



Studio MM S.r.l.
Consulenza materie prime - Prove materiali

di Michele Mazzoni



24 Febbraio 2022

Convegno: “Materie prime per piastrelle
ceramiche” I.Cer.S.

“ Progettazione di nuovi impasti per grandi
formati a basso tensionamento residuale:
nuovo approccio metodologico al problema ”

Relatore: Michele Mazzoni - Direttore Tecnico Studio MM S.r.l.

RETE ALTA TECNOLOGIA
EMILIA - ROMAGNA
HIGH TECHNOLOGY NETWORK





Studio MM S.r.l.

consulenza materie prime
prove materiali



WE TAKE UP

WHERE OTHERS HAVE LEFT OFF

Chi siamo

- *Laboratorio prove materiali in provincia di Parma e apertura nuova sede distaccata a Scandiano nel 2022 in partnership con Main Laboratory Sassuolo*
- *Certificato ISO 9001 con Tuv Italia dal 2008*
- *Autorizzato dal Ministero Infrastrutture e Trasporti secondo la Circolare n° 7618/2010*
- *Accreditato nella rete alta tecnologia dell'Emilia Romagna come struttura parificata alle Università per tutte le attività di ricerca e sviluppo*
- *In corso di autorizzazione ai sensi della Circolare n° 633/2020 per la diagnostica sugli edifici*



Meccanismi di tensionamento

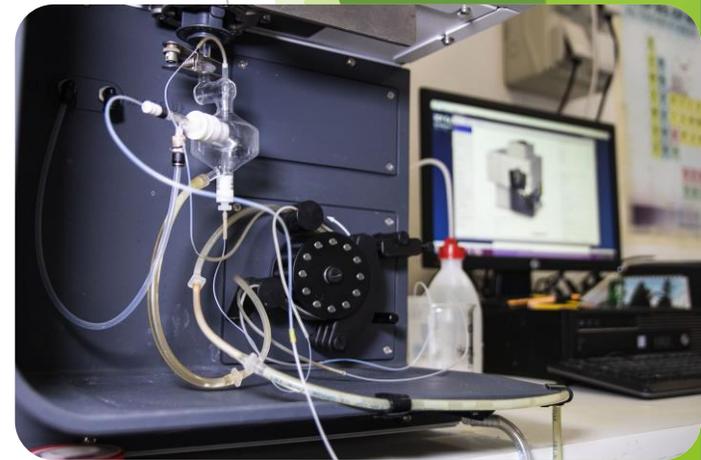
La fase vetrosa normalmente presente in un porcellanato ceramico, tende ad assumere volumi differenti in funzione della velocità di raffreddamento

Differenze di volume fra centro e bordi e interno/esterno dei pezzi, comportano quei tensionamenti all'interno del corpo ceramico, attualmente lamentati da numerosi impianti produttivi

Correzione della planarità mediante raffreddamento rapido

Nuovo approccio sperimentale

- Analisi chimica tradizionale in ossidi, tramite ICP o XRF
- Analisi mineralogica quantitativa Rietveld delle singole fasi cristalline, con determinazione «quantitativa» sia della fase amorfa che di quella cristallina (rapporto amorfo\cristallino nel porcellanato cotto)
- **Stima della composizione chimica della fase vetrosa** (sottraendo il contributo delle fasi cristalline dalla composizione chimica XRF)
- Analisi petrografica in sezione sottile con individuazione di zone totalmente amorse
- Microanalisi al SEM per la **determinazione semiquantitativa del chimismo delle fasi vetrose** precedentemente individuate al SEM e studio dimensionale delle microstrutture dell'impasto ceramico sinterizzato
- Determinazione quantitativa del tensionamento residuale, sia mediante tecniche di laboratorio (variazione di volume con dilatometro ottico), sia con determinazioni sperimentali su produzioni industriali direttamente a uscita forno
- Correlazione chimismo fase amorfa, tipologia di microstruttura cristallina (analisi delle microporosità) e misura del tensionamento residuale



Esattezza dei dati

Il tensionamento residuale di un corpo ceramico sia a livello di laboratorio con dilatometro ottico, sia in produzione con strain gauge ed estensimetri a corda vibrante, comporta variazioni dimensionali all'interno dei pezzi al momento del rilascio per taglio, che possono variare anche di pochi micron

L'analisi mineralogica delle fasi cristalline ed amorphe mediante XRD è un metodo semiquantitativo, anche con elaborazione Rietveld, che può essere portato avanti solamente da tecnici esperti, con un'esperienza specifica in questo tipo di analisi

L'individuazione delle fasi amorphe mediante microscopio petrografico, necessita di una conoscenza specifica sulla preparazione delle sezioni sottili molto sviluppata, altrimenti risulterebbe totalmente inattendibile l'intero processo



