

# NUOVI STRUMENTI OTTICI PER IL CONTROLLO DI LABORATORIO E DI PROCESSO

**Mariano Paganelli**  
**Expert System Solutions S.r.l.**

L'Expert System Solutions ha recentemente sviluppato nuove tecniche di laboratorio e di controllo di processo basate sulle misure senza contatto ad alta temperatura. Le prime realizzazioni in questo campo sono state il Microscopio Riscaldante automatico, indispensabile per lo studio del processo di fusione delle fritte, degli smalti e delle polveri ceramiche o metallurgiche, e il Dilatometro Ottico a Doppio Raggio per lo studio della sinterizzazione, in grado di eseguire misure assolute e senza contatto su di un provino sottoposto ad un trattamento termico di sinterizzazione.

Gli ultimi sviluppi di questa tecnologia hanno portato alla realizzazione del Dilatometro Ottico Orizzontale e del Flessimetro Ottico, due strumenti fortemente innovativi che completano la possibilità d'analisi del comportamento dei materiali ceramici sottoposti a trattamenti termici. I quattro strumenti forniscono una visione completa dei fenomeni termomeccanici che avvengono durante i cicli di riscaldamento e di raffreddamento, raggiungendo un'ineguagliabile profondità d'analisi e di sintesi, che consente al tecnico di affrontare e risolvere anche i problemi più insidiosi.

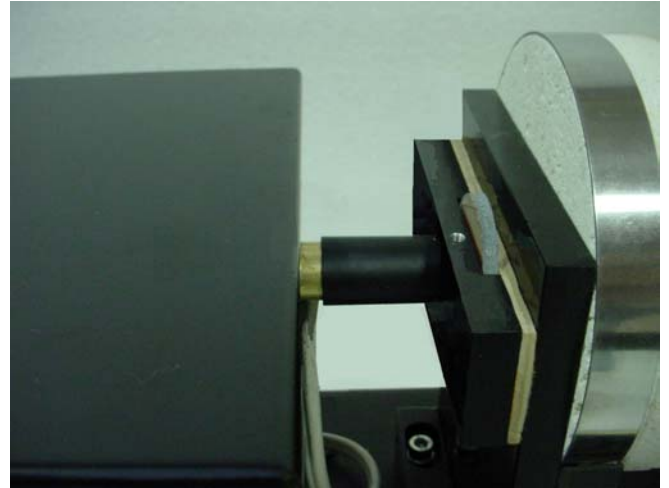
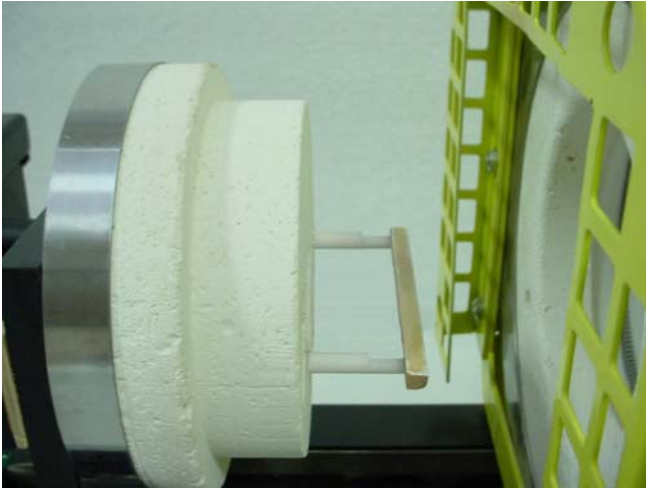
Il dilatometro ottico orizzontale utilizza un provino della lunghezza di 50 mm ed esegue misure con una risoluzione di una parte su 100.000. Il provino è misurato da due raggi di luce che ne illuminano entrambe le estremità, eseguendo così una misura assoluta, senza la necessità di eseguire una curva di taratura per eliminare le interferenze dovute alla dilatazione termica del sistema di misura.



**Il nuovo dilatometro ottico orizzontale MISURA LT**

Il Flessimetro ottico esegue la misura della flessione di un provino ceramico sospeso tra due supporti con interasse di 70 mm. La misura è eseguita grazie ad un raggio di luce che illumina la zona centrale del provino e ne determina gli spostamenti verso l'alto o verso il basso. La misura della flessione consente di eseguire diversi tipi di determinazioni fino ad ora impossibili o molto problematiche:

- ad esempio consente di determinare il comportamento piroplastico durante la fase di sinterizzazione degli impasti per porcellanato, oppure di verificare l'entità delle deformazioni indotte dalla presenza di un engobbio o di uno smalto durante il ciclo di cottura.
- Una misura molto utile ma attualmente alquanto problematica è quella della temperatura d'aggancio tra smalto e supporto, per calcolare il livello di compressione dello smalto sul supporto, che era eseguita con il vecchio tensiometro Steger.



**Particolare del sistema di misura senza contatto del flessimetro ottico MISURA FLEX, con il provino sospeso tra due supporti distanti 70 mm.**

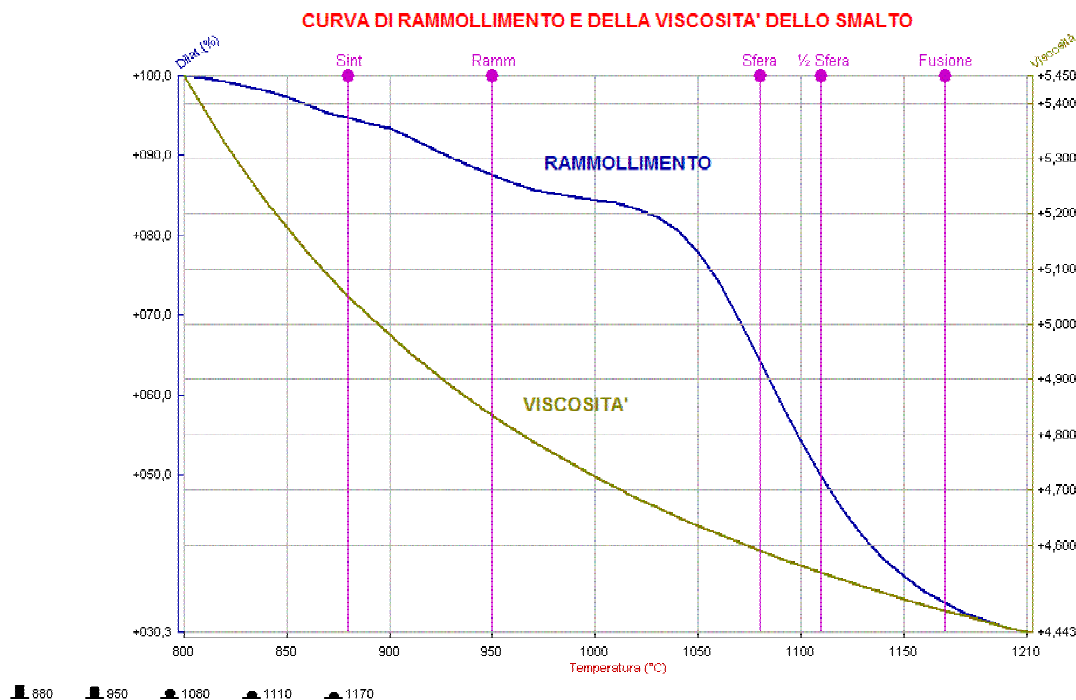
Vediamo tre esempi applicativi dell'utilizzo di questi strumenti.

