



Rilievo dei parametri termomeccanici per l'implementazione di un modello di calcolo comportamentale simulante la sinterizzazione di idrosanitari ceramici

A. Finelli, E. Trentini

*ENEA – Centro Ricerche Faenza, Sezione Ingegnerizzazione di Componenti e Processi,
Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali*

RIASSUNTO. In questo lavoro viene presentata la caratterizzazione termomeccanica di un materiale ceramico per sanitari tradizionali.

Il lavoro è stato eseguito nell'ambito di un progetto volto a sviluppare un modello per il calcolo delle deformazioni di un corpo ceramico nel corso del processo produttivo, dall'essiccazione alla sinterizzazione.

Alle temperature di interesse, a cui si verificano le trasformazioni che comportano una maggiore variazione dimensionale del componente, il materiale ha un comportamento meccanico controllato dalla componente viscosa, a differenza della maggior parte dei materiali ceramici avanzati per i quali sono definite le normative di prova. Per valutare i parametri meccanici più significativi che descrivono la risposta del materiale a una sollecitazione meccanica, è stato quindi necessario mettere a punto procedure di prova ad hoc per le misure sperimentali.

ABSTRACT. In this paper the thermo-mechanical characterization of a ceramic material for sanitary ware components is presented.

The work has been carried out in the frame of a project aimed at the calculation of the deformations in a ceramic body during the whole productive process, from drying to sintering.

At the interesting temperatures, where the main transformations producing the greatest deformations take place, the material's behaviour is controlled by its viscous component, unlike most advanced ceramic materials for which the test standards are defined. Therefore, in order to evaluate the most important parameters which describe the response of the material to a mechanical stress, ad hoc tests had to be set up to perform the experimental measurements.

PAROLE CHIAVE. Ceramica; Sanitari; Sinterizzazione; Caratterizzazione meccanica.

INTRODUZIONE

Obiettivo finale del lavoro svolto è quello di mettere a punto un Sistema Integrato Innovativo per la progettazione dei modelli e degli stampi necessari alla produzione di idrosanitari in materiale ceramico tradizionale. L'attività è inserita all'interno del progetto Si.Sta.Cer, finanziato dal Miur nell'ambito della legge 488; il coordinatore del progetto è il Consorzio CETMA di Brindisi e ha come partner ACPA Service S.c.r.l. e Modelli Ceramici S.r.l. di Civita Castellana. ENEA partecipa al progetto in qualità di socio del Consorzio CETMA.



Per il raggiungimento di tale obiettivo, è stata sviluppata una metodologia teorico-sperimentale per la previsione delle deformazioni che un corpo ceramico subisce durante le varie fasi del processo produttivo, in particolare durante essiccamento e cottura.

La messa a punto di procedure e strumenti di integrazione della geometria del manufatto “contro-ritirato” e “contro-deformato” in sistemi CAD/CAM dedicati, ha consentito di predisporre le basi per l’introduzione di questa tecnologia avanzata nella fase di progettazione di componenti ceramici tradizionali.

L’intera attività ha comportato una caratterizzazione sperimentale su più livelli: quella chimico-fisica della barbottina, la caratterizzazione chimico-fisica dei provini dopo essiccamento e dopo cottura e la caratterizzazione termomeccanica del materiale.

Tale attività si è resa necessaria per la determinazione dei parametri indispensabili all’implementazione in un codice di calcolo agli elementi finiti del modello comportamentale scelto ed illustrato nel paragrafo successivo.

Nel presente documento viene riportata l’attività svolta per rilevare i parametri termomeccanici.

MODELLO COMPORTAMENTALE

L’equazione costitutiva scelta per descrivere il comportamento del materiale nel corso del ciclo termico è quella proposta da Maxwell, che suppone il materiale elastico e linearmente viscoso; tale modello è stato scelto per la sua versatilità, essendo adatto a descrivere il comportamento di tutti i tipi di materiale ceramico e, in particolare, i materiali ceramici tradizionali per uso sanitario. Inoltre l’equazione di Maxwell è disponibile già implementata nelle librerie di alcuni codici agli elementi finiti di tipo commerciale.