Importanza precisione di misura

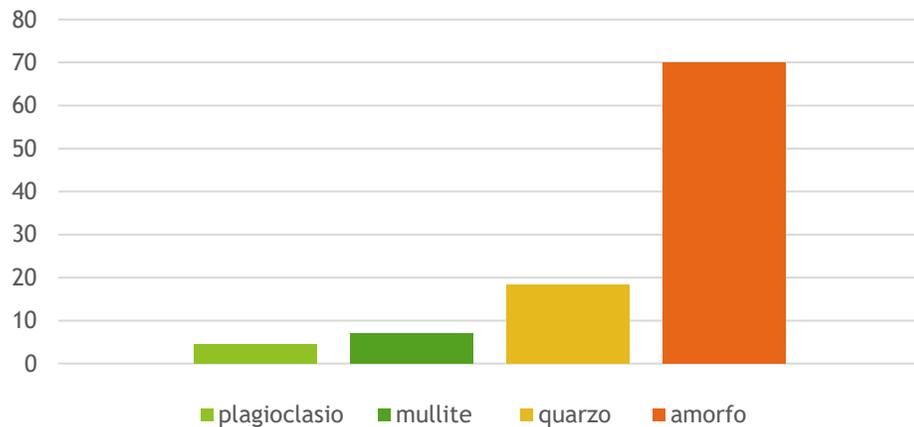
Determinazione quantitativa e qualitativa fase amorfa mediante analisi mineralogica XRD

Elaborazione Rietveld

Composizione mineralogica
(XRD metodo Rietveld-RIR)



Composizione mineralogica (XRD metodo Rietveld-RIR)

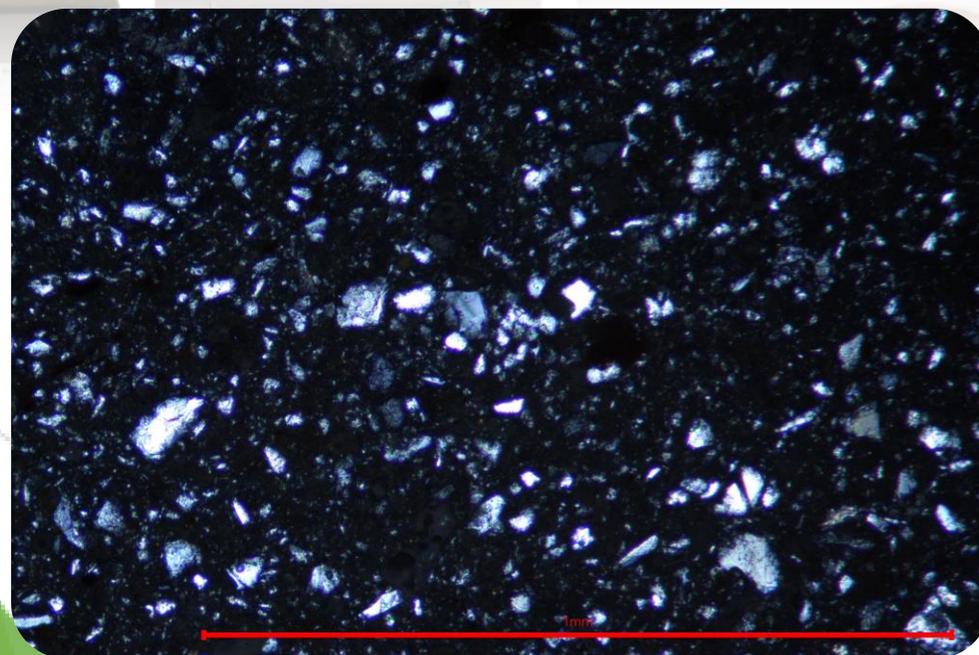
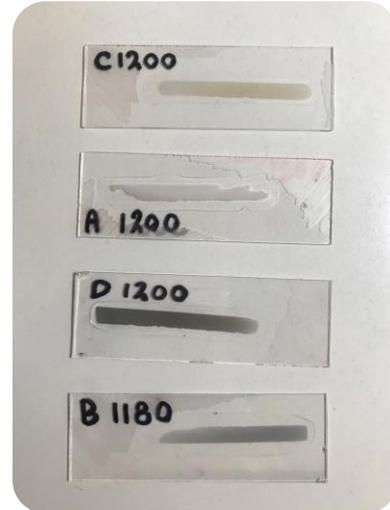


Composizione chimica della fase
vetrosa andando a sottrarre il
contributo delle fasi cristalline
dalla composizione chimica XRF
del campione



Impasto 1	
SiO ₂	72
Al ₂ O ₃	18
Fe ₂ O ₃	1
TiO ₂	1,1
MgO	0,6
CaO	1,4
K ₂ O	1,9
Na ₂ O	3,8