**Studio dell'accoppiamento dilatometrico tra smalto e supporto in un prodotto poroso da rivestimento e determinazione del livello di compressione.**

Il primo esempio riguarda lo studio dell'accoppiamento dilatometrico tra smalto e supporto di un prodotto poroso da rivestimento. Questo studio implica la caratterizzazione completa di tutti i componenti del sistema. Partiamo quindi con la determinazione del comportamento termomeccanico dello smalto crudo eseguita con il microscopio riscaldante MISURA HSM. Questo strumento consente di determinare accuratamente la temperatura d'inizio della sinterizzazione dello smalto, la temperatura di rammollimento, di sfera, di 1/2 sfera, di fusione e l'andamento della viscosità in funzione della temperatura.

La misura è eseguita grazie all'osservazione diretta del comportamento di un provino di smalto inserito all'interno di un forno tubolare. Il provino delle dimensioni di 2mm x 3mm può essere riscaldato con elevati gradienti termici in modo da simulare i cicli di riscaldamento dei forni industriali.

Le immagini sono catturate ed analizzate automaticamente in modo da fornire tutte le indicazioni che riguardano il comportamento durante la fusione del provino di smalto. I dati analizzati sono trasformati in dati numerici e messi in grafico in funzione della temperatura.



**GRAFICO 1: Curva di rammollimento e andamento della viscosità in funzione della temperatura**

Utilizzando questi dati e i dati forniti dal dilatometro è possibile calcolare la curva di viscosità dello smalto. Grazie all'equazione VFT, utilizzando tre coppie di valori temperatura - viscosità è possibile ricostruire l'andamento completo della viscosità sul tutto il range di temperatura. In questo caso sono stati utilizzati i valori corrispondenti alla temperatura di transizione vetrosa, alla temperatura di rammollimento e alla temperatura di mezza sfera, per i quali è stato determinato che i valori di viscosità sono sempre abbastanza costanti.

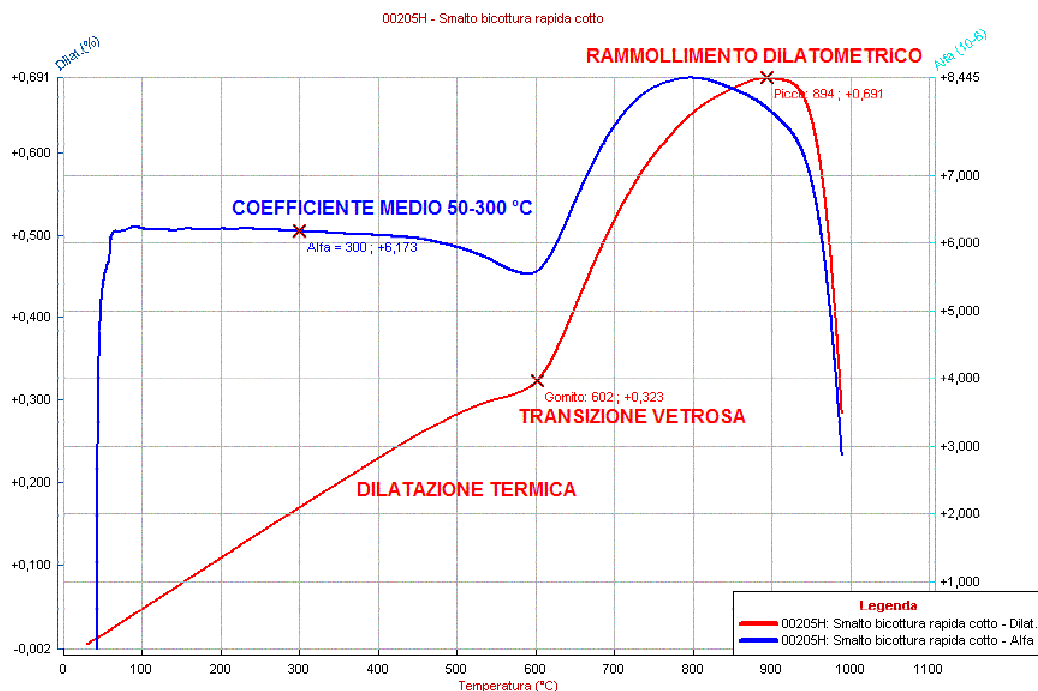
E' necessario poi determinare il comportamento termo-meccanico dello smalto dopo cottura, queste analisi sono eseguite grazie al dilatometro ottico a doppio raggio orizzontale che consente di determinare accuratamente il coefficiente di dilatazione termica lineare, la temperatura d'inizio della transizione vetrosa e la temperatura di rammollimento dilatometrico.

La caratteristica principale del nuovo dilatometro ottico orizzontale MISURA LT, è che la misura della dilatazione è eseguita grazie a due raggi di luce. Il comportamento del provino non è quindi alterato dalla presenza di un sistema di misura meccanico e dalla presenza di uno spintore/tastatore che applica una pressione sul materiale. Il materiale è libero di espandersi e di contrarsi per cui si possono registrare le curve di dilatazione oltre le temperature di rammollimento dei materiali.

La maggior parte dei dilatometri meccanici applicano una pressione sul provino per poter eseguire la misura, per cui il provino inizia a deformarsi ad una temperatura di poco superiore a quella di transizione vetrosa. Nel dilatometro ottico la curva di dilatazione ha un tratto ascendente molto più ampio perché il provino non è sottoposto a nessuna pressione. Il rammollimento dilatometrico misurato con il dilatometro ottico è simile al rammollimento misurato con il microscopio riscaldante.

Un'altra differenza è che il ramo ascendente della dilatazione termica e di conseguenza il coefficiente medio, assumono una pendenza costante perché il materiale è in grado di manifestare fin da subito le sue proprietà termomeccaniche e la misura non è influenzata dalla dilatazione termica del sistema di misura all'interno del quale è alloggiato il campione.

