

Optical non contact dilatometry

by Mariano Paganelli

Expert System, Modena (Italy)

La dilatometria ottica senza contatto

The study of the behaviour and properties of ceramic materials during the heating process is one of the most critical steps in the development of innovative products in the fields of advanced and traditional ceramic materials.

With the optical non-contact dilatometer, the range of research can be extended to temperatures higher than the dilatometric softening point because the measuring system does not alter the sample's behaviour while performing the measurement.

This makes it possible to faithfully reproduce the industrial thermal cycle and to monitor the sample's behaviour even during the sintering or expansion phases through a precise measurement of the size variation of the material under investigation.

The thermomechanical behaviour of ceramic materials is usually studied up to temperatures slightly higher than the dilatometric softening temperature through the use of electronic dilatometers with a linear displacement transducer (LVDT).

These transducers can easily reach resolution levels higher than 1/10000 of a millimetre but they work using a mechanical system that keeps the core of the sensor in contact with the sample.

Mechanical contact is achieved using a small bar made of refractory material which is kept at a slight pressure on the sample by a spring or a leverage.

The slight pressure exerted by the measuring system does not disturb the measurement of the thermomechanical properties as long as the sample remains rigid, but when the sample begins to soften the measurement is no longer valid since the slight pressure of the measurement system modifies the sample's behaviour.

The non-contact optical dilatometer solves this problem completely since the behaviour of the sample is not modified by the measuring system.

In spite of this major advantage, however, we must

Lo studio del comportamento e delle proprietà dei materiali ceramici durante il riscaldamento rappresenta una delle fasi più critiche nello sviluppo di prodotti innovativi sia nel campo dei materiali ceramici avanzati che in quello dei materiali ceramici tradizionali. Il dilatometro ottico senza contatto consente di estendere il campo di indagine anche a livelli di temperatura superiori alla temperatura di rammollimento dilatometrico, in quanto il sistema di misura non altera il comportamento del campione durante la misurazione. Diventa quindi possibile riprodurre fedelmente il ciclo termico industriale e seguire il comportamento del campione anche durante le fasi di sinterizzazione o di espansione, misurando con precisione le variazioni dimensionali del materiale sotto esame.

Lo studio del comportamento termomeccanico dei materiali ceramici viene normalmente condotto fino a temperature leggermente superiori alla temperatura di rammollimento dilatometrico utilizzando dilatometri elettronici dotati di trasduttore lineare di spostamento (LVDT). Questi trasduttori raggiungono facilmente livelli di risoluzione anche migliori di 1/10000 di millimetro ma funzionano solo grazie ad un sistema meccanico che mantiene il nucleo del sensore in contatto con il provino.

Il contatto meccanico viene ottenuto tramite un'astina di materiale refrattario mantenuta in leggera pressione sul provino con una molla o con un bilanciere.

La piccola pressione esercitata dal sistema di misura non disturba la misura delle proprietà termomeccaniche fino a quando il provino si mantiene rigido, ma quando il provino inizia a diventare plastico la misura perde di significato in quanto la leggera pressione esercitata dal sistema di misura altera il comportamento del campione.

Il dilatometro ottico senza contatto risolve completamente questo problema in quanto il comportamento del provino non viene modificato dal sistema di misura: il sistema ottico osserva il comportamento del campione sotto misura senza minimamente alterarne le dimensioni. A fronte di questo grosso vantaggio operativo bisogna però

remember that the resolution of an optical system is limited by the wavelength of the light used to perform the measurement.

Since visible light has a wavelength spectrum that varies from 0.3 to 0.7 microns, in optimal conditions using blue light a resolution of 3/10000 of a millimetre can be achieved.

For commercial instruments operating in filtered visible light we can consider the standard resolution as 5/10000 of a millimetre, that is five times lower than an electronic instrument using displacement sensors such as the LVDT.

This kind of dilatometer has numerous practical applications in all fields where it is important to ascertain the thermomechanical behaviour of the material even at temperatures where the sample displays a viscous behaviour

The field of traditional and advanced ceramic materials is perhaps the ideal application for this kind of measuring instrument, since all these materials have a wide range of temperatures over which their mechanical behaviour ranges from purely elastic to viscous-elastic and in the end becomes primarily viscous.