L’equazione di Maxwell esprime la deformazione totale ε del materiale come somma di una componente elastica, una componente viscosa e una componente termica, secondo l’Eq. (1):

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v + \varepsilon_t^s = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma \cdot t}{\eta} + \alpha \cdot \Delta T \quad (1)$$

dove σ è la sollecitazione, E il modulo di Young, η la viscosità del materiale, α il coefficiente di dilatazione termica, t il tempo e T la temperatura.

MATERIALE E CICLO TERMICO DI COTTURA

Il materiale utilizzato nell’ambito del progetto è quello che commercialmente viene denominato “vitreous-china”. La maggior parte delle aziende piccole e medie, produttrici di sanitari acquista direttamente l’impasto già preparato sotto forma di barbottina.

I controlli sulla barbottina hanno un’importanza fondamentale perché consentono di garantire la costanza dei valori di quelle caratteristiche tecnologiche che più incidono sull’intero processo di fabbricazione.

Ai fini della caratterizzazione sperimentale di laboratorio, i parametri dell’impasto che sono stati monitorati nelle varie forniture sono i seguenti:

- densità (peso specifico) della barbottina;
- proprietà reologiche (viscosità e tissotropia) della barbottina;
- distribuzione granulometrica delle materie prime impiegate nella barbottina;
- composizione chimica e mineralogica delle materie prime impiegate nella barbottina.

Essendo oggetto del presente lavoro il rilievo dei parametri termomeccanici, nella Tab. 1 viene evidenziata a titolo di esempio solo la composizione chimica della barbottina rilevata in laboratorio, a confronto con i dati forniti dal fabbricante.

Un altro parametro importante del processo di fabbricazione è rappresentato dal ciclo di cottura utilizzato.

Per una verifica delle temperature e dei tempi di permanenza effettivamente applicati ai manufatti durante questo ciclo e, di conseguenza, per la definizione di un ciclo termico reale di riferimento da utilizzare nelle campagne di prove sperimentali in laboratorio, si è rilevata sperimentalmente la curva della temperatura dei manufatti durante un normale ciclo di produzione all’interno del forno di cottura industriale.

Nel diagramma di Fig. 1 sono riportate le curve relative all’operazione effettuata:

- La curva nera indica il ciclo generato dal sistema di regolazione del forno;
- La curva rossa indica la media delle temperature rilevate da 10 termocoppie da noi disposte nella cubatura del forno;
- La linea azzurra indica il ciclo utilizzato per le prove in laboratorio.



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PbO	ZrO ₂	SO ₃	P.F.
Valori sperimentali (%)	64.34	21.72	0.45	0.54	0.25	0.23	1.28	3.93	0.05	0.27	0.07	0.04	6.58
Valori dichiarati (%)	66.0	22.2	0.4	0.7	0.3	0.6	2.1	0.7	-	-	-	-	7.0

Tabella 1: Composizione chimica del materiale.

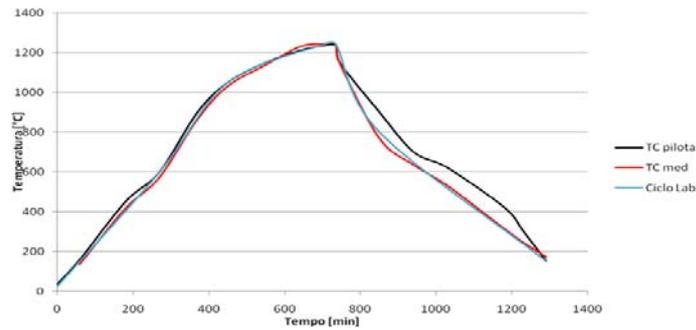


Figura 1: Rilievo della temperatura durante il ciclo di cottura industriale.