Nel dilatometro ottico orizzontale, la forte discesa che si manifesta oltre la temperatura di rammollimento rappresenta il fatto che le estremità del provino si stanno arrotondando, nonostante il volume del materiale continui ad aumentare per effetto della sua dilatazione termica, la sua lunghezza si riduce per effetto della tensione superficiale. Infatti il provino, al termine della misura, si presenta con le estremità arrotondate.

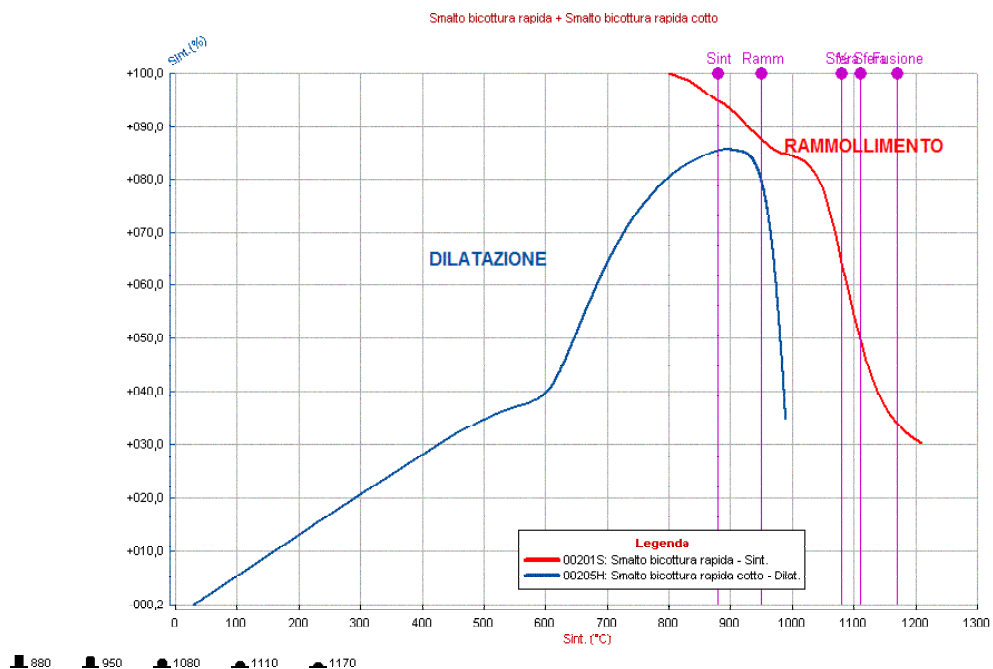


## GRAFICO 2: Dilatazione termica e coefficiente medio di dilatazione termica lineare dello smalto

Le prove eseguite con il dilatometro ottico ed il microscopio riscaldante state sovrapposte sulla stessa scala di temperatura nel grafico 3, dove la curva di rammollimento è di colore rosso la curva di dilatazione è di colore blu.

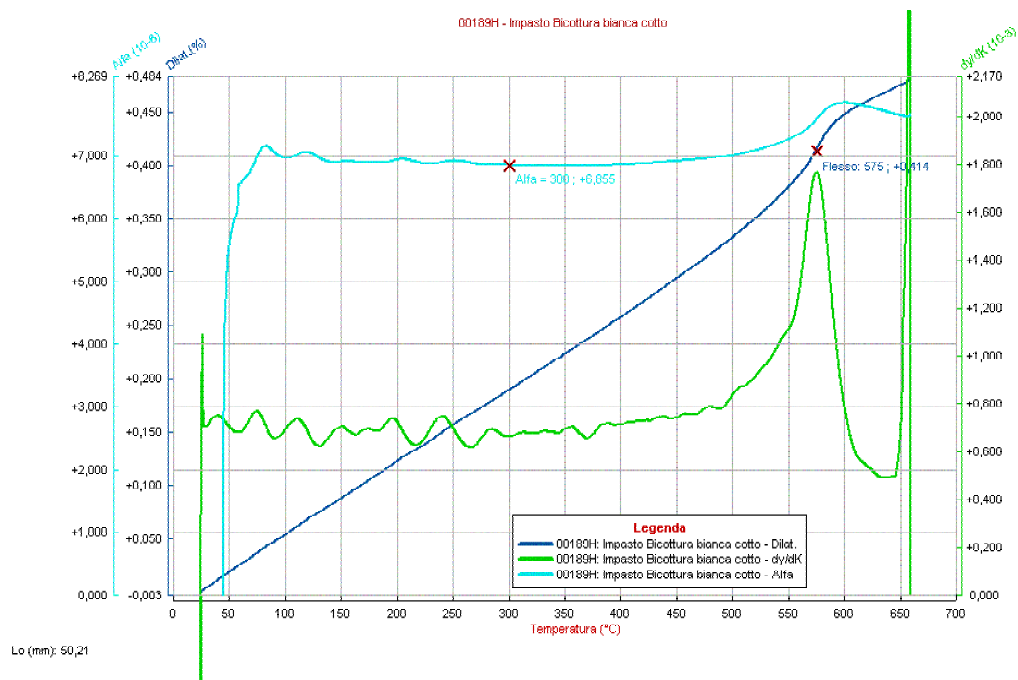
La curva di dilatazione è stata amplificata per poter essere paragonata sulla stessa scala della curva di rammollimento.

Le temperature di sinterizzazione e di rammollimento misurate con il microscopio riscaldante sono a cavallo della temperatura di massima espansione misurata con il dilatometro ottico.



**GRAFICO 3: Dilatazione termica e curva di rammollimento sulla stessa scala di temperatura**

Oltre alla caratterizzazione dello smalto è necessaria la determinazione del comportamento termomeccanico del supporto cotto misurando il coefficiente termico lineare e la temperatura di transazione del quarzo, che sono le due caratteristiche salienti. La curva in blu rappresenta la dilatazione del supporto la curva in azzurro è il coefficiente medio di dilatazione termica lineare mentre la curva verde è la derivata prima della dilatazione, che presenta un picco in corrispondenza della transazione del quarzo 575 C° .

