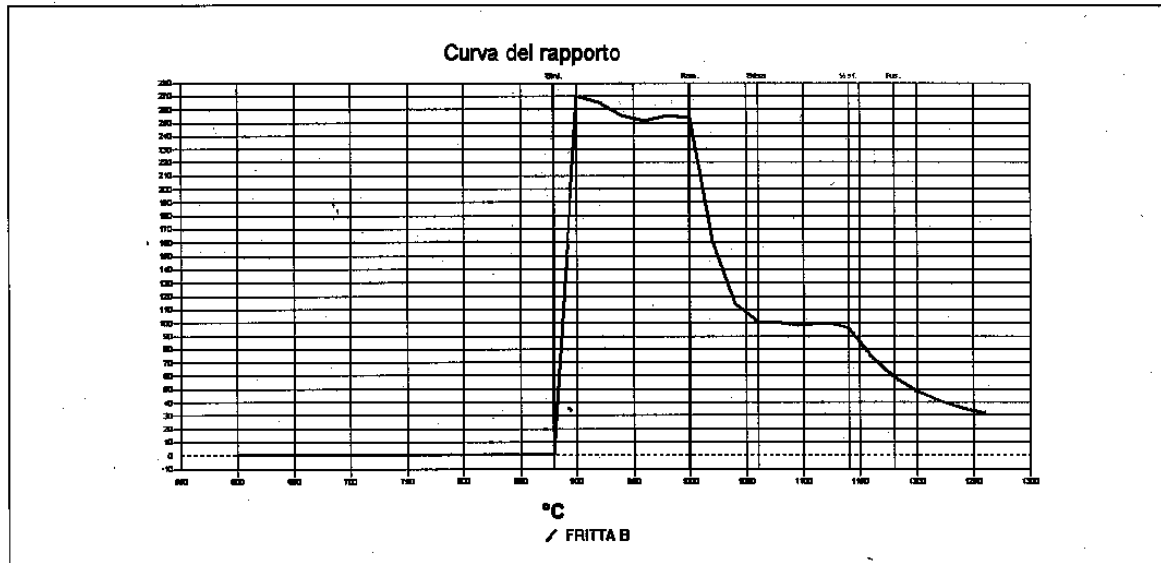


FIGURA 5

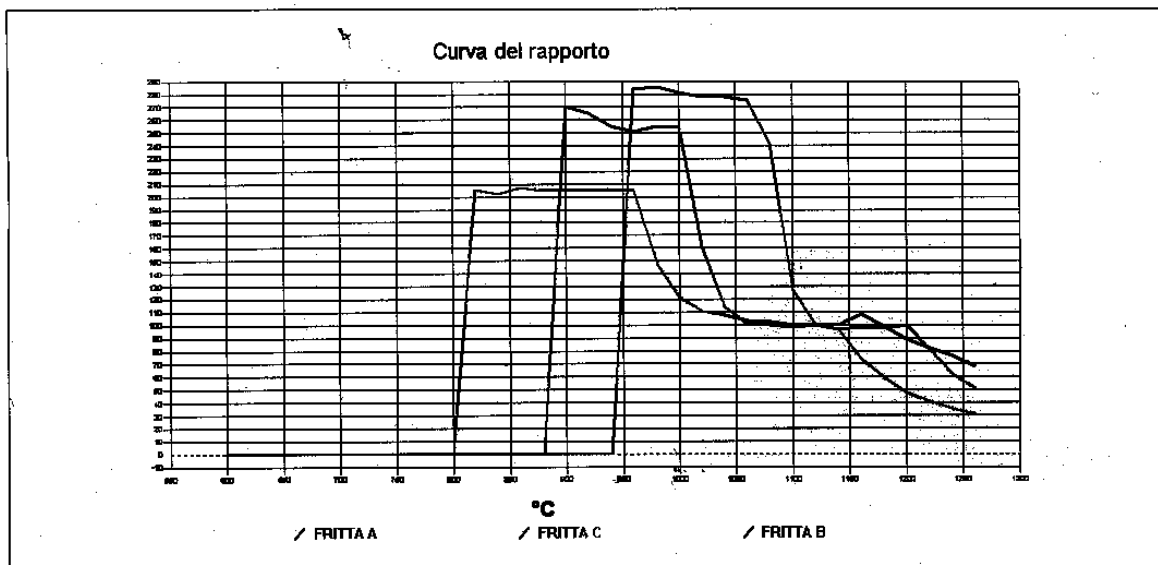


FIGURA 6

3.3 - Diagramma del rapporto tra larghezza e altezza del provino

La misura dei parametri dimensionali dei provini fornisce anche informazioni utili per la valutazione comparativa della tensione superficiale. Durante il processo di rammollimento il provino di vetro si porta progressivamente ad una forma sferica, per poi abbassarsi fino alla completa fusione. Durante questo processo può essere identificato un parametro che non varia in un ampio intervallo di temperatura, anche se il provino si modifica dalla forma di sfera a quella di mezza sfera.

Questo parametro è calcolato facendo il rapporto tra due segmenti così identificati in Fig. 4:

- segmento a: metà della massima larghezza del provino,
- segmento b: distanza tra il centro del segmento di massima larghezza e il punto più alto del provino.

Il rapporto b/a si mantiene uguale ad uno in tutto l'intervallo tra il punto di sfera e quello di mezza sfera e fornisce una utile informazione sulla tensione superficiale.

Tanto più ampio è questo intervallo tanto più elevata è la tensione superficiale.