STUDIO DEI PARAMETRI MECCANICI

Per l'implementazione del modello di comportamento, i parametri più significativi per quanto riguarda le proprietà meccaniche del materiale sono il modulo di Young, che esprime la risposta elastica lineare a una sollecitazione, e i parametri di viscoelasticità, che descrivono l'andamento della deformazione nel tempo.

Nei materiali ceramici, il modulo di Young è solitamente misurato tramite prove di flessione in 4 punti ma, alle temperature considerate nel presente progetto, il materiale è composto da una fase fluida, si suppone quindi che i fenomeni viscosi, dovuti alla sollecitazione dei soli afferraggi di prova, siano abbastanza rilevanti da provocare deformazioni incompatibili con la corretta misura del modulo di Young.

Il modulo di Young e il coefficiente di Poisson, a temperatura ambiente, sono stati misurati tramite prove di risonanza acustica.

La risposta del materiale a una sollecitazione meccanica è stata studiata tramite prove di inflessione sotto il peso proprio e sotto carico, a diverse temperature significative. Sono state inoltre svolte prove per valutare l'andamento della deformazione in presenza di una sollecitazione costante, al variare della temperatura. Sono state messe a punto prove di compressione a basso carico per lo studio della temperatura a cui il comportamento del materiale passa da prevalentemente elastico a prevalentemente viscoso.

I campioni utilizzati per le prove sono stati fabbricati con lo stesso metodo con cui vengono realizzati i manufatti ceramici e, a tale scopo sono stati costruiti degli stampi in gesso per il colaggio della barbotina.

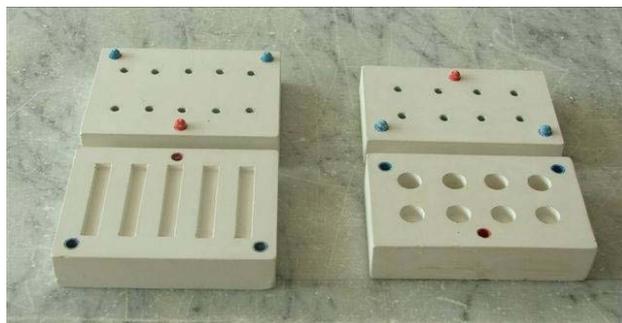


Figura 2: Stampi per la preparazione dei campioni.



PROVE DI INFLESSIONE SOTTO IL PESO PROPRIO E SOTTO CARICO

Al fine di valutare la risposta elastica del materiale nel corso del riscaldamento, sono state effettuate prove di inflessione sotto il peso proprio e sotto carico. Tali prove sono state svolte nell'ipotesi che il comportamento del materiale sia elastico fino a una sollecitazione di 1 MPa. Si è inoltre supposto che le deformazioni dovute al peso proprio e a un'eventuale ulteriore sollecitazione, a una data temperatura, possano essere 'congelate' nel campione tramite un raffreddamento molto rapido, e che pertanto la linea deformata del campione al termine del ciclo termico sia dovuta esclusivamente ai fenomeni che hanno luogo alla temperatura di prova.

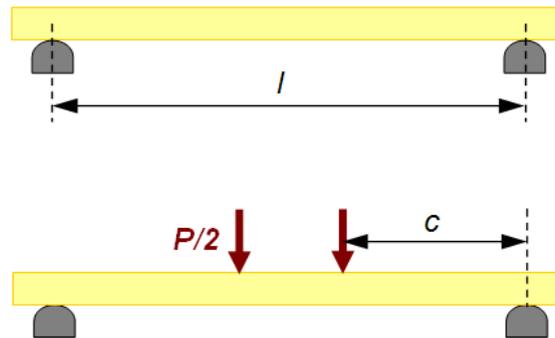


Figura 3: Schema della prova di inflessione sotto il peso proprio e sotto carico

Le prove sono state effettuate su campioni a barretta delle dimensioni nominali di 5 x 11 x 90 mm³, appoggiando i campioni verdi su supporti alla distanza di 69 mm, con e senza la presenza di un carico ulteriore P sul campione, come schematizzato nel disegno di Fig. 3.