For example, glass has an essentially elastic behaviour at temperatures considerably lower than the glass transition temperature (T_g), a visco-elastic behaviour in the temperature interval around T_g , and finally a primarily viscous behaviour at temperatures considerably higher than T_g .

Ceramic bodies behave in a primarily rigid manner up to temperatures close to the sintering point and then assume a viscous-elastic behaviour with a viscosity that decreases exponentially with increasing temperature.

Listed below are some typical examples of applications on ceramic materials: a traditional glaze frit, a glass-ceramic material, a body for porous single-firing and a non-conventional body that forms cristobalite during firing.

A ceramic frit

The thermal expansion curve obtained using the optical dilatometer on a sample of ceramic glaze frit is very similar to that obtained with an electronic dilatometer (Fig. 1).

The measured values are similar for the interval up to the glass transition temperature (T_g) (segment A-B).

The curve segment beyond T_g (where the glass has an expansion coefficient characteristic of the

ricordare che la risoluzione di un sistema ottico è limitata dalla lunghezza d'onda della luce che viene utilizzata nella misura. Dal momento che la luce visibile ha uno spettro di lunghezze d'onda che vanno da 0,3 a 0,7 microns, nella migliore delle ipotesi, usando luce blu si può arrivare ad una risoluzione di 3/10000 di millimetro. Per strumenti commerciali operanti in luce visibile filtrata si può considerare che la risoluzione standard sia intorno a 5/10000 di millimetro, ovvero cinque volte più bassa di uno strumento elettronico con sensore di spostamento tipo LVDT.

Le applicazioni pratiche di questo tipo di dilatometro sono molteplici e si estendono a tutti i settori dove è importante conoscere il comportamento termomeccanico del materiale sotto esame anche a temperature alle quali il provino si comporta in modo viscoso.

Il settore dei vetri e dei materiali ceramici sia tradizionali che avanzati rappresenta forse il campo di applicazione ideale per questo tipo di strumento di misura, in quanto tutti questi materiali presentano ampi intervalli di temperatura dove il comportamento meccanico passa da puramente elastico a visco-elastico ed infine diventa prevalentemente viscoso.

Nel caso dei vetri, ad esempio, il comportamento è essenzialmente elastico per temperature molto al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (T_g), diventa visco-elastico nell'intervallo di temperatura prossimo alla T_g per poi diventare sostanzialmente viscoso per temperature molto superiori alla T_g . Gli impasti ceramici si comportano in modo sostanzialmente rigido fino a temperature prossime a quelle di sinterizzazione e poi assumono un comportamento visco-elastico manifestando una viscosità che decresce esponenzialmente con l'aumento di temperatura.

Qui di seguito sono illustrati alcuni esempi tipici di applicazione ai materiali ceramici: uno smalto tradizionale, un materiale vetroceramico, un impasto per monocottura porosa e un impasto non convenzionale che sviluppa cristobalite in cottura.

Una frittta ceramica

La curva di dilatazione termica eseguita con il dilatometro ottico su un campione di smalto ceramico si presenta molto simile a quella ottenuta con un dilatometro elettronico (Fig. 1). I valori misurati si mantengono simili su tutto l'intervallo di temperatura fino alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) (tratto A-B).

Il ramo della curva oltre la T_g , dove il vetro manifesta il coefficiente di dilatazione proprio della fase liqui-

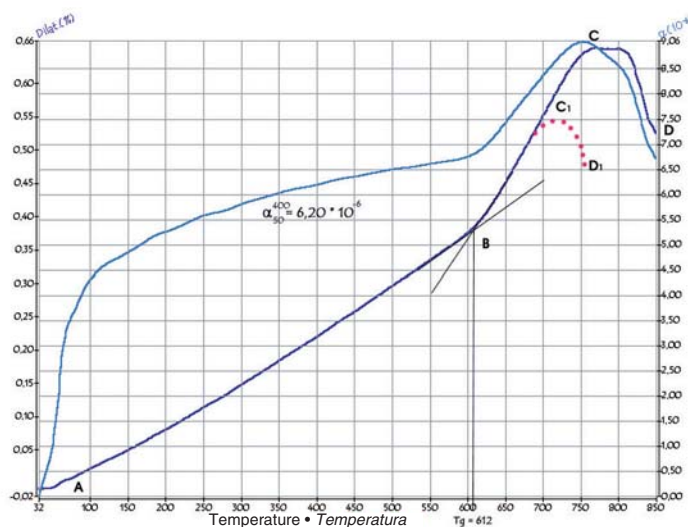


Fig. 1. Dilatometric curve of a ceramic frit, with thermal expansion coefficient, obtained using the optical dilatometer Misura 3
Curva dilatometrica di una frittta ceramica, con curva del coefficiente di dilatazione termico ottenuta con il dilatometro ottico Misura 3

liquid phase since it is in an undercooled liquid state), has the same slope but extends to higher temperatures than those measured using an electronic dilatometer (segment B-C₁-C).

