

La caratterizzazione delle materie prime sul Web

M. Paganelli: Expert System Solutions / Modena



Relazione presentata alla giornata di studio su **"Materie prime e controlli di laboratorio per la produzione di piastrelle"** organizzato dal Gruppo Editoriale Faenza Editrice a Sassuolo il 14 febbraio 2002.

Nel 2000, ESS ha presentato il dilatometro ottico a doppio raggio a distanza fissa, che apporta innovazione nello studio dei materiali. Nel 2001, nuove ricerche hanno permesso di sviluppare l'ottica a doppio raggio a distanza variabile che segue il campione fino a completa sinterizzazione. ESS ha progettato ora un servizio nuovo fruibile tramite il suo sito Internet: per soddisfare le esigenze di ricerca sui materiali ceramici, utilizzando le strumentazioni Misura. L'utente accedendo al sito, nella sezione **"Analisi Materiali"**, avrà accesso a tre diversi servizi:

- **analisi pubbliche**, esempi generici di analisi;
- **archivio analisi**, ricco database costantemente aggiornato, di analisi sui materiali ceramici di produzione;
- **analisi a richiesta**, risultati delle analisi sui materiali inviati dai clienti, in forma grafica e tabellare.

1 - INTRODUZIONE

Expert System Solutions opera da quattordici anni nella ricerca e nello sviluppo di nuove applicazioni destinate al settore ceramico. La gamma degli strumenti "Misura", comprende i Microscopi Riscaldanti ed i Dilatometri Ottici a Doppio Raggio.

Le strumentazioni Misura offrono la possibilità di:

- eliminare la necessità di eseguire la curva di taratura;
- simulare l'intero ciclo di cottura industriale, fissando rampe di cottura e stasi differenti;
- eseguire test sui materiali senza contatto, consentendo l'analisi in tutto l'intervallo di sinterizzazione.

La Expert System Solutions, mantenendo fede alla sua missione aziendale di contribuire all'avanzamento del settore dei materiali ceramici tradizionali, propone ora un innovativo servizio di caratterizzazione dei materiali, mettendo a disposizione i risultati direttamente sul web.

2 - IL DILATOMETRO OTTICO A DOPPIO RAGGIO

2.1 - Principio di funzionamento

Le analisi di caratterizzazione sono eseguite utilizzando il nuovo dilatometro ottico a doppio raggio a distanza variabile, recentemente messo a punto nei nostri laboratori. Il nuovo strumento rappresenta una sostanziale evoluzione rispetto al dilatometro ottico presentato lo scorso anno, poiché è stato superato il vincolo provocato dalla distanza fissa dei due percorsi ottici. Il principio di funzionamento è rimasto invariato: lo strumento inquadra entrambe le estremità del provino eseguendo così una misura assoluta delle variazioni dimensionali con la massima risoluzione raggiungibile utilizzando una strumentazione ottica, ovvero uguale alla lunghezza d'onda della luce visibile.

Il nuovo dilatometro ottico a doppio raggio utilizza due telecamere con due percorsi ottici separati e indipendenti, che si possono muovere uno rispetto all'altro. Il percorso ottico che inquadra l'estremità superiore del provino è in grado di spostarsi automaticamente per mantenere il provino sempre all'interno del campo di misura. Questo è possibile in quanto tutto il sistema di misura è accoppiato ad un micromotore

controllato dal computer che provvede ad eseguire gli spostamenti micrometrici che mantengono il percorso ottico allineato con l'estremità del provino.

Il secondo percorso ottico rimane allineato con la base d'appoggio del provino e ne misura i movimenti. Dal momento che il provino è appoggiato su di una piastrina d'allumina sostenuta da ostina portacampioni sempre in allumina, la dilatazione termica di questi elementi di supporto provoca un sollevamento del provino. Questo sollevamento del provino comporta uno spostamento anche dell'estremità superiore e deve quindi essere sottratto dalla misura eseguita dalla telecamera che inquadra l'estremità superiore. Visto che la misura dello spostamento del sistema di supporto e quella dell'estremità superiore del provino sono eseguite contemporaneamente, è possibile sottrarre istantaneamente l'errore provocato dalla dilatazione del sistema di supporto dalla misura reale della dilatazione del provino, ottenendo così una misura assoluta. Questo metodo di misura innovativo è protetto da due brevetti internazionali e rappresenta una vera rivoluzione nei metodi di misura del comportamento termo-meccanico di materiali in fase di sinterizzazione.