I campioni sono stati riscaldati secondo il ciclo termico definito nel paragrafo *Materiale ed il ciclo termico di cottura* e mantenuti a tale temperatura per un tempo di 6 minuti. Il raffreddamento è avvenuto a forno spento, in modo da minimizzare le eventuali deformazioni del campione successive al tratto isoterma.

L'inflessione dei campioni è stata misurata tramite micrometro centesimale, alla conclusione del ciclo termico.

Il modulo di Young è stato calcolato sia in base alla deformazione finale dei vari campioni sia in base alla sola deformazione attribuibile alla sollecitazione applicata, ottenuta cioè depurando la deformazione totale del contributo legato al peso proprio.

Una stima del modulo di Young, nei due casi, è stata ottenuta tramite le formule della scienza delle costruzioni, ipotizzando trascurabile la componente viscosa, pertanto nel caso del campione scarico, il modulo di Young è dato da:

$$E = \frac{5ql^4}{32fbt^3} \quad (2)$$

dove l è la distanza tra gli appoggi (vedi Fig. 3), q è il rapporto tra il peso del campione e la lunghezza l , b e t la larghezza e lo spessore del campione.

Il peso del campione è stato calcolato in funzione del volume e della densità alla temperatura di prova.

Per un campione soggetto al peso proprio e a un carico applicato tramite flessione in 4 punti, si ottiene invece:

$$E = \frac{1}{4fbt^3} \left(\frac{5}{8}ql^4 + Pc(3l^2 - 4c^2) \right) \quad (3)$$

Nella Tab. 2 sono riportati i risultati delle prove di inflessione e i valori di modulo di Young ottenuto.

I campioni soggetti al solo peso proprio a 1000 °C e 1100 °C hanno subito una flessione non rilevabile, pertanto come dato di inflessione si indica la sensibilità dello strumento.

Si osserva che tutti i valori di modulo di Young sono notevolmente limitati. Si suppone che ciò sia dovuto al fatto che il materiale, anche alla temperatura di 1000°C ha già un comportamento viscoso, alle sollecitazioni di prova, pertanto non è più valida l'assunzione che la risposta del materiale a una sollecitazione sia puramente elastica. Il modulo elastico riportato può essere pertanto considerato come apparente (*).



temperatura [°C]	solo peso proprio (campione A)		peso proprio + carico applicato (campione B)		solo carico applicato (campione B)	
	inflexione [mm]	modulo di Young* [MPa]	inflexione [mm]	modulo di Young* [MPa]	inflexione [mm]	modulo di Young [MPa]
1000	0.01	(360)	0.39	44.5	0.39	35.3
1100	0.01	(295)	1.85	9.35	1.85	7.76
1240	1.2	2.56	5.34	3.78	4.14	4.13

Tabella 2: Prove di inflessione sotto carico e sotto il peso proprio a temperatura elevata. I campioni soggetti al solo peso proprio a 1000°C e 1100 °C hanno subito flessioni non rilevabili, come dato di inflessione si indica la sensibilità dello strumento.

DEFORMAZIONE SOTTO CARICO AL PROCEDERE DEL CICLO TERMICO

È stata valutata la possibilità di effettuare prove di creep in flessione. Tuttavia, le macchine per creep a disposizione prevedono l'acquisizione continua dell'inflessione del campione tramite un trasduttore di spostamento che esercita una sollecitazione sulla barretta, tale sollecitazione deve essere contrastata da un carico applicato, anche nel corso del riscaldamento, per evitare spostamenti del campione stesso. La sollecitazione minima applicabile, per un campione delle dimensioni nominali come quelle delle barrette a disposizione, è di circa 1.5 MPa. A questi livelli di sollecitazione, il comportamento del materiale è presumibilmente visco-elastico. Poiché il campione è sollecitato, anche nel corso del riscaldamento, a un livello tale da provocare deformazione irreversibile, le prove così configurate non possono essere definite prove di creep. Esse sono tuttavia state utili per studiare l'evoluzione della deformazione al procedere del ciclo termico.