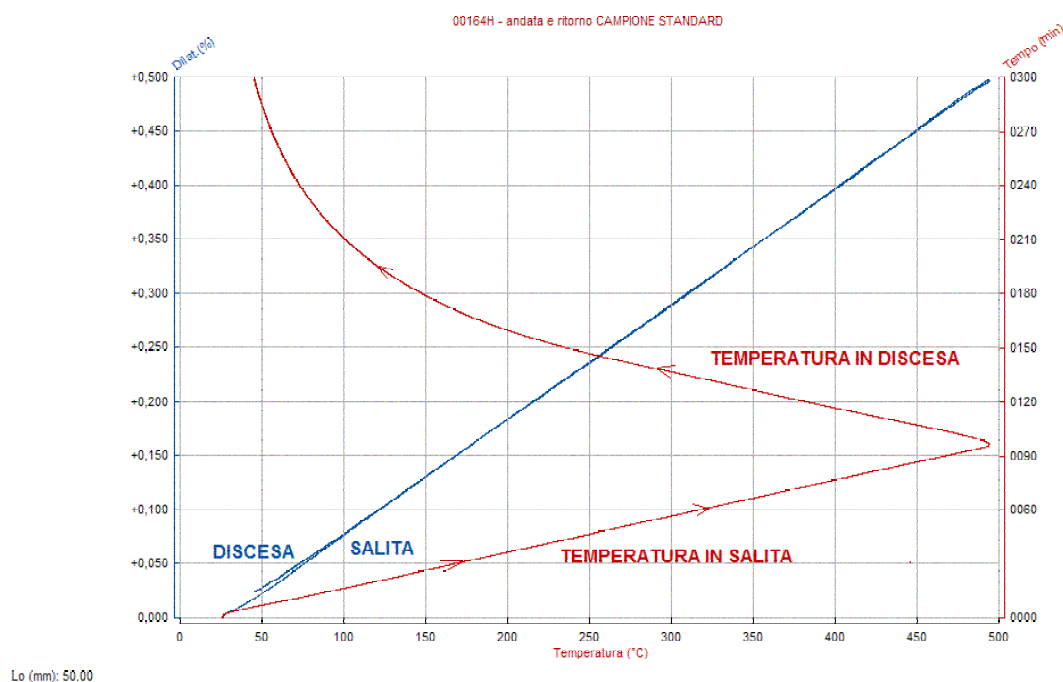


**GRAFICO 4: Dilatazione termica, coefficiente medio e derivata prima della dilatazione del biscotto**

Il problema più grave dei materiali ceramici porosi è l'espansione all'umidità provocata dall'invecchiamento. Per misurare l'espansione all'umidità di un supporto poroso, è necessario eseguire una prova in autoclave e misurare fisicamente l'aumento di dimensione. Rimane però il problema di determinare quale livello d'espansione ha subito il materiale dopo anni d'esercizio in condizioni reali. Utilizzando il dilatometro ottico è possibile prelevare un campione invecchiato e misurarne il livello d'espansione che ha subito nel corso del tempo. Per poter fare questa misura è necessario che il dilatometro che si utilizza sia privo d'isteresi meccanica.

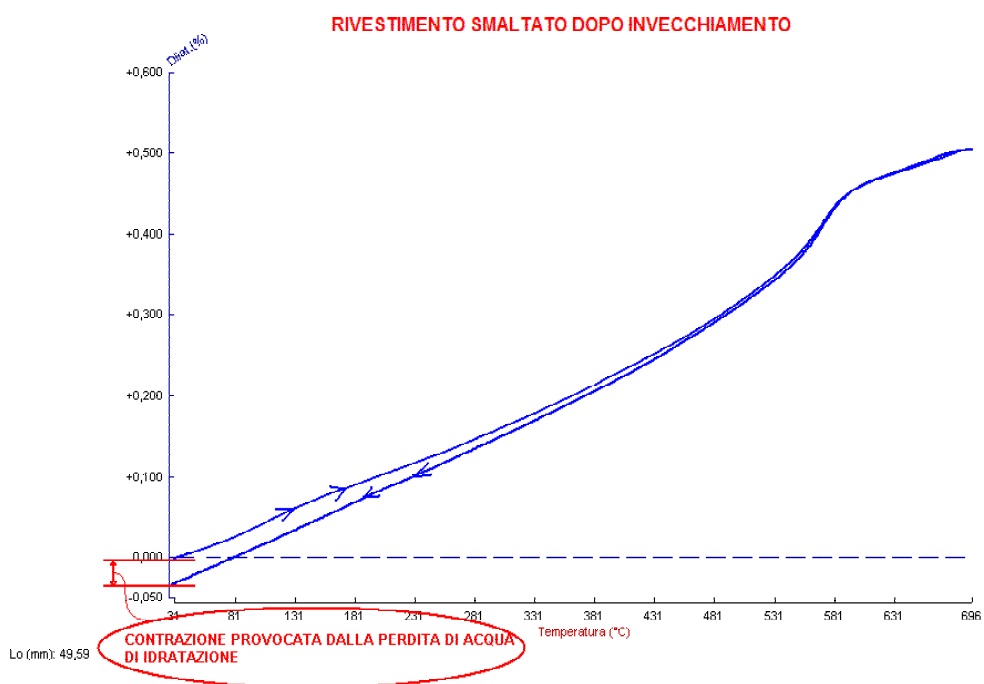
La curva presentata nel Grafico N° 5 è stata ottenuta con il provino standard con il quale è calibrato il dilatometro, utilizzando un ciclo termico che prevede una rampa di temperatura in salita e una rampa di temperatura in discesa. Le due curve sono quasi perfettamente sovrapposte, perché il dilatometro ottico è

completamente privo d'isteresi meccanica. Le misure eseguite con cicli termici di riscaldamento e raffreddamento su provini reali assumono quindi un significato molto importante.



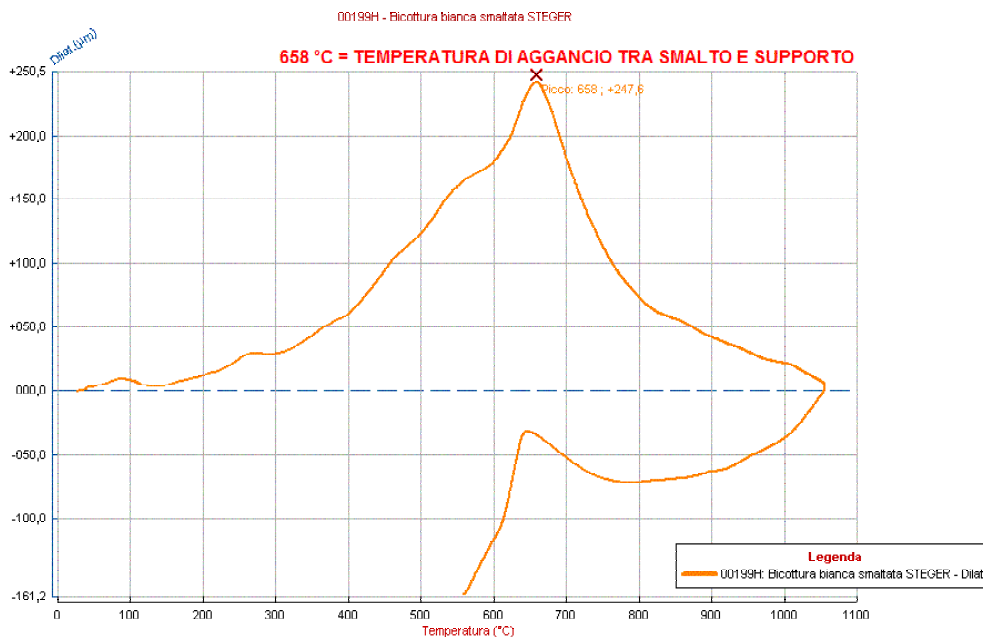
**GRAFICO 5: Dilatazione con andata a ritorno del campione standard: il dilatometro ottico è privo d'isteresi**