Preparazione sezione sottile



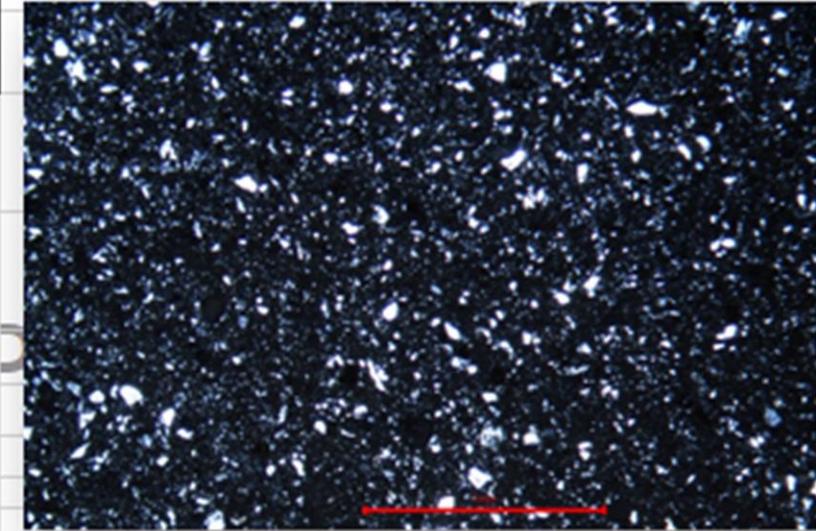
1. taglio del campione ceramico tramite una troncatrice da cui si ricava una lastrina dello spessore di 3-4 mm;
2. la lastrina viene sagomata e rettificata e molata mediante lappatrice (si molano sia la lastrina che il vetrino);
3. la lastrina viene incollata sul vetrino, con colla incolore e trasparente, e sottoposta a pressione per eliminare eventuali bolle d'aria;
4. dopo 12 ore di asciugatura mediante la troncatrice si passa ad assottigliare la lastrina ceramica fino ad arrivare allo spessore di 150 micron; si prosegue poi l'assottigliamento con la lappatrice fino allo spessore desiderato (inferiore ai 30 micron);
5. eventuale ulteriore lucidatura attraverso vari dischi diamantati (per osservazione MOLP) o metallizzazione ad Au (per analisi tramite SEM-EDS).

Determinazione chimismo fase amorfa mediante analisi petrografica in sezione sottile pleocroismo

Mediante l'utilizzo di microscopi petrografici a luce polarizzata (MOLP) ad alta risoluzione e l'acquisizione di immagini mediante apposito software, si arriva ad una individuazione areale della pasta vetrosa di fondo. Il principio si basa sul fatto che la fase amorfa, osservata a luce trasmessa in sezione sottile a Nicol incrociati, risulta sempre perfettamente estinta e quindi scura.

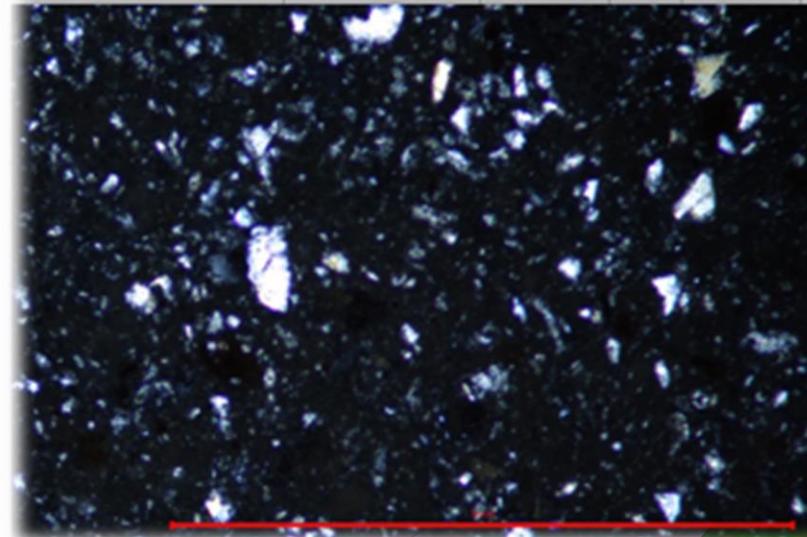
Stima della fase cristallina	19,80%
Stima della fase amorfa	80,20%