Le prove sono state eseguite su campioni a barretta delle dimensioni nominali di 5 x 11 x 90 mm³, nella configurazione di flessione in 4 punti. I campioni sono stati posizionati negli afferraggi come si osserva nello schema e nella fotografia di Fig. 5.



Figura 4: Campioni dopo la prova di inflessione sotto carico a 1240 °C, in basso il campione soggetto al solo peso proprio, in alto il campione soggetto a un ulteriore carico.

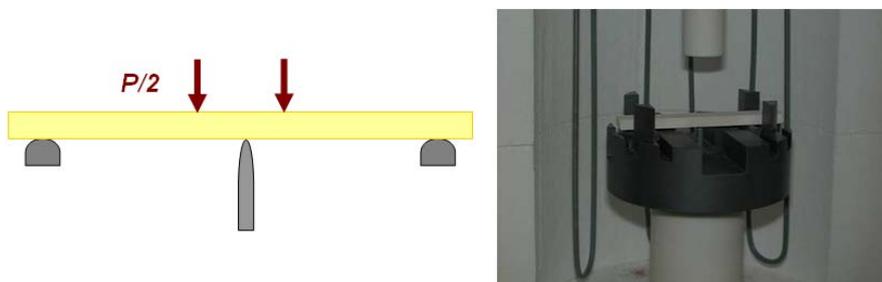


Figura 5: Schema e fotografia dell'attrezzatura per lo studio della deformazione al procedere del ciclo termico, in presenza di sollecitazione meccanica.

Sui campioni verdi sono state effettuate prove alle temperature di 1000, 1100 e 1200°C. A 1100 °C è stata eseguita una prova su un campione presinterizzato alla temperatura di 1100°C.

I campioni sono stati riscaldati alla velocità di 4 °C/min. Nel caso del campione provato a 1000°C, al raggiungimento della



temperatura di prova, è stata applicata una ulteriore sollecitazione di 0.4 MPa. Per l'elevata deformazione subita dai campioni (si è raggiunto il fondo-scala del trasduttore di spostamento) il carico ulteriore non è stato applicato agli altri campioni.

Nella Tab. 3 sono riportati i dati relativi alle prove. La sollecitazione non è identica per tutti i campioni perché dipende dalle dimensioni degli stessi, il carico applicato invece è costante, essendo vincolato al peso del sistema di carico dell'apparecchiatura utilizzata.

Temperatura [°C]	Sollecitazione [MPa]	note
1000	1.74	caricato con ulteriori 0.4 MPa nel corso dell'isoterma
1100	1.65	raggiunto il fondo scala del trasduttore di spostamento
1200	1.31	raggiunto il fondo scala del trasduttore di spostamento
1100 (presinterizzato)	1.97	raggiunto il fondo scala del trasduttore di spostamento

Tabella 3: Dati delle prove di deformazione in temperatura.

I grafici di Fig. 6 mostrano, a titolo d'esempio, l'andamento della deformazione nel tempo per il campione provato a 1000 °C. Si osserva che la deformazione ha luogo fin dall'inizio del riscaldamento e che non si individua una temperatura alla quale il comportamento del materiale passa da elastico a prevalentemente viscoso. Il campione è stato caricato con una ulteriore sollecitazione di 0.46 MPa nel corso dell'isoterma, tuttavia l'andamento della deformazione nel tempo al livello di sollecitazione superiore non ha variazioni significative.

Il grafico di Fig. 7 mostra l'andamento della prova di "creep" a 1100 °C per il campione verde e il presinterizzato. In entrambi i campioni la velocità di deformazione aumenta in prossimità della temperatura di prova. Come prevedibile, il campione presinterizzato è più rigido del verde e la deformazione nel corso del riscaldamento inizia a essere evidente solo dopo i 900 °C, invece il campione verde già a 500 °C subisce una deformazione significativa.