Eseguendo la misura su di un provino tagliato da un biscotto invecchiato si ottiene una curva come quella rappresentata nel Grafico 6: la curva superiore è ottenuta in riscaldamento e presenta un'inflessione è provocata dalla perdita d'acqua. L'invecchiamento del materiale è sostanzialmente provocato dall'assorbimento d'acqua che entra nella struttura e spezza i legami del reticolo dell'impasto provocando un aumento di volume. Quando questa acqua è rilasciata, a partire da circa 200 °C, si ha una contrazione. La curva di ritorno invece si presenta sovrapposta a quella d'andata fino a 500°C poi si discosta e ha un andamento del tutto lineare fino a temperatura ambiente. Lo scostamento delle due curve a temperatura ambiente rappresenta la contrazione provocata dalla perdita d'acqua d'idratazione. In questo caso abbiamo un valore intorno allo 0.03% ovvero uno 0.3 per mille.



**GRAFICO 6: Dilatazione con andata e ritorno di un campione prelevato da una piastrella invecchiata in condizioni reali d'esercizio.**

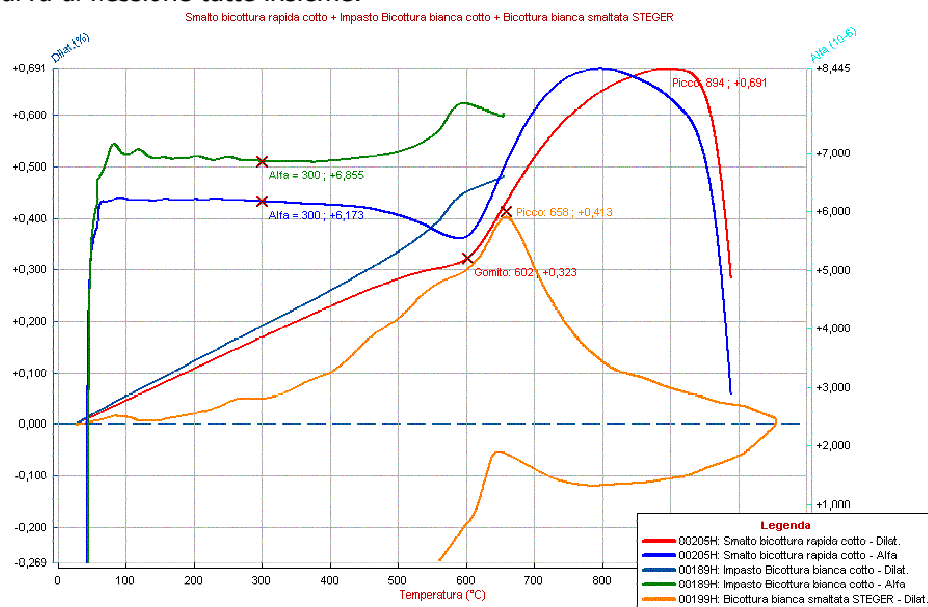
Quando l'insieme smalto-supporto è nuovamente sottoposto ad un riscaldamento, presenta delle deformazioni termomeccaniche. La misura di queste deformazioni termomeccaniche eseguite con il flessimetro ottico senza contatto, consente di determinare il livello di compressione dello smalto e consente la determinazione semplice ed accurata della temperatura d'aggancio dello smalto al supporto. Questa prova veniva in passato effettuata con il tensiometro di Steger, che però non ha avuto molto successo dal punto di vista pratico perché molto complesso da utilizzare. Il flessimetro ottico funziona invece con un pezzo di piastrella lungo 8.5cm che è sospeso tra due supporti all'interno del forno con l'interasse di 70mm. La flessione misurata rappresenta la flessione reale che ha avuto il provino all'interno del forno. Il grafico N° 7 mostra, il risultato ottenuto in questo caso, dove il provino in oggetto ha presentato una flessione di 250 micron. La flessione progressivamente aumenta arriva ad un valore di picco e poi le tensioni sono rilasciate e il provino torna a diventare planare. La temperatura di picco rappresenta la temperatura alla quale lo smalto rilascia tutte le sue tensioni, ovvero è la temperatura d'aggancio tra smalto e supporto. Aumentando la temperatura il materiale si riporta in condizioni di planarità, poi, abbassando la temperatura, la flessione ricompare e torna ad aumentare.



Lo (mm): 60,00

### GRAFICO 7: Curva della flessione di un provino di biscotto smaltato

Tutti i risultati ottenuti con misure diverse possono poi essere trasferiti sullo stesso grafico, in modo da poterli confrontare direttamente. Il grafico N°8 ci mostra le curve di dilatazione dello smalto e del supporto sovrapposte alla curva di flessione tutte insieme.