2.2 - Le analisi tradizionali sulle materie prime

Le tecniche d'analisi disponibili fino ad oggi non fornivano alcuna informazione relativa all'intervallo di temperatura nel quale avvengono i fenomeni di sinterizzazione. L'analisi termica differenziale, ad esempio, fornisce informazioni utili per identificare gli scambi d'energia provocati dalle trasformazioni di fase, ma non fornisce alcuna informazione durante la sinterizzazione. Il diagramma di Fig. 1 mostra la curva ottenuta con un Calorimetro Differenziale o Scansione (DSC) relativa ad un Caolino contenente Gibbsite. Sono ben identificabili i picchi endotermici relativi: alta deossidrilazione di questi due minerali e il picco esotermico di ricristallizzazione delle fasi intermedie della Caolinite. Oltre i 1000°C, proprio quando il caolino subisce una fortissima fase sinterizzazione associata ad un elevato ritiro, la curva diventa perfettamente piatta, i processi di sinterizzazione, infatti, avvengono con scambi termici ridottissimi, la sinterizzazione non consuma calore, ma ne produce, anche se in piccolissima quantità

Fig. 1 – Analisi termica differenziale di un caolino.

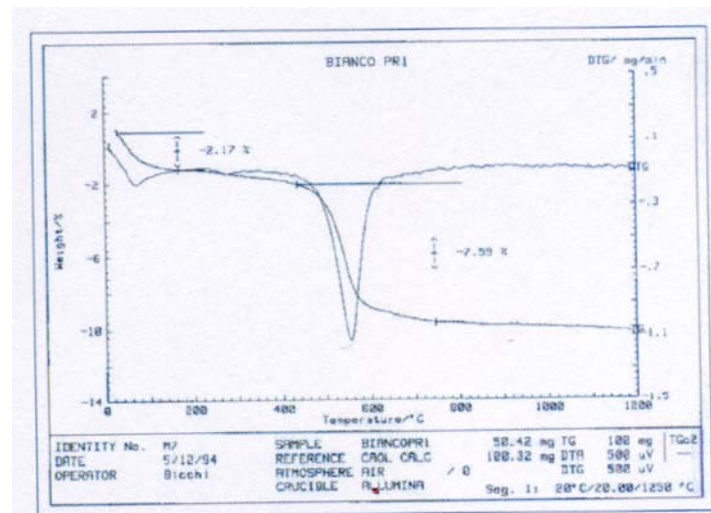
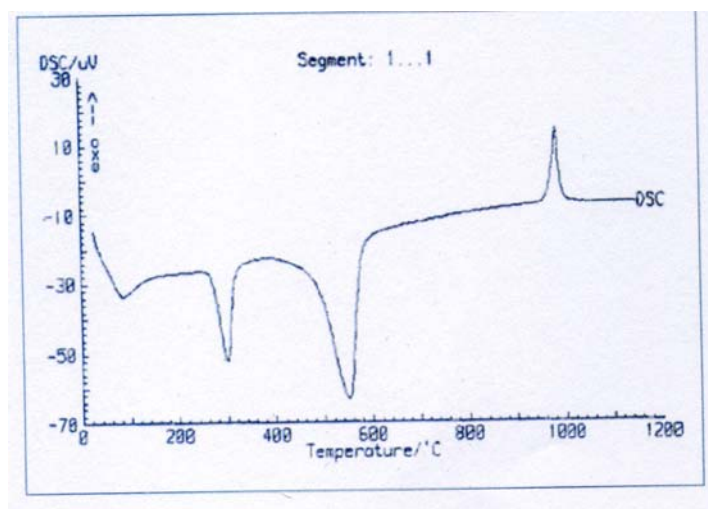