Ingrandimento x4



Immagini acquisite al microscopio ottico petrografico

Ingrandimento x10

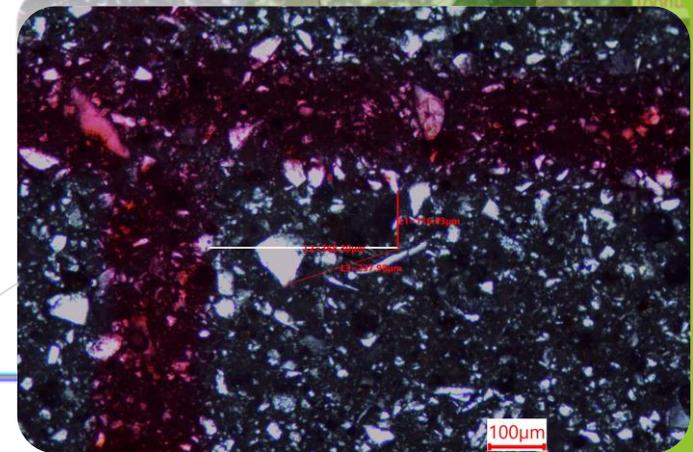
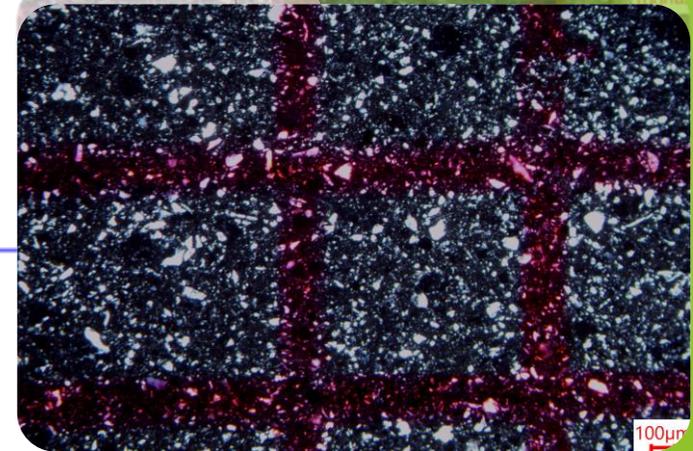
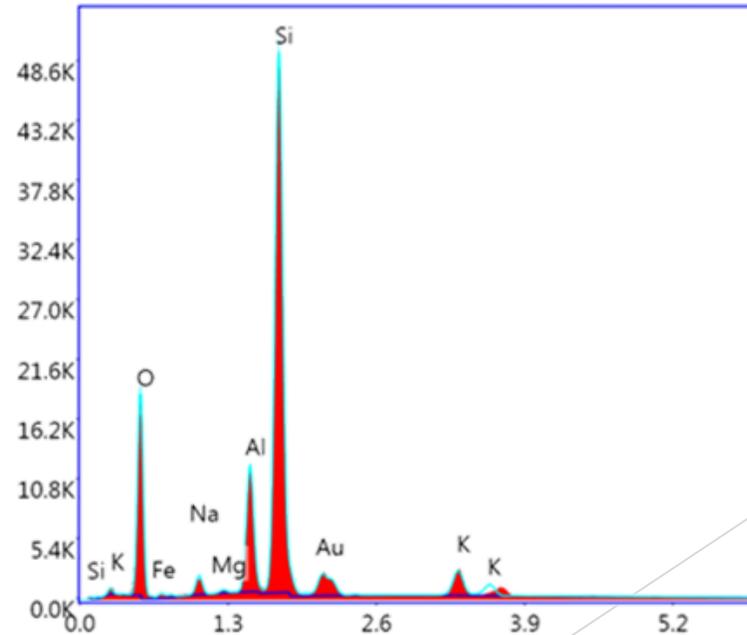
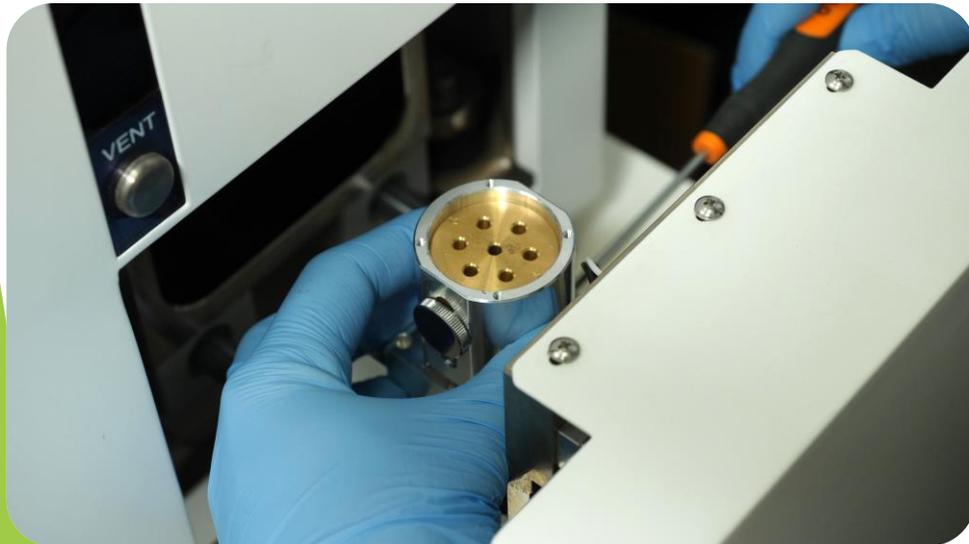


Si tratta di un'indicazione **semiquantitativa** sulla reale percentuale di fasi mineralogiche presenti. L'unione di quest'analisi petrografica al microscopio ottico, con quella eseguita mediante XRD, porta a definire in modo abbastanza attendibile, **una stima semiquantitativa veritiera della frazione cristallina presente**

La fase amorfa e quella cristallina sono state calcolate tramite analisi d'immagine di foto acquisite al microscopio ottico petrografico a differenti ingrandimenti (4x e 10x) di una sezione sottile di materiale di spessore 50 μ . Il risultato finale è pertanto un'elaborazione numerica di più analisi d'immagine.