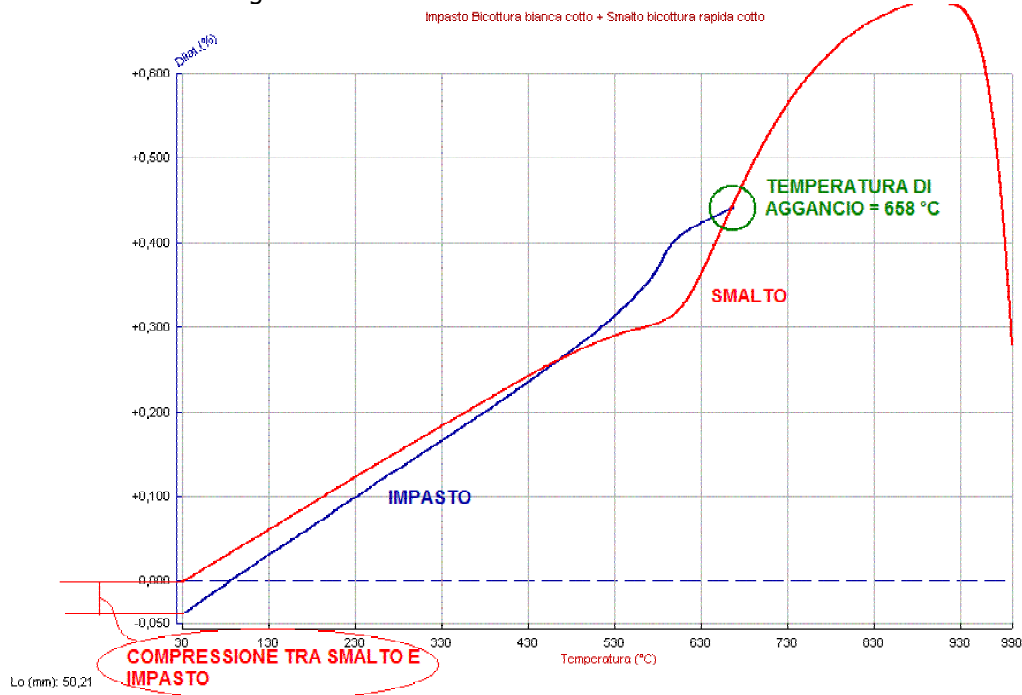


Lo (mm): 60,00

### GRAFICO 8: Dilatazione dello smalto, del biscotto e curva della flessione del biscotto smaltato.

La curva della flessione presenta un picco a 658 °C e questo significa che la temperatura effettiva d'aggancio tra impasto e smalto è di 658 °C. Per osservare correttamente il livello di compressione che si manifesta accoppiando smalto ed impasto è necessario traslare la curva dell'impasto su quella dello smalto e farle coincidere a 658°C.

Così facendo si ottiene il grafico N° 9



**GRAFICO 9: Curva della dilatazione del biscotto traslata rispetto a quella dello smalto in modo da farle coincidere alla temperatura d'aggancio.**

E' evidente che l'impasto, dopo il raffreddamento, risulta più corto rispetto allo smalto e quindi lo tiene in compressione. Il livello di compressione in questo caso è di circa 0.04% ossia 0.4 per mille

Nel grafico 6 abbiamo visto che il livello d'espansione del materiale misurato come contrazione provocata dalla perdita d'acqua d'idratazione dell'ordine dello 0.03 % e possiamo concludere che lo smalto è ancora in fase di compressione e non è a rischio di cavillo.

Lo stesso test può essere eseguito anche sul materiale dopo aver eseguito la prova in autoclave per verificare che il livello di compressione dello smalto sia effettivamente superiore al livello di contrazione provocata da tutta la perdita d'acqua d'idratazione, ovvero all'espansione in autoclave.

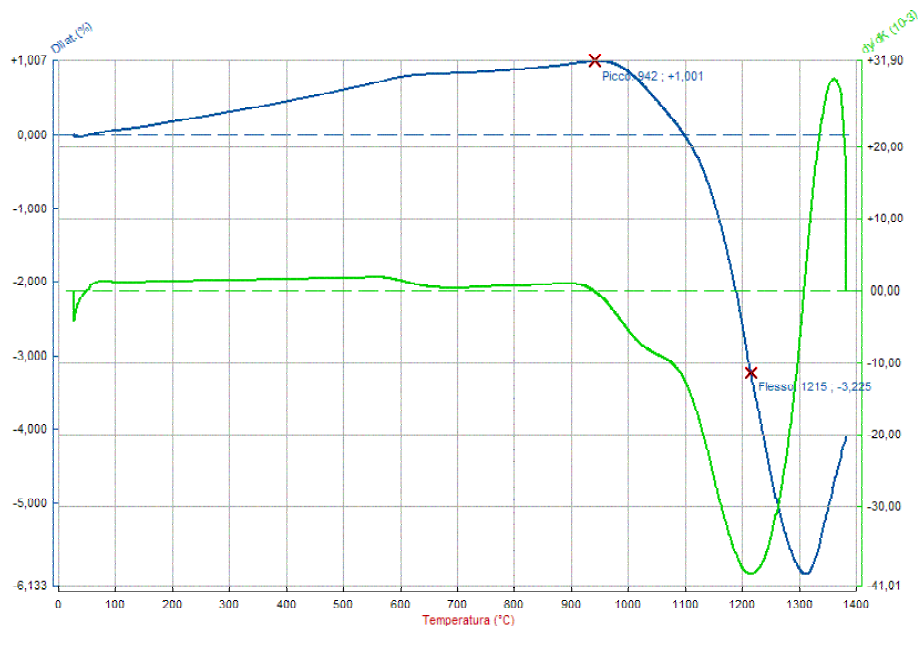
### **Studio delle deformazioni che avvengono durante il ciclo termico in un prodotto smaltato completamente sinterizzato da pavimento (PORCELLANATO SMALTATO)**

Il secondo esempio riguarda lo studio delle deformazioni che avvengono durante il ciclo termico in un prodotto completamente sinterizzato da pavimento (porcellanato smaltato).

La prima caratterizzazione riguarda la curva di sinterizzazione dell'impasto crudo eseguita con il dilatometro ottico verticale a doppio raggio che consente di determinare la temperatura d'inizio della sinterizzazione, la temperatura della massima velocità di sinterizzazione e lo studio della cinetica della sinterizzazione a temperatura costante.

Il grafico N° 10 rappresenta una curva di sinterizzazione ottenuta con un gradiente di riscaldamento di 50 gradi al minuto fino a 1400 °C.

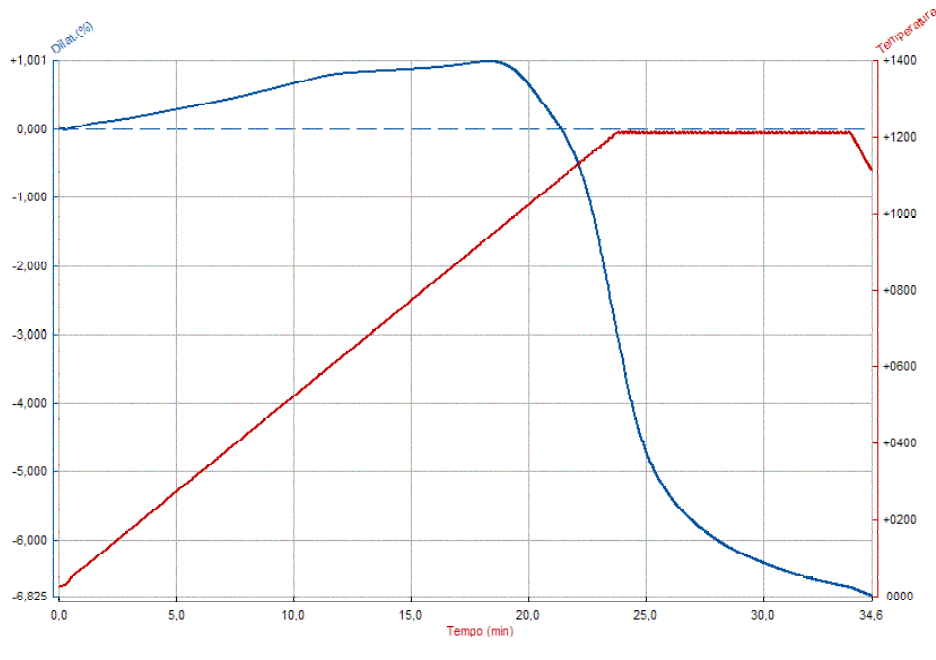
Il provino inizialmente ha avuto una dilatazione termica fino 942 °C poi è iniziata la fase di sinterizzazione che ha raggiunto la massima velocità a 1215 °C, susseguita dalla fase d'espansione. La temperatura di massima velocità di sinterizzazione è identificata grazie alla variazione di pendenza della curva ovvero al picco negativo sulla derivata prima.