The dilatometric softening temperature is considerably higher and the descending curve segment beyond the dilatometric softening temperature (segment C-D) has a negative slope with a much lower value than that measured with a mechanical instrument (segment C₁-D₁).

The differences observed using a non-contact instrument are all due to the fact that the measuring system does not exert pressure on the sample. In practical terms, information measured at low temperatures is basically identical although the optical instrument makes the measurements with a lower resolution.

A glass-ceramic material

Glass-ceramic materials are characterised by the fact that they are obtained in glassy phase and then transformed into crystal phases through a suitable heat treatment.

The study of the transition between the glass and crystalline phase is far from simple and requires specific equipment. The instruments typically used for this kind of research are X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA). The electronic dilatometer is not conventionally used to study the transition between the glass and crystalline phases since the transition occurs at temperatures higher than T_g where the viscosity is sufficiently low to permit the

growth of the crystal nuclei. This temperature level is usually higher than the dilatometric softening temperature and is therefore beyond the scope of traditional measuring instruments.

The optical dilatometer on the other hand provides a new possibility for research in this field. Since it does not exert any pressure on the sample, it can monitor the process at higher temperatures than electronic dilatometers.

The example shown in figure 2 represents the behaviour of a glass-ceramic material sample.

The initial part of the curve, up to the dilatometric softening temperature, is entirely similar to that measured with an electronic dilatometer, but the second part of the curve shows the real behaviour of material

da in quanto si trova nello stato di liquido sottoraffreddato, si presenta con la stessa pendenza ma si estende fino a temperature superiori rispetto a quello misurato con il dilatometro elettronico (tratto B-C₁-C). La temperatura di rammollimento dilatometrico risulta essere sensibilmente più alta e il ramo discendente della curva oltre la temperatura di rammollimento dilatometrico (tratto C-D) assume una pendenza negativa molto inferiore a quella rilevata con lo strumento meccanico (tratto C₁-D₁). Le differenze osservate utilizzando uno strumento senza contatto con il provino sotto esame sono tutte attribuibili alla assenza della pressione esercitata dal sistema di misura sul provino. Dal punto di vista pratico tutte le informazioni rilevate a bassa temperatura sono sostanzialmente identiche anche se lo strumento ottico esegue la misura con una risoluzione inferiore.

Un materiale vetroceramico

I materiali vetroceramici sono caratterizzati dal fatto che vengono ottenuti in fase vetrosa e successivamente trasformati in fasi cristalline nel corso di un opportuno trattamento termico. Lo studio della transizione tra fase vetrosa e fase cristallina non è facile e necessita di attrezzature specifiche.

Indubbiamente gli strumenti tipici per questo tipo di indagine sono la diffrazione a raggi X (XRD) e l'analisi termica differenziale (DTA). Il dilatometro elettronico non viene tradizionalmente utilizzato per studiare la transizione tra fase vetrosa e fase cristallina, in quanto la transizione avviene a temperature superiori alla T_g dove la viscosità è già sufficientemente bassa da consentire la crescita dei nuclei cristallini. Questo livello di temperatura è di solito al di là della temperatura

di rammollimento dilatometrico, per cui è fuori dalle possibilità di misura degli strumenti tradizionali. Il dilatometro ottico, invece, si presenta come una nuova possibilità di indagine in questo campo di ricerca: infatti, non applicando alcuna pressione sul provino, è in grado di seguire l'evoluzione del processo anche a temperature superiori a quelle che limitano l'uso del dilatometro elettronico.