Analisi tramite microscopio elettronico a scansione SEM e sonda EDS

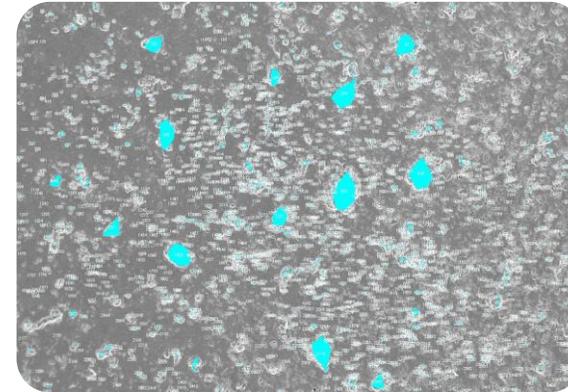
1. Metallizzazione ad Au del vetrino e/o del campione massivo lappato
2. Analisi morfologiche (tessitura, difettologie ecc.)
3. Stadio di sinterizzazione valutato dal tipo di microporosità presenti, tramite analisi al SEM su sezione lappata (pori isolati, pori connessi, distribuzione e morfologia)
4. Analisi puntuali e areali tramite sonda EDS per la determinazione del chimismo della fase vetrosa



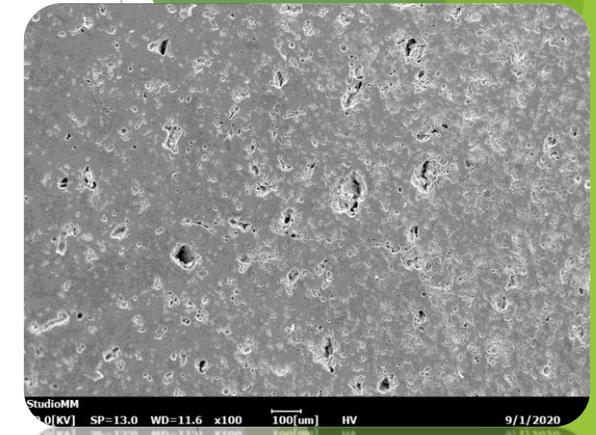
Stadio di sinterizzazione valutato attraverso l'analisi delle microporosità tramite microscopio elettronico a scansione SEM

Stima della porosità	2,80%
Area totale analizzata (μm^2)	2541796
Porosità comprese fra 25 μm ed infinito (immagine x100)	1,63%
Porosità comprese fra 2 μm e 25 μm (immagine x500)	1,11%
Limite di rilevabilità	2 μm^2

Stima della porosità percentuale totale	2,80%
Numero di porosità analizzate	781
Dimensione media dei pori (μm)	4,99
Dimensione max (μm)	93,42
Dimensione min (μm)	2,44
Limite di rilevabilità	2 μm^2

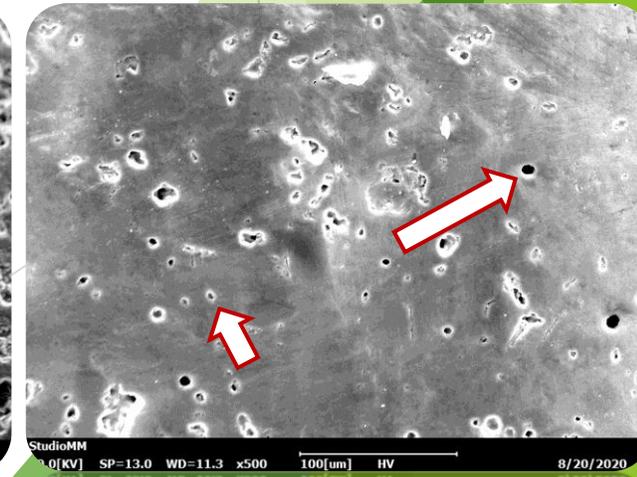
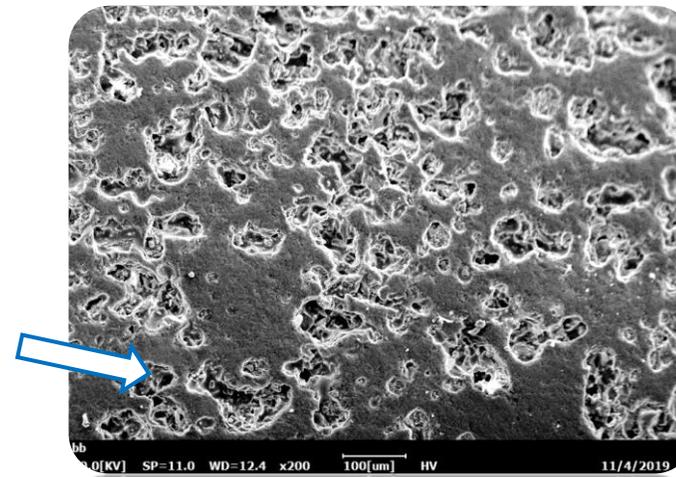