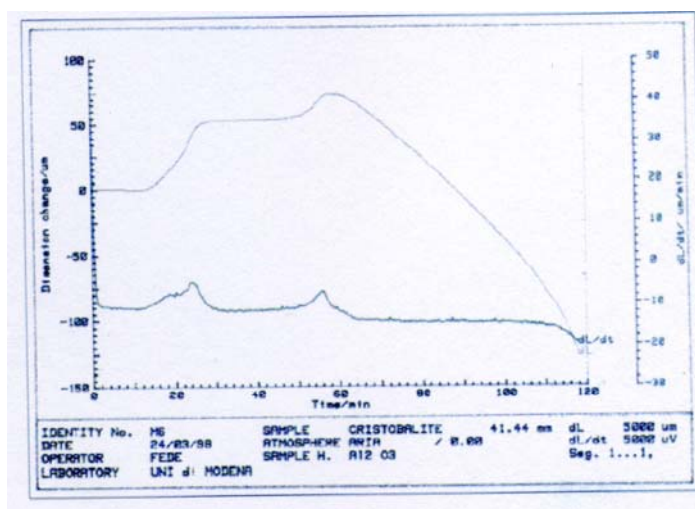
Fig. 2 – Analisi termo – ponderale di un caolino.

proprio perché è un processo che porta alla riduzione della superficie delle particelle.

L'antico concetto di lavoro termico, che moltiplica idealmente la temperatura massima del ciclo di cottura per il tempo del plateau di cottura, è completamente privo di alcun fondamento fisico, in quanto il processo di sinterizzazione non consuma energia ma, semmai, ne sviluppa. In realtà, la sinterizzazione per scorrimento di fasi liquide, come quella che avviene nei materiali ceramici tradizionali sinterizzati, è un processo attivato termicamente, perciò è necessario mantenere il materiale al di sopra della temperatura di attivazione affinché il processo possa progredire. Lo studio del processo di sinterizzazione deve quindi essere eseguito utilizzando le leggi della cinetica, ovvero identificando la temperatura di attivazione del processo e il coefficiente che lega l'incremento della velocità all'incremento della temperatura.

Anche l'analisi termoponderale non fornisce alcuna informazione nell'intervallo di sinterizzazione, in quanto questi fenomeni non coinvolgono alcuna variazione di massa all'interno del materiale. La curva, mostrata in Fig. 2, rappresenta l'analisi termoponderale di un caolino, e anche in questo caso la curva diventa perfettamente piatta, una volta

Fig. 3 – Analisi termo – dilatometrica.



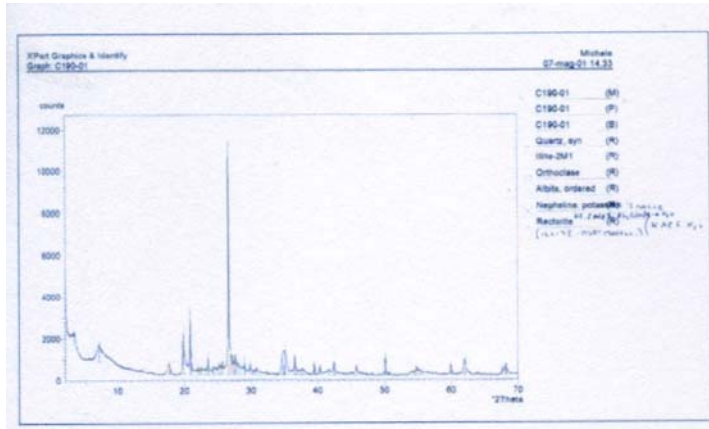


Fig. 4 – Analisi diffrattometrica.

terminati i processi di deossidrilazione della caolinite, l'analisi termodilatometrica tradizionale (Fig. 3), eseguita con un dilatometro elettronico che misura il provino con un tastatore meccanico, deve essere fermata prima che il materiale entri in uno stadio di sinterizzazione spinta. Durante la fase finale della sinterizzazione, infatti, la viscosità del materiale si abbassa al punto tale che la pressione del sistema di misura provoca una deformazione del provino sotto esame.