L'esempio riportato in figura 2 rappresenta il comportamento di un provino di materiale vetroceramico: la parte iniziale della curva, fino alla temperatura di rammollimento dilatometrico è del tutto simile a quella misurata con uno strumento elettronico, ma la seconda parte della curva svela il reale comportamento del materiale sottoposto ad un gradiente di riscaldamento di 30 °C/min. Dopo un tratto discendente dove il vetro subisce una apparen-

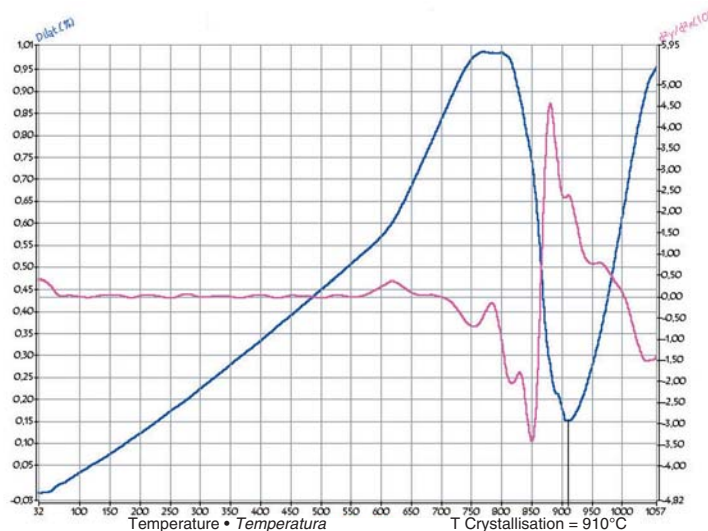


Fig. 2. Dilatometric curve of a glass-ceramic material, with second derivative of the expansion curve, obtained using the optical dilatometer Misura 3
Curva dilatometrica di un materiale vetroceramico, con derivata seconda della curva di dilatazione, ottenuta con il dilatometro ottico Misura 3

heated at 30°C/min. After a descending segment in which the glass undergoes an apparent contraction due to a reduction in viscosity and consequent softening of the sample, a phase of marked expansion takes place. Crystallisation phenomena within the vitreous mass ($T_{\text{crystallisation}} = 910^{\circ}\text{C}$) make the material rigid again and it passes from the typically viscous behaviour of the glass phase at temperatures higher than the glass transition temperature to the elastic behaviour of the newly formed crystalline phases.

This kind of information may be invaluable in the development of new materials, since the actual expansion of the material in the crystallisation phase can give rise to deformation phenomena which otherwise could not be understood.

A body for porous single-firing

Bodies for porous single-firing are characterised by an ability to reach a good level of mechanical strength in spite of the fact that their density after firing is lower than their density prior to firing. This is because at a certain temperature solid state reactions begin and trigger the growth of newly-formed crystalline phases which are in turn responsible for variations in the material's mechanical properties.

The example shown in figure 3 shows the behaviour of a body for porous single-firing subjected to a temperature gradient of 60°C/min., which corresponds to the heating rate used in the industry for a firing cycle of 30 minutes.

The curve shows that the body undergoes a shrinkage phase between 900°C and 1000°C (segment B-C), then expansion up to 1150°C (segment C-D). The segment D-C represents cooling of the sample, showing that after firing the samples return to a size just slightly smaller than the initial size of the dry sample.

This curve was obtained with a dilatometric resolution of 6/10000 of a millimetre over the entire temperature interval.

The most useful piece of information we can derive from an analysis of this graph is certainly the growth interval of the newly-formed crystalline phases, which extends over the entire segment C-D of the curve. This kind of body has its highest crystalline growth at 1125°C (point D) when subjected to this heating gradient

te contrazione dovuta alla riduzione di viscosità e al conseguente afflosciamento del provino, vi è una fase di evidente rigonfiamento. L'innescò dei fenomeni di cristallizzazione all'interno della massa vetrosa ($T_{\text{cristallizzazione}} = 910^{\circ}\text{C}$) rende di nuovo rigido il materiale che passa dal comportamento viscoso tipico della fase vetrosa portata a temperature superiori a quella di transizione vetrosa a quello elastico delle fasi cristalline di neoformazione. Questo tipo di informazione può essere prezioso in fase di sviluppo di materiali innovativi, in quanto la reale espansione del materiale in fase di cristallizzazione può provocare fenomeni di deformazione altrimenti incomprensibili.