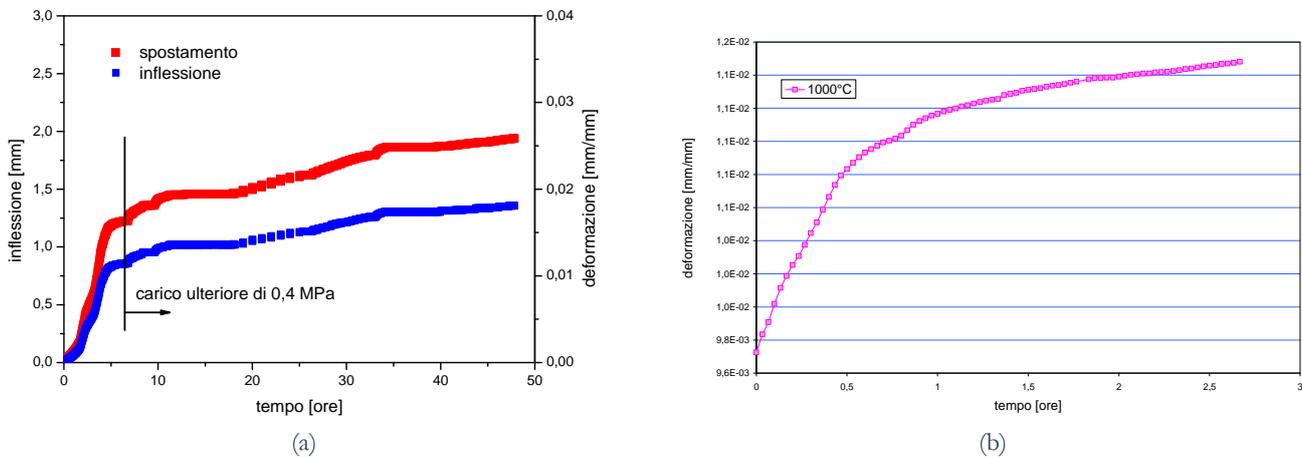


Figura 6: Prova di deformazione sotto carico a 1000 °C. a) Andamento della massima inflessione e della deformazione in funzione del tempo; b) curva relativa alla fase isoterma con la sollecitazione di 1.74 MPa.

STUDIO DELLA TEMPERATURA DI RAMMOLLIMENTO

Per individuare la temperatura a cui il comportamento meccanico del materiale inizia a essere prevalentemente viscoso, sono state svolte prove di compressione su campioni cilindrici, a temperature superiori a 500 °C. I campioni sono stati sottoposti al ciclo termico definito nel paragrafo *Materiale ed il ciclo termico di cottura*, con l'aggiunta di un tratto isoterma (2 ÷ 3 minuti) a temperature fissate, per consentire l'esecuzione delle prove. Su ogni campione sono stati effettuati più cicli di carico-scarico, a vari livelli di sollecitazione e a temperature diverse, secondo lo schema di Tab. 4. È stata utilizzata una procedura di prova in controllo di carico.

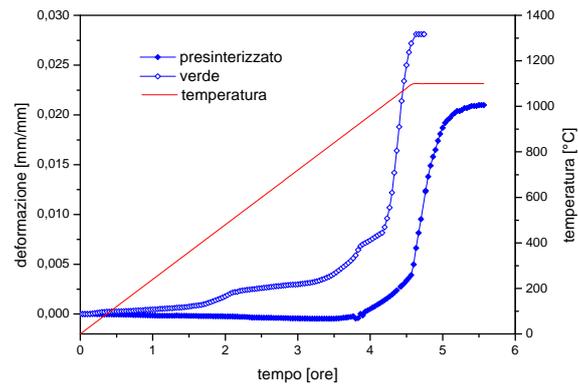


Figura 7: Prova di deformazione sotto carico a 1100°C, confronto fra il campione tal quale e il presinterizzato.

campione	sollecitazione [MPa]	velocità di carico [N/s]	temperature di prova [°C]	note
1	1	50	500 ÷ 800	3 cicli carico/scarico per ogni T
2	1	50		
3	0.1	10	650 ÷ 950	
4	0.1	10	700 ÷ 900	2 cicli carico/scarico per ogni T

Tabella 4: Dati delle prove di rammollimento.