PORI
CONNESSI



PORI
ISOLATI

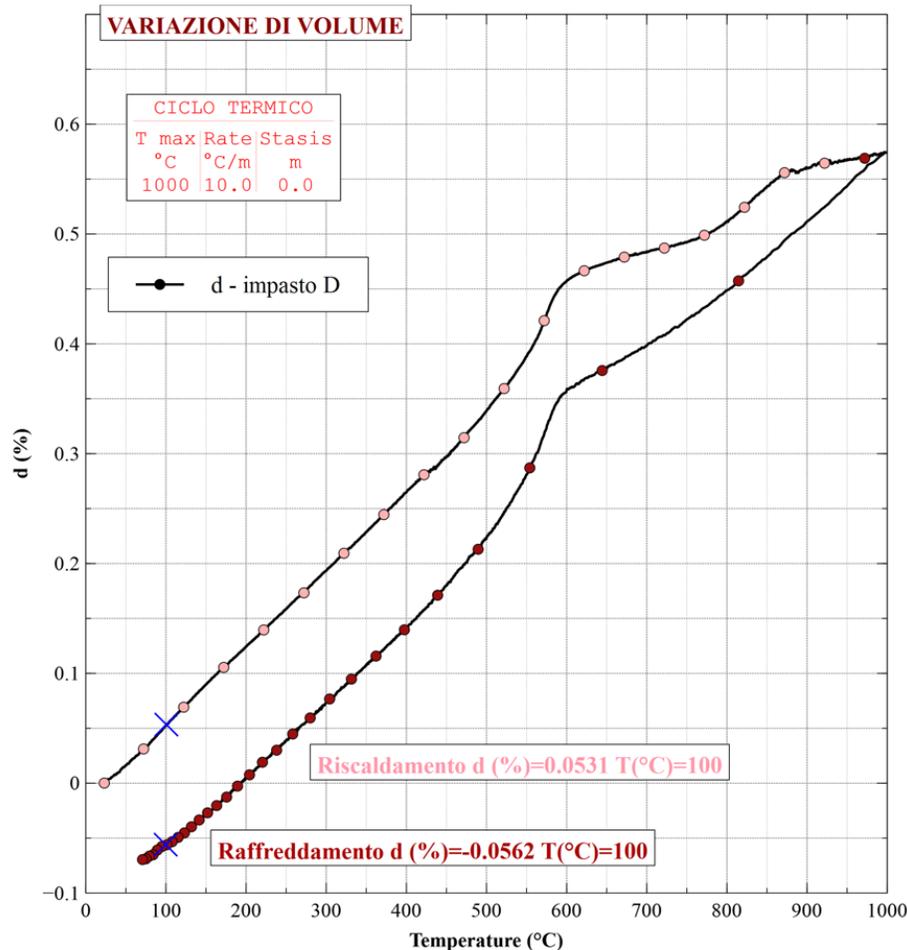
Ricostruiamo l'andamento dimensionale delle porosità sia come distribuzione che come percentuale totale. Lo studio della distribuzione dimensionale dei pori di un corpo ceramico, oltre a **rendere immediatamente comprensibile la qualità del materiale analizzato, può contribuire ad evidenziare eventuali correlazioni fra la capacità di alcuni materiali a sopportare tensionamenti residui e la distribuzione delle microporosità**



Variazione di volume al dilatometro ottico

Mediante il dilatometro ottico si possono simulare in laboratorio differenti condizioni di raffreddamento termico dei provini ceramici e misurare la differenza di dilatazione/ritiro nelle varie condizioni.