Un impasto per monocottura porosa

Gli impasti per monocottura porosa sono caratterizzati dal fatto che sono in grado di raggiungere un buon livello di resistenza meccanica nonostante la loro densità dopo cottura sia inferiore a quella del materiale prima della cottura. Questo è reso possibile dal fatto che ad un determinato livello di temperatura si innescano reazioni allo stato solido che portano alla crescita di fasi cristalline di neoformazione che sono responsabili della variazione delle proprietà meccaniche del materiale. L'esempio illustrato nella figura 3 rappresenta il comportamento di un impasto da monocottura porosa sottoposto ad un gradiente termico di 60°C/min in riscaldamento e poi a raffreddamento naturale, che corrisponde alla velocità di riscaldamento utilizzata industrialmente per un ciclo di cottura totale di 30 minuti.

La curva dimostra che l'impasto subisce una fase di ritiro tra 900 e 1000°C (tratto B-C), per poi espandere fino a 1150°C (tratto C-D). Il tratto D-C rappresenta il raffreddamento del provino,

che ritorna a temperatura ambiente con un piccolo ritiro rispetto alla dimensione iniziale del crudo. Questa curva è stata ottenuta con risoluzione dilatometrica di 6/10000 di millimetro su tutto l'intervallo di temperatura.

L'informazione più utile che si ricava dall'analisi di questo grafico è sicuramente quella legata all'intervallo di crescita delle fasi cristalline di neoformazione, che si estende in tutto il tratto C-D della curva. Un impasto di questo tipo avrà raggiunto la massima crescita di fasi cristalline a 1125°C (punto D), ovviamente quando sia sottoposto a questo gradiente di riscaldamento (60°C/min). A questo livello di temperatura si manifesta un piccolo ritiro rispetto alle dimensioni iniziali del provino crudo essiccato. Questa è la temperatura alla quale si ottiene il maggiore

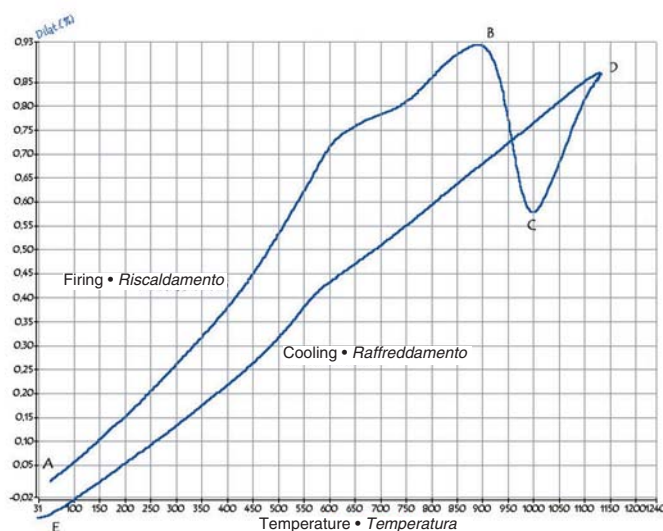


Fig. 3. Sintering curve of a porous single-firing body recorded during firing and cooling, obtained with dilatometric resolution (resolution 0.6 microns, sample length 15 mm) using the optical dilatometer Misura 3

Curva di sinterizzazione di un impasto da monocottura porosa in riscaldamento e raffreddamento ottenuta con risoluzione dilatometrica (risoluzione 0,6 microns, lunghezza provino 15 mm) con il dilatometro ottico Misura 3

(60°C/min.). At this temperature there is a small degree of shrinkage compared to the initial size of the dry sample. This is the temperature at which the highest level of crystallinity is obtained, hence the greatest stability against moisture-induced expansion.

A special ceramic material

Figure 4 shows the behaviour of a special ceramic material with a very high expansion coefficient. The upper portion of the curve shows the behaviour of a raw sample subjected to a heating cycle with 60°C/min. gradient, followed by the behaviour of the fired sample during natural cooling down to ambient temperature. In the first part of the graph we can observe a complex sintering process causing the material's crystalline structure to be entirely modified.

At 600°C a sintering reaction begins, which then continues up to 1020°C, followed by an expansion phase due to recrystallisation of the glass phases.

The expansion curve of the fired sample displays the presence of a large quantity of cristobalite (transition at 200°C) which has formed during the firing cycle and was not present in the initial material.