**GRAFICO 10: Curva di sinterizzazione a gradiente costante dell'impasto da porcellanato smaltato**

La prova successiva è eseguita impostando lo stesso gradiente di temperatura fino a 1215°C e mantenendo la temperatura costante per 10 minuti per controllare il comportamento del materiale durante la sinterizzazione.

Questo è un impasto di gres porcellanato smaltato e presenta un comportamento regolare alla sinterizzazione.



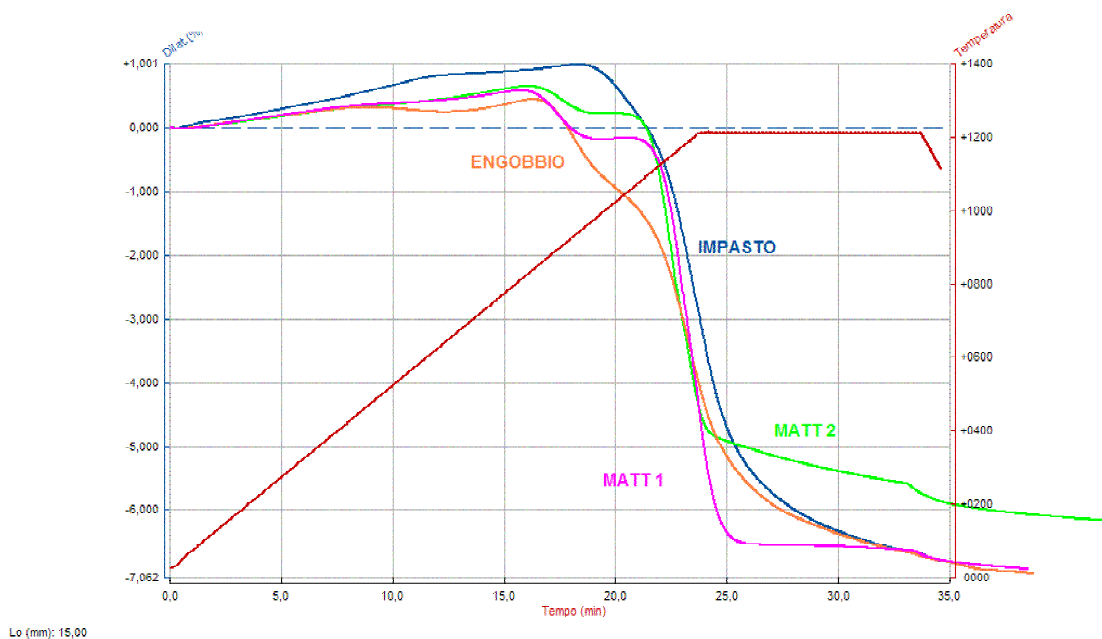
**GRAFICO 11: Cinetica di sinterizzazione con temperatura costante dell'impasto da porcellanato smaltato**

La piastrella ottenuta con questo impasto manifesta i seguenti comportamenti:

- la piastrella senza engobio e senza smalto risulta perfettamente planare,
- con l'engobio risulta perfettamente planare, -
- sovrapponendo un tipo di smalto matt si ottengono piastrelle concave
- sovrapponendo un altro tipo di smalto matt (matt 2) si ottengono piastrelle convesse.

Il motivo di questo comportamento diventa comprensibile osservando il grafico N° 12, che riassume i comportamenti di tutti i componenti del sistema durante la sinterizzazione, ottenuta con lo stesso trattamento termico.

- Si vede chiaramente che l'engobbio (curva arancione) alla fine del ciclo di cottura ha la stessa dimensione dell'impasto e il percorso di sinterizzazione è simile. In queste condizioni infatti, l'applicazione dell'engobbio non comporta alcuna deformazione del pezzo.
- Lo smalto matt (curva lilla) che porta alla concavità, sinterizza molto più velocemente dell'impasto e raggiunge molto più rapidamente una dimensione più piccola rispetto all'impasto. Alla fine del ciclo di cottura la sua dimensione è identica a quella dell'impasto però all'inizio della fase di sinterizzazione, la sua dimensione è diventata molto più corta rispetto a quella dell'impasto e ha provocato una deformazione di convessità. Questo smalto matt è molto consistente e si comporta come un'impasto: sinterizza senza arrivare mai ad una fusione vera e propria. Se lo smalto si comporta in modo vetroso e raggiunge una viscosità abbastanza bassa il suo comportamento alla sinterizzazione diventa ininfluente in quanto al di sopra delle sue temperature di transizione vetrosa rilascia tutte le tensioni. Trattandosi però di uno smalto matt cristallizzato questo non è avvenuto, lo smalto si comporta in modo rigido e questo ritiro influenza la planarità del supporto.
- Il secondo smalto matt si comporta diversamente: sinterizza in modo abbastanza simile all'impasto però, in seguito ad un fenomeno di cristallizzazione, il suo processo di sinterizzazione si blocca, mentre l'impasto sottostante continua a sinterizzare. Di conseguenza, questo materiale, alla fine del ciclo di cottura, risulta convesso in quanto l'impasto ha subito un ritiro superiore rispetto allo smalto. Questo può essere uno dei motivi che portano a problemi di planarità del materiale sinterizzato.