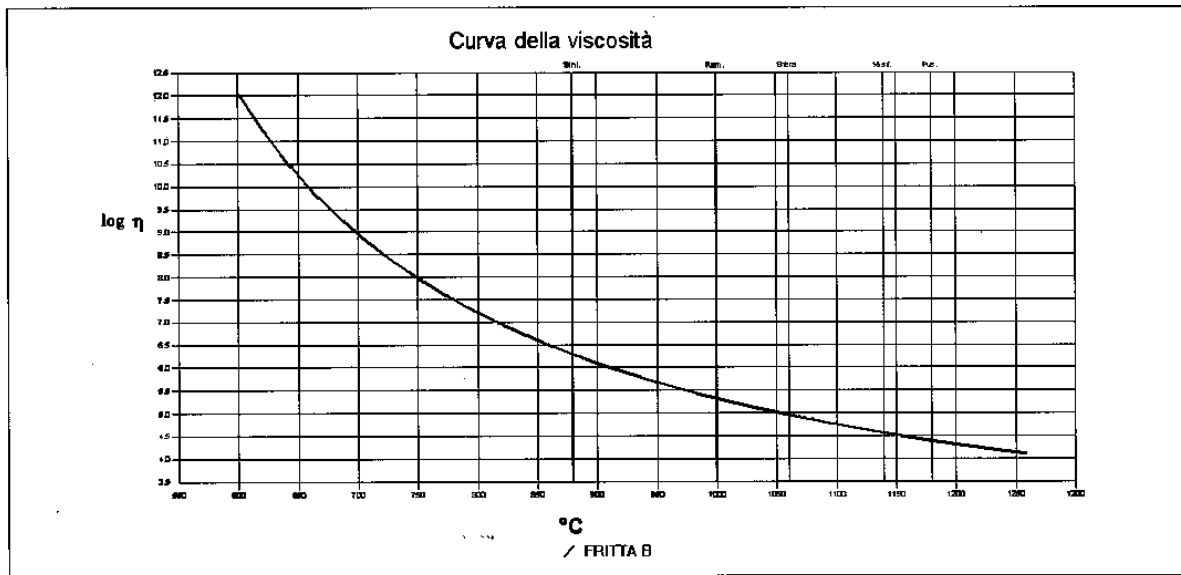


FIGURA 7

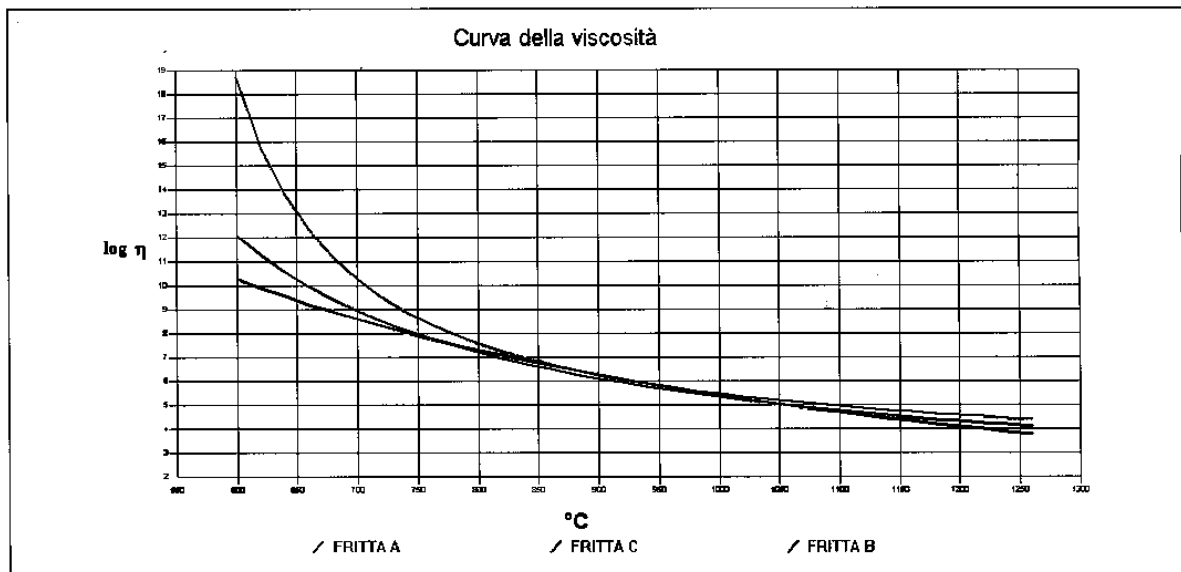


FIGURA 8

Superata la temperatura di mezza sfera, il provino si appiattisce e la curva del rapporto b/a scende gradualmente.

La Figura 5 mostra l'andamento della curva b/a in funzione della temperatura per la fritta B, mentre la Figura 6 mostra il confronto tra le fritte A, B e C. Dall'esame di queste curve si può immediatamente identificare che la fritta con tensione superficiale più alta è sicuramente la fritta A.

L'analisi di questo grafico consente anche di valutare immediatamente se le determinazioni automatiche relative alle forme caratteristiche sono effettivamente corrette.

3.4 - Diagramma della viscosità

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

Utilizzando i dati forniti dal microscopio riscaldante

congiuntamente con quelli forniti dal dilatometro e facendo alcune estrapolazioni è possibile calcolare la viscosità del vetro in tutto l'intervallo di temperatura esaminato. Il metodo di calcolo si basa sull'utilizzo dell'equazione di Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (3)

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

La determinazione dei parametri A, B e T° è eseguita risolvendo un sistema d'equazioni a partire da tre coppie di valori viscosità-temperatura (η , T) già noti. I calcoli eseguiti dal programma di gestione del microscopio riscaldante MISURA si basano sull'ipotesi che la viscosità dei vetri alle temperature corrispondenti ad alcune transizioni caratteristiche possano essere considerate come valori costanti (4):

Temperatura di transizione vetrosa (misurata con il dilatometro o con DTA) : $\log \eta = 13,0$ (Poises)

Temperatura di rammollimento dilatometrico : $\log \eta = 10,25$ (Poises).