Il rischio più grande, però, non è tanto quello di commettere un errore di misura, ma quello di rovinare il sistema di misura in quanto il provino si può incollare alla culla che lo contiene. L'analisi diffrattometrica a raggi X (Fig. 4) consente di identificare le fasi cristalline presenti ma non è molto utile per identificare le fasi vetrose. L'analisi diffrattometrica a camera calda sarebbe teoricamente in grado di seguire il processo anche alle temperature caratteristiche dei processi di sinterizzazione, ma si è dimostrata di scarsa utilità. La sinterizzazione degli impasti ceramici, infatti, avviene prevalentemente per scorrimento di fasi vetrose che quindi sfuggono quasi completamente a questo tipo di indagine strutturale.

2.3 - Le peculiarità del dilatometro ottico

Il dilatometro ottico senza contatto e con i percorsi ottici indipendenti è in grado di seguire perfettamente il processo di

Fig. 5 – Curve dilatometriche di argille di Meissen.

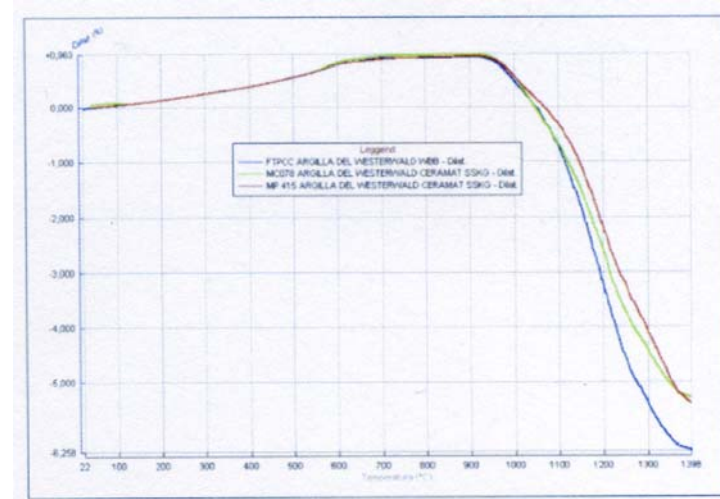
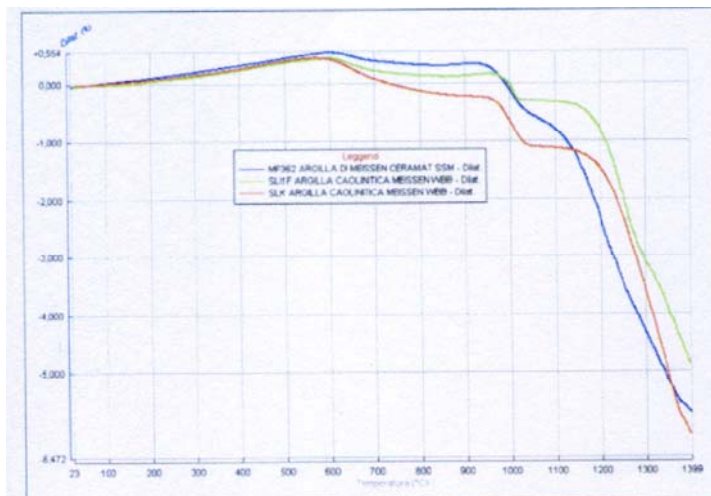


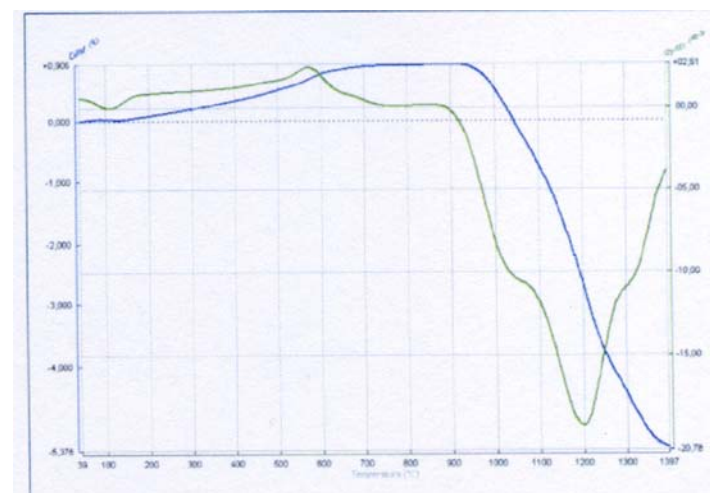
Fig. 6 – Curve dilatometriche di argille del Westerwald.