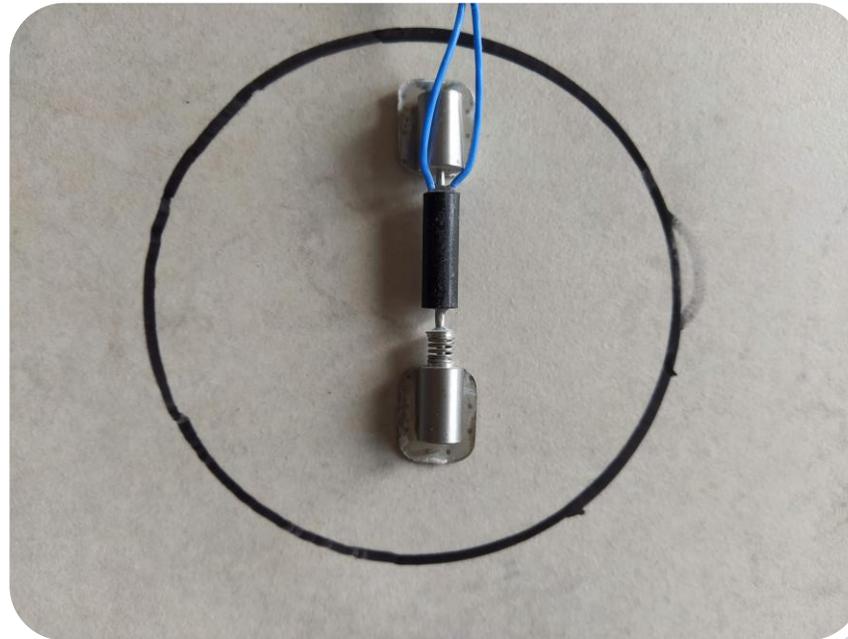
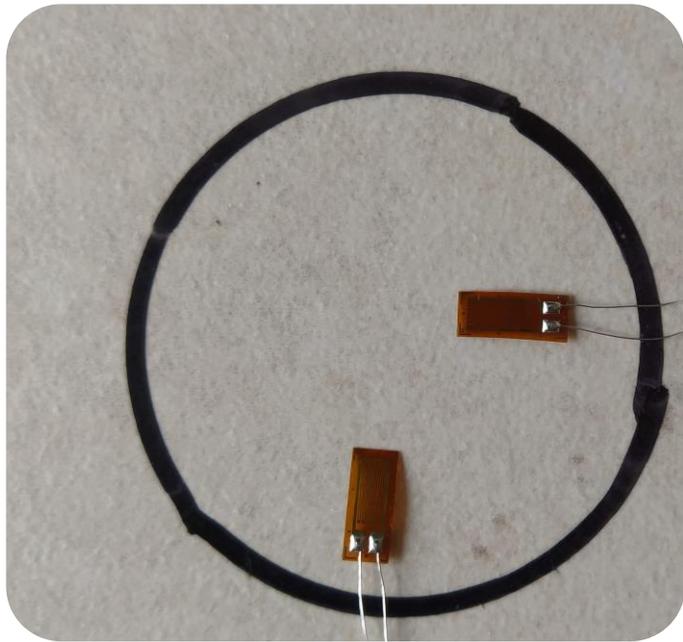
Confrontando le differenti variazioni dimensionali dei vari provini testati, con la curva di dilatazione del provino cotto in condizioni industriali, si possono misurare delle variazioni dimensionali finali che sono direttamente proporzionali al grado di tensionamento residuale che potranno avere i pezzi a uscita forno



Determinazione dei tensionamenti - Metodo 1

Per sviluppare un metodo standardizzato di controllo delle tensioni delle grandi lastre, Studio MM ha individuato 2 modelli fra strain gauge ed estensimetri a corda vibrante, capaci di garantire la necessaria sensibilità e risoluzione per la determinazione del rilascio tensionale post taglio.

Criticità del metodo è la laboriosità di installazione dei sensori e l'applicabilità di misurazione su piccole porzioni di materiale (variazioni dimensionali estremamente contenute).