Temperatura di mezza-sfera: $\log \eta = 4,55$ (Poises)

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

La Fig. 7 mostra l'andamento della viscosità per la fritta B, mentre la Fig. 8 mostra il confronto tra i diagrammi di viscosità delle fritte A, B e C. Il confronto è abbastanza eloquente e dimostra che le fritte da monoporosa subiscono un brusco calo della viscosità mentre la fritta da bicottura ha un abbassamento della viscosità più precoce e graduale.

4 - CONCLUSIONI

La possibilità di estrarre in modo automatico tutte le informazioni contenute nelle prove con il microscopio riscaldante apre nuove possibilità d'indagine per i ricercatori che si occupano del comportamento dei ma-

teriali sottoposti a cicli di riscaldamento veloce. I risultati presentati dimostrano che anche la semplice osservazione della forma di un provino può fornire molte informazioni preziose che non sarebbero ottenibili in altro modo.

Le informazioni ottenute con il microscopio riscaldante sono ovviamente di tipo indiretto, ma questo rimane l'unico metodo d'indagine in grado di fornire informazioni su provini sottoposti a forti gradienti di riscaldamento, e che perciò sono molto lontani dall'equilibrio. Le misure della sinterizzazione, della tensione superficiale, della viscosità non sono ottenibili in modo diretto su provini sottoposti a gradienti di temperatura così elevati.

Per questi motivi l'analisi con il microscopio riscaldante automatico si propone, ora più che mai, come un metodo fortemente innovativo d'indagine sui materiali ceramici sottoposti ad elevati gradienti di riscaldamento.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Magrini, R. Ferrari, P. Brunetti: "Esame ad alta temperatura di corpi e rivestimenti ceramici mediante il microscopio riscaldante" - IV Simposio Internazionale della Ceramica - Modena 4-6/10/1978; *La Ceramica* N° 4 Luglio-Agosto 1980.
2. G. Aliprandi: "Ceramurgia e tecnologia ceramica" - E.C.I.G. Genova 1975
3. H. Scholze: "GLAS, Natur, Struktur und Eigenschaften" - Berlin 1977.
4. F. Magrini, R. Ferrari, P. Brunetti: "Ruolo della viscosità e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine e degli smalti ceramici" - 3° CERP - Rimini 1979 - *Ceramica Informazione* n° 171 Luglio 1980.
5. B. Burzacchini, M. Paganelli, H.G. Christ: "Examination of fast fire frits and glazes using a hot stage microscope at different heating rates".
6. N. Tozzi, G. Biffi, A. Brusa e altri: "Smalti per cottura rapida" - *Ceramica Informazione* N° 250 Gennaio 1987.

Libri

UNA GUIDA ALLA CARATTERIZZAZIONE E ALL'ANALISI CHIMICA DEI MATERIALI 2ª Edizione

Scritto da J.P. Sibilia, sia per i principianti che per ricercatori esperti, questa enciclopedia in miniatura descrive più di cento metodologie per i materiali, compreso la valutazione, l'analisi chimica e tecniche di test fisici.

Ciascuna tecnica è presentata in termini del suo impiego, dei requi-

siti di campionatura e dei principi ingegneristici di base della metodologia. Sono anche illustrate le applicazioni nella realtà industriale e nella ricerca accademica, per offrire al lettore la conoscenza della significatività e dell'utilizzazione delle tecniche. C'è anche una discussione dei limiti di ciascuna tecnica. Fra i contenuti: Spettroscopia molecolare; Spettroscopia di risonanza magnetica; Spettroscopia di massa; Tecnica di separazione, Analisi elementare e chi-

mica; Analisi ai raggi-X; Microscopia; Analisi d'immagine; Analisi di superficie, Analisi termica; Reologia e peso molecolare dei polimeri; Proprietà fisiche di particelle e polimeri; Prove fisiche; Calcolo scientifico.

"A guide to materials characterization and chemical analysis - 2nd Edition"; copertina rigida, 338 pp., 1996, 105 DM, VCH, P.O.Box 101161, D-69451 Weinheim, Germania.