sinterizzazione senza incorrere nei problemi tipici dei dilatometri meccanici. Questa tecnica di indagine si presenta quindi come una nuova possibilità nella ricerca e nel controllo di qualità, proprio perché è in grado di misurare con grande precisione le variazioni dimensionali che avvengono durante il processo termico, anche nell'intervallo di sinterizzazione.

Per dare un esempio delle potenzialità di questa tecnica d'analisi, la Expert System Solutions pubblicherà sul suo sito internet i risultati delle misure eseguite su materie prime e impasti di uso comune nell'industria ceramica. Naturalmente saranno pubblicati i risultati relativi ai campioni per i quali noi abbiamo ottenuto l'autorizzazione a pubblicarne il nome commerciale da parte delle aziende fornitrici. I grafici che completano questa relazione sono relativi ai risultati ottenuti su alcune materie prime abbastanza conosciute nel comprensorio ceramico,

L'analisi delle curve di sinterizzazione mette in evidenza la natura mineralogica delle materie prime provenienti dalle diverse aree geografiche. Il comportamento durante la sinterizzazione delle argille Tedesche della zona di Meissen (Fig. 5) è sostanzialmente diverso da quello delle argille del Westervald (Fig. 6). L'intensa fase di ritiro che si manifesta già

Fig. 7 – Curva dilatometrica e derivata prima di un'argilla di Westerwald Schmidt SSKG.



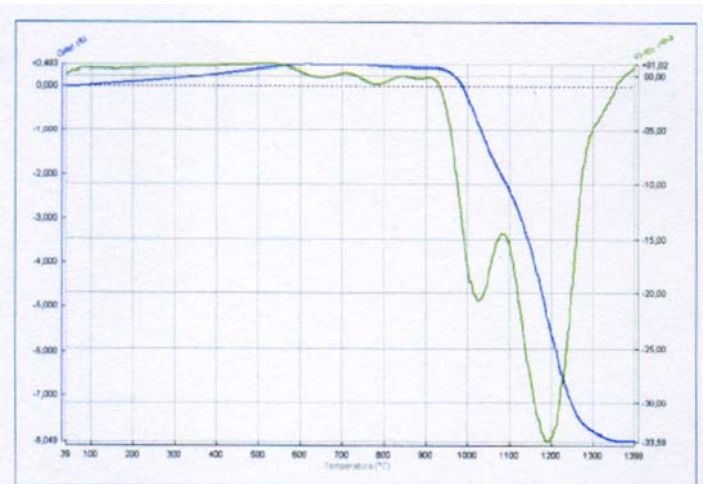


Fig. 8 – Curva dilatometrica e derivata prima di un'argilla Ucraina WBB DBX Minerals.

a 600°C e poi a 1000°C è tipica della Caolinite, mentre la continua espansione fino a oltre 900°C è tipica della illite. La maggiore velocità di sinterizzazione delle argille Ucraine rispetto a quelle del Westervald (Fig 7) è perfettamente identificabile dai confronti delle curve di sinterizzazione e delle rispettive derivate. L'argilla Ucraina DBX (Fig 8) raggiunge una velocità di sinterizzazione a 1200°C addirittura superiore a quella di una argilla illitica rossa a 1160°C (Fig 9). L'argilla rossa, però, subito dopo subisce una forte fase di rigonfiamento, mentre l'argilla Ucraina DBX non rigonfia affatto. I valori della velocità di sinterizzazione delle argille Ucraine sono mediamente i più alti di tutti e questo giustifica il grande successo tecnologico di queste materie prime.