La Fig. 8 riporta, a titolo d'esempio, i grafici delle prove di compressione svolte sul campione 1, a 500°C; si osserva che cicli di carico e scarico ripetuti determinano un netto aumento della rigidità del campione, si suppone che questo, non potendo essere intervenuti fenomeni di sinterizzazione data la bassa temperatura, sia dovuto alla compattazione del materiale a seguito del caricamento ed anche ad un effetto botte sul campione con conseguente aumento della sezione resistente. Pertanto la prova svolta fino a un carico massimo di 300 N (equivalenti a circa 1 MPa) è da considerarsi distruttiva.

Una tendenza all'aumento della rigidità si osserva anche a temperature superiori. La Fig. 9, riferita alle prove svolte sul campione 3 a un carico massimo di 30 N, mostra i valori di pendenza delle curve sollecitazione-deformazione a varie temperature; questo parametro è legato alla rigidità del campione. Non si riscontra un'evidente dipendenza dalla temperatura e sembra che fino a 900 °C i fenomeni viscosi non siano ancora dominanti nel materiale. A 950°C l'aumento di cedevolezza (calo di pendenza) sembra essere correlabile con l'analogo aumento della deformazione riscontrato nel corso delle prove di "creep".

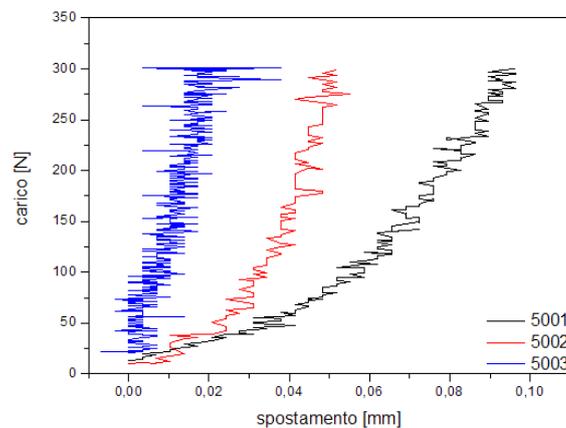


Figura 8: Prove di compressione per lo studio della temperatura di rammollimento (campione 3, carico di 300 N - sollecitazione 1 MPa, 500°C). I dati di spostamento sono normalizzati in modo che ogni curva abbia inizio nell'origine degli assi

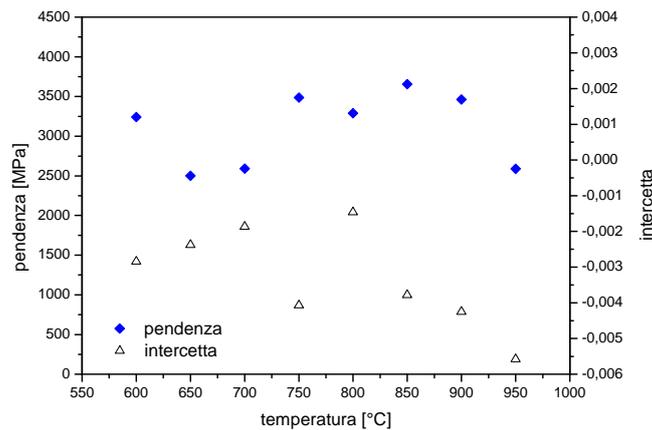


Figura 9: Andamento della pendenza della curva sollecitazione-deformazione al variare della temperatura per il campione 3, sollecitato a 30 N (0.11 MPa).

Per il campione 4, a cui si riferisce il grafico di Fig. 10, si osserva invece una tendenza all'aumento della pendenza delle curve sollecitazione – deformazione anche alla temperatura di 800°C.