With this kind of test, the sample's progress can be monitored during the firing cycle without altering its behaviour, after which the test can be continued on the same sample during the cooling phase.

Conclusions

The availability of a laboratory instrument that can make thermomechanical measurements without contact with the sample and with high heating rates opens up new areas of research which until now have been beyond the scope of research and development laboratories working in the traditional ceramic sector.

A very large amount of information can certainly be obtained from non-contact measurements, especially in the field of innovative materials whose behaviour is complex and difficult to understand.

This new opportunity to monitor the processes of sintering, recrystallisation and growth of neoformation phases on site and during the thermal cycle is a powerful tool in the hands of researchers working in the field of traditional and advanced ceramic materials.

livello di cristallinità e quindi una maggiore stabilità del materiale rispetto all'espansione dovuta all'umidità.

Un materiale ceramico speciale

La figura 4 rappresenta il comportamento di un materiale ceramico speciale con altissimo coefficiente di dilatazione. La parte alta della curva rappresenta il ciclo di cottura del provino crudo sottoposto ad un ciclo di riscaldamento con gradiente di 60 °C/min, per poi seguirne il comportamento in raffreddamento naturale fino a temperatura ambiente. Risulta evidente nel primo tratto del grafico un complesso processo di sinterizzazione che porta il materiale a modificare completamente la sua struttura cristallina. A 600 °C infatti si innesca una reazione di sinterizzazione che procede fino a 1020 °C, seguita da una fase di espansione provocata dalla ricristallizzazione delle fasi vetrose. La curva di dilatazione del provino cotto, infatti, mette in evidenza la presenza di una grande quantità di cristobalite (transizione a 200 °C) che si è sviluppata durante il ciclo di cottura e che non era presente nel materiale di partenza. Questo tipo di indagine implica la possibilità di seguire l'andamento del

provino durante il ciclo di cottura senza alterarne il comportamento e poi di continuare il test sullo stesso provino in fase di raffreddamento.

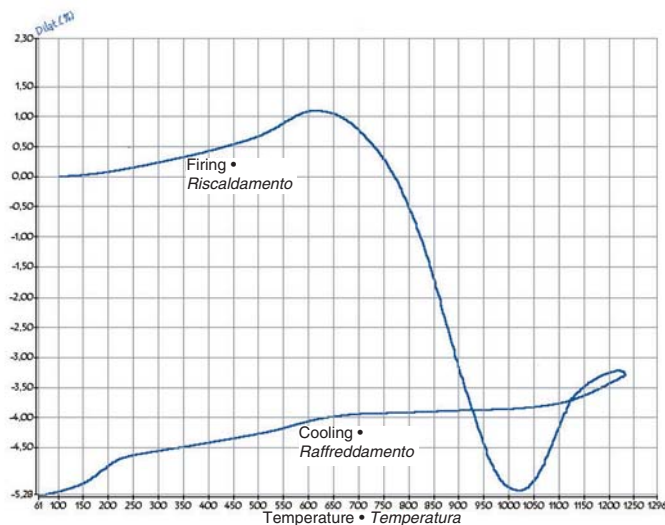


Fig. 4. Sintering curve of a special ceramic material during firing and cooling: obtained with a dilatometric resolution of 0.6 microns up to a shrinkage of 5.28% on a 15 mm sample
 Curva di sinterizzazione di un ceramico speciale in riscaldamento e raffreddamento: ottenuta con risoluzione dilatometrica di 0,6 microns fino ad un ritiro di 5,28 % su di un provino di 15 mm

Conclusioni

La disponibilità di uno strumento da laboratorio in grado di eseguire misure termomeccaniche senza contatto con il provino e con gradienti di riscaldamento molto elevati rende possibili nuove aree di indagine fino ad ora al di fuori della portata dei laboratori di ricerca e sviluppo che operano nel settore ceramico tradizionale.

Le informazioni che si possono ottenere da misure eseguite senza contatto è certamente molto grande soprattutto nel campo dei materiali innovativi che presentano comportamenti complessi e difficili da interpretare. La possibilità di seguire in sito e durante il ciclo termico i processi di sinterizzazione, di ricristallizzazione o di crescita di fasi di neoformazione, rappresenta un potente strumento nelle mani del ricercatore che opera nel settore ceramico dei materiali tradizionali o avanzati.