3 - LO STUDIO DEGLI IMPASTI

L'analisi della velocità del processo di sinterizzazione è fondamentale anche per lo studio degli impasti ceramici. Il metodo migliore per mettere a punto un impasto in grado di dare buoni risultati in cicli di cottura molto veloci è proprio quello di studiare la cinetica del processo di sinterizzazione. I grafici che seguono si riferiscono proprio allo studio di un

Fig. 9 – Curva dilatometrica e derivata prima di un'argilla illitica rossa.

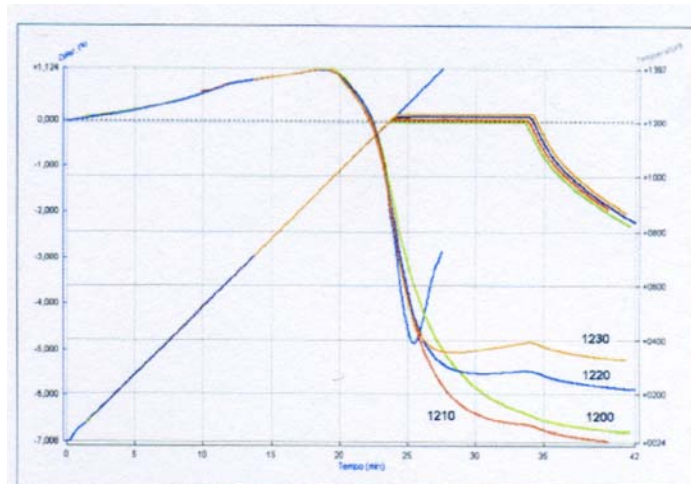
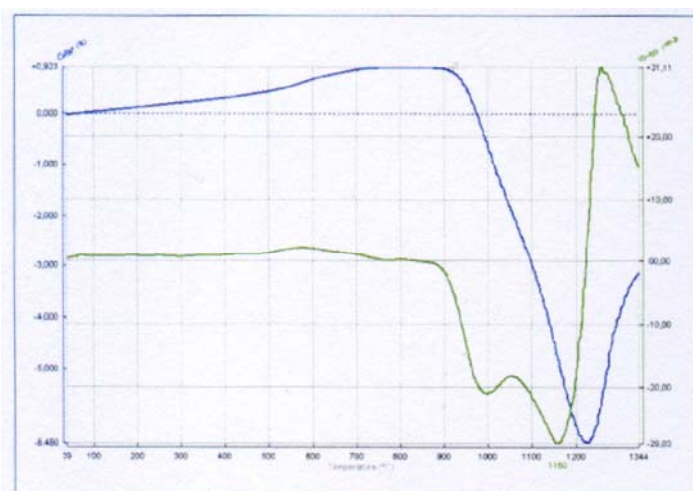


Fig. 10 – Curve dilatometriche in funzione dei diversi cicli di cottura di un impasto di gres porcellanato.

impasto ceramico per gres porcellanato.

Il campione si riferisce ad un impasto atomizzato di produzione, con umidità del 5 %. Il materiale è stato pressato a 400 Kg/cm² utilizzando la pressa da laboratorio della Expert System Solutions, che fornisce il provino nelle dimensioni ideali per eseguire la misura con il dilatometro ottico.

I provini sono stati poi essiccati completamente e sottoposti a 5 diversi cicli di cottura, con permanenza di dieci minuti a quattro temperature diverse 1200, 1210, 1220 e 1230°C. Il gradiente di riscaldamento per raggiungere la massima temperatura di cottura è sempre stato mantenuto a 50°C al minuto (Fig 10).

I grafici sono disegnati con il tempo di cottura sull'asse delle ascisse mentre la percentuale di dilatazione-ritiro e sull'asse delle ordinate di sinistra. L'asse delle ordinate di destra riporta invece la temperatura. In questo modo è possibile disegnare il grafico del ciclo di cottura in funzione del tempo e contemporaneamente visualizzare l'andamento dello dilatazione ritiro durante il ciclo di cottura.