**GRAFICO 12: Cinetica di sinterizzazione d'impasto, engobbio e due smalti matt.**

### **Studio delle deformazioni provocate dal comportamento piroclastico dell'impasto su di prodotto non smaltato completamente sinterizzato. (Porcellanato tecnico)**

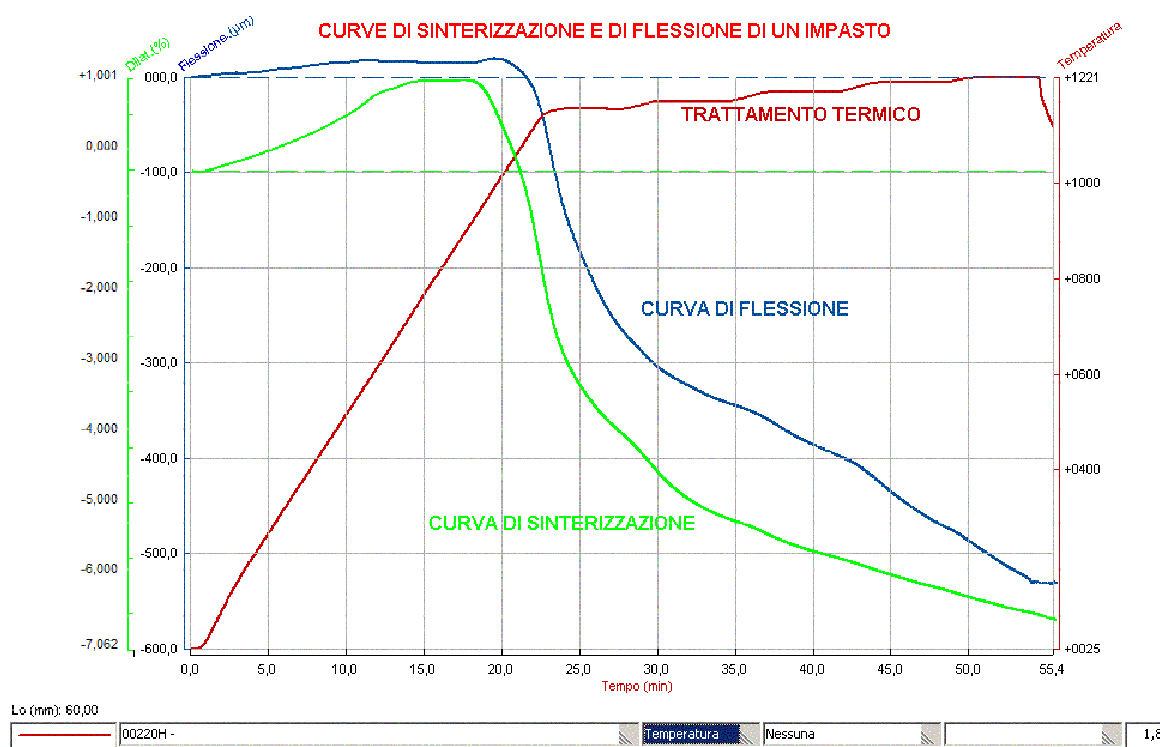
Il processo di sinterizzazione degli impasti ceramici tradizionali avviene grazie alla formazione e allo scorrimento di fasi vetrose. La forza motrice del processo è la tensione superficiale della fase liquida, costituita appunto dalle fasi vetrose prodotte dalla fusione delle componenti alcaline dell'impasto. La tensione superficiale delle fasi vetrose rimane pressoché costante all'aumentare della temperatura, mentre la viscosità cala esponenzialmente seguendo la legge d'Arrhenius. La quantità di fase vetrosa aumenta progressivamente durante la fase di sinterizzazione dell'impasto, ma la sua composizione non rimane costante, perché progressivamente essa incorpora nuove componenti minerali delle materie prime. L'effetto dell'aumento della temperatura non è quindi sempre lo stesso. Nel caso di un impasto fortemente caolinitico, la fase vetrosa si arricchisce progressivamente in Allumina e in Silice e questa variazione di composizione né fa aumentare la viscosità, nonostante l'aumento della temperatura. Nel caso di un impasto fortemente feldspatico, la prima fase vetrosa che si forma è sicuramente molto ricca in alcali e questo

comporta una bassa tensione superficiale e una bassa viscosità. All'aumentare della temperatura e con il procedere del processo di sinterizzazione, la composizione della fase vetrosa si arricchisce in Allumina e in Silice, mentre la porosità del prodotto si riduce rapidamente. Tutte queste variazioni che avvengono simultaneamente portano ad una riduzione della piropasticità e ad un aumento della resistenza a flessione ad elevata temperatura del prodotto. Questa è la situazione che si riscontra nel grafico N° 13, che riporta i risultati di due prove eseguite sullo stesso materiale.

La curva rossa rappresenta il trattamento termico: il materiale è stato sottoposto ad un riscaldamento con gradiente di 50 °C al minuto fino a 1150 °C, e poi sono stati fatti cinque intervalli a temperatura costante per un periodo di cinque minuti ciascuno ai seguenti livelli: 1150 °C, 1170 °C, 1190 °C, 1210 °C, 1220 °C.

La curva verde rappresenta l'andamento della sinterizzazione ed è stata misurata con dilatometro ottico verticale MISURA HT. Si può notare come alla fine del trattamento il provino abbia raggiunto un ritiro di oltre il 7 % a 1210 °C che corrisponde a circa l'8% sul materiale una volta raffreddato. In queste condizioni l'assorbimento d'acqua è uguale a zero.

La curva blu rappresenta invece l'andamento della flessione di un provino di 6 mm di spessore e 85 mm di lunghezza sospeso tra due supporti con interasse di 70 mm. Questa curva è stata misurata con il flessimetro ottico MISURA FLEX, utilizzando sempre lo stesso trattamento termico della prova precedente. Come si può notare, la flessione raggiunge i 500 micron, ma più della metà è avvenuta durante il primo intervallo a temperatura costante di 1150 °C. Questo risultato conferma il quadro teorico di riferimento descritto prima: all'inizio della fase di sinterizzazione si può avere una condizione sfavorevole causata da una bassa densità del materiale e dalla formazione di fasi vetrose molto fluide con bassa tensione superficiale.



**GRAFICO 13: Curva di sinterizzazione e di flessione di un impasto per porcellanato tecnico, con stasi a diverse temperature.**

## Conclusioni

Gli strumenti per l'analisi termomeccanica della Expert System Solutions sono stati progettati in funzione della esigenza di comprendere le trasformazioni che avvengono nei materiali ceramici durante i trattamenti termici industriali. Le possibilità analitiche che sono state raggiunte con l'introduzione dei due ultimi modelli MISURA LT e MISURA FLEX consentono una profondità d'indagine che consente la comprensione e la soluzione di problemi molto complessi e prima d'ora non misurabili con strumenti da laboratorio. La gamma d'analizzatori termomeccanici a disposizione del laboratorio ceramico non è mai stata così completa e così funzionale.