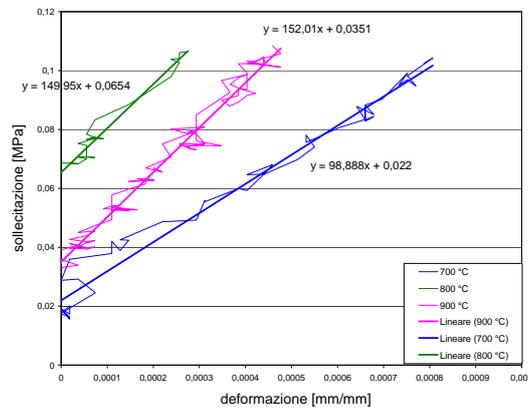


Figura 10: Parte lineare delle curve sollecitazione-deformazione a varie temperature, primo ciclo di carico per ogni T (campione 4, sollecitazione massima di 0.11 MPa).

MODULO DI YOUNG E COEFFICIENTE DI POISSON

Sul materiale essiccato e sul cotto sono state effettuate misure del modulo di Young e del coefficiente di Poisson a temperatura ambiente tramite risonanza acustica.

Le prove sono state effettuate su 3 campioni, seguendo le procedure definite dalla normativa europea EN 843-2. I risultati sono riportati nella Tab. 5 Si osserva che i valori misurati sono in linea con dati di letteratura riferiti a materiali simili. I dati sono poco dispersi e la deviazione standard è bassa, eccettuato per il coefficiente di Poisson relativo al verde, ciò dipende dalla particolare struttura del materiale.

	modulo di Young flessione [GPa]	modulo di Young risonanza [GPa]	coefficiente di Poisson
campioni in verde	2,05	4,7 ± 0.1	0,13 ± 0.02
campioni sinterizzati	46,6	61 ± 1	0,186 ± 0.002

Tabella 5: Modulo di Young e coefficiente di Poisson del materiale verde e del sinterizzato.



Per confronto, si riportano nella Tab. 5 anche i valori del modulo di Young misurati tramite prove di flessione in 4 punti su campioni ricavati dal primo lotto di barbotina. Si osserva che i valori, pur se confrontabili con quelli ottenuti con il metodo della risonanza acustica, sono nettamente inferiori; questa differenza potrebbe dipendere da piccole differenze di composizione della materia prima e da differenze nel colaggio.

CONCLUSIONI

Sono stati riportati i metodi ed i risultati relativi allo studio dei parametri termomeccanici necessari all'implementazione del modello di calcolo utilizzato per generare una forma CAD che rappresentasse il modello *contro-ritirato* e *contro-deformato* necessario alla realizzazione dello stampo per la produzione di idrosanitari in materiale ceramico tradizionale.

Il comportamento del materiale sembra dominato dai fenomeni viscosi al di sopra di 950°C, mentre a temperature inferiori si deve tenere conto anche della compattazione del materiale dovuta alle sollecitazioni e delle deformazioni dovute a dilatazioni termiche.

Parallelamente a questa attività sono stati rilevati i parametri chimico-fisici per giungere, a valle del calcolo, alla realizzazione, mediante macchina utensile a controllo numerico, del primo modello per produzione di idrosanitari generato in modo completamente automatico e non impiegando la pluriennale esperienza dei modellisti del settore.

Sono in corso le attività per la messa a punto di un metodo che permetta di stimare i parametri del modello comportamentale del materiale senza dover ricorrere a costosi test di laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM C 326 – 82 Standard test method for drying and firing shrinkage of ceramic whiteware clays. American Society for testing and Materials.
- [2] EN 820-5, Advanced technical ceramics - Methods of testing monolithic ceramics (2004). Thermomechanical properties - Part 5: Determination of elastic modul at elevated temperatures
- [3] EN 843-2, Advanced technical ceramics - Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature - Part 2: Determination of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio (2006).