I risultati di questa serie di test sono molto significativi. La curva di sinterizzazione corrispondente a plateau di cottura di 1200°C per dieci minuti mostra chiaramente che l'impasto è ancora in una fase di ritiro quando termina la permanenza di dieci minuti alla massima temperatura. Alla fine del ciclo di riscaldamento il provino inizia a raffreddarsi quindi subentra una fase di contrazione termica, che è sostanzialmente differente dal ritiro dovuto alla sinterizzazione. Tuttavia, considerando che un impasto da porcellanato raggiunge un'espansione termica di circa 1% a 1200°C, la contrazione corrispondente durante il raffreddamento deve essere sommata al ritiro provocato dalla sinterizzazione. Nel caso in esame, il provino subisce un ritiro in cottura corrispondente 6,5% al quale va poi sommata la contrazione termica di 1%. Il ritiro totale misurato sul provino freddo sarebbe corrispondente al 7,5%.

La curva di sinterizzazione corrispondente alla permanenza di dieci minuti a 1210°C dimostra che l'impasto raggiunge un ritiro superiore a quello registrato nella prova precedente. La cosa più rilevante che è messa in evidenza dalla curva di sinterizzazione consiste nel fatto che durante la permanenza alla massima temperatura il ritiro raggiunge un valore massimo che si stabilizza completamente. Nel corso degli ultimi minuti di permanenza a 1210°C la dimensione del provino non subisce

più alcuna variazione, ovvero la sua velocità di sinterizzazione diventa uguale a zero. Questa rappresenta la situazione di cottura ottimale, perché consente di mantenere il materiale alla massima temperatura per qualche minuto senza incorrere in problemi di rigonfiamento. La permanenza di qualche minuto è necessaria per garantire che il materiale raggiunga lo stesso livello di sinterizzazione in tutto il suo volume.

I risultati delle curve di cottura con permanenza a 1220 e 1230°C dimostrano che il materiale non riesce a raggiungere il massimo valore di ritiro, in quanto subentra un'evidente fase di rigonfiamento. Un impasto di questo tipo, quindi non può essere sottoposto ad una temperatura di cottura superiore sperando così di poter accorciare il ciclo totale di cottura, in quanto rischia di dare origine a fenomeni di rigonfiamento.

4 - LA ANALISI SUL WEB

La Expert System Solutions è ora disponibile ad eseguire questo tipo di analisi su richiesta, il servizio è articolato in tre modalità differenti:

- database ad accesso libero: il nostro sito consente di accedere liberamente ad una raccolta di analisi relative a materiali di uso comune. Non è richiesta alcuna iscrizione;
- database ad accesso riservato agli utenti registrati: se l'utente lo desidera può eseguire una registrazione on-line che gli dà accesso ad un numero molto maggiore di analisi. La registrazione consente anche di acquistare un

software di gestione dei dati sperimentali che consente di scaricare i file contenenti i dati reali della misura e di visualizzarli su proprio computer utilizzando tutte le funzioni grafiche del software dei dilatometri ottici. Questa funzione è di fondamentale importanza perché il contenuto d'informazione delle prove realizzate con il dilatometro ottico non può essere completamente visualizzato in un semplice grafico Temperatura-Dilatazione. L'utilizzo del software consente di visualizzare i grafici in tutti i modi possibili, in funzione della temperatura o del tempo, di eseguire le derivate e di confrontare tra loro le curve in modo omogeneo. Questo software sarà inviato sotto forma di CD rom, insieme ad una chiave hardware da inserire in una porta seriale tradizionale o USB;

- database ad accesso riservato per utenti che ci richiedono analisi a pagamento. In questo caso ogni utente può accedere ad uno spazio riservato esclusivamente a lui, dove troverà i risultati delle analisi che ci ha commissionato. I risultati potranno essere visualizzati direttamente o scaricati sotto forma di file. Questo file potrà poi essere elaborato sul computer dell'utente utilizzando il programma grafico del dilatometro ottico. Il programma sarà inviato sotto forma di CD rom insieme alla chiave hardware (seriale o USB) necessaria per il suo funzionamento. In questo modo il cliente che ci ha commissionato l'analisi potrà visualizzarla sfruttando tutte le possibilità del software altamente sofisticato in dotazione al dilatometro ottico.