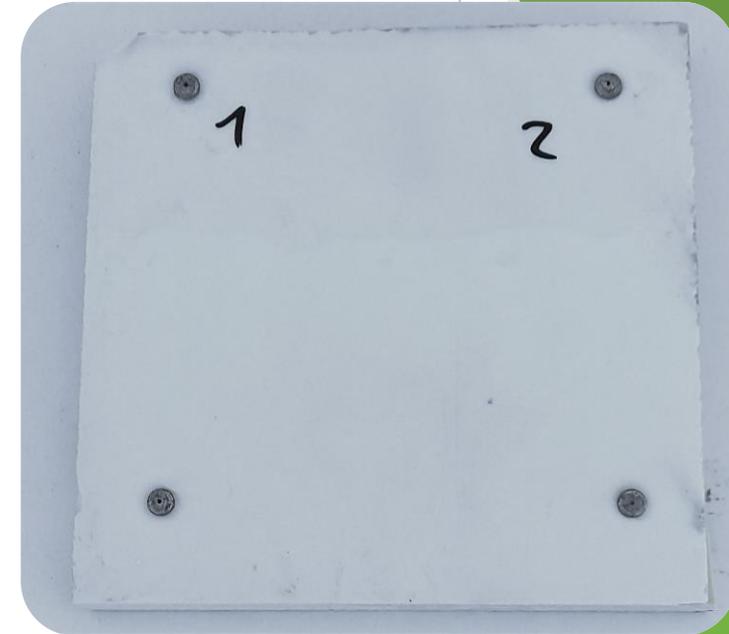


In foto preparazione delle porzioni da carotare con sensori di deformazione

Determinazione dei tensionamenti - Metodo 2

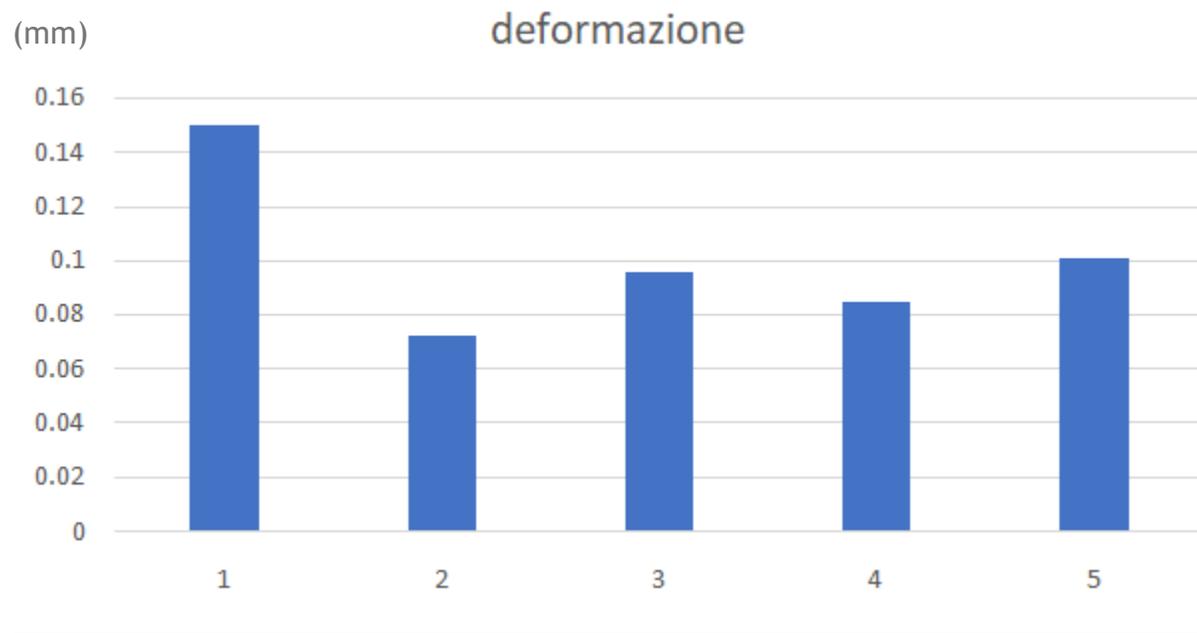
Un metodo alternativo al precedente, consiste nell'effettuare misure delle porzioni esterne ai tagli, utilizzando deformometri micrometrici con differenti basi di misura.

*Esempio di disposizione «dischetti invar»
come basi di misura per il monitoraggio
della deformazione prima e dopo i tagli
per il rilascio tensionale*



*Per le misure vengono utilizzati
deformometri micrometrici con
base di misura di 15 e 40 cm*

Andando ad eseguire la misura delle tensioni di rilassamento successive a determinate e standardizzate geometrie di taglio, siamo riusciti a ricreare una banca dati di quelle che si possono considerare le tensioni residuali per la produzione di grandi lastre in porcellanato



CONCLUSIONI R&D Studio MM

La procedura lunga e laboriosa sta apportando una serie di informazioni che verranno formalizzate al più presto.

Ancora non si possono definire correlazioni univoche causa/effetto, tuttavia sono già state evidenziate alcune tendenze particolarmente interessanti per riuscire a progettare impasti ceramici dai bassi tensionamenti residuali.

Le variabili in gioco sono molteplici ed al momento risulta ancora necessario proseguire con le sperimentazioni prima di ufficializzare dei risultati certi.

Impasti altoallumina non sono la risoluzione del problema.

Ad oggi comunque già sapere il grado di tensionamento del materiale ceramico prodotto e poter valutare in tempo reale le eventuali ottimizzazioni della curva di raffreddamento, invece che aspettare le lamentele in fase di taglio o rettifica, costituisce un vantaggio produttivo non indifferente.



Studio MM S.r.l.

Consulenza materie prime - Prove materiali

di Michele Mazzoni

*Studio MM S.r.l., Via
Pedemontana 40/S - 43029
Mamiano di Traversetolo (PR)*



**GRAZIE PER
L'ATTENZIONE!!**

Relatore: Michele Mazzoni - Direttore Tecnico Studio MM S.r.l.

mmazzoni@studio-mm.it

+0039 349 2667648

RETE ALTA TECNOLOGIA
EMILIA - ROMAGNA
HIGH TECHNOLOGY NETWORK

