

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA

Meccanica dei Materiali e Processi Tecnologici

Ciclo XX

ING/IND 14

**STUDIO DEL COMPORTAMENTO MECCANICO DI  
SMALTI PORCELLANATI PER SUBSTRATI METALLICI**

**Dottorando: Ing. Luigi Rossetti**

**Coordinatore Dottorato**

**Chiar.mo Prof. Tullio Trombetti**

**Relatori**

**Chiar.mo Prof. Sergio Curioni**

**Chiar.mo Prof. Vincenzo Dal Re**

**Dott. Ing. Andrea Zucchelli**

**Esame finale anno 2008**

## **A**<sub>bstract</sub>

pagina -XI-

## **C**<sub>apitolo</sub> **1** **Introduzione**

§ 1.1	<i>Premessa</i>	pagina 1
§ 1.2	<i>Piano dei lavori</i>	pagina 3
§ 1.3	<i>Articolazione del lavoro</i>	pagina 4

## **C**<sub>apitolo</sub> **2** **Smalto porcellanato tra storia e attualità**

§ 2.1	<i>Introduzione</i>	pagina 5
§ 2.2	<i>Attualità dello smalto porcellanato</i>	Pagina 5
§ 2.3	<i>Caratteristiche costitutive</i>	pagina 9
	2.3.1 <i>Definizione e composizione</i>	pagina 9
	2.3.2 <i>Proprietà note</i>	pagina 11
	2.3.2.1 <i>Proprietà fisiche</i>	pagina 12
	2.3.2.1.1 <i>Proprietà termiche</i>	pagina
	2.3.2.1.1.1 <i>Incombustibilità – Resistenza alle alte temperature – Resistenza allo shock termico</i>	pagina 12
	2.3.2.1.1.2 <i>Conducibilità termica – Espansione termica</i>	pagina 12

	2.3.2.1.2	Proprietà elettriche	pagina	13
	2.3.2.1.3	Proprietà ottiche	pagina	14
	2.3.2.1.3.1	Brillantezza o lucentezza superficiale	pagina	14
	2.3.2.1.3.2	Resistenza e stabilità dei colori	pagina	14
	2.3.2.1.4	Proprietà meccaniche	pagina	14
	2.3.2.1.4.1	Durezza – Resistenza all’abrasione	pagina	14
	2.3.2.1.4.2	Resistenza all’impatto	pagina	15
	2.3.2.1.5	Proprietà chimiche	pagina	15
	2.3.2.1.5.1	Resistenza agli agenti chimici	pagina	15
	2.3.2.1.5.2	Resistenza agli agenti atmosferici	pagina	17
§ 2.4		Metodi produttivi	pagina	17
	2.4.1	Produzione delle fritte - Composizione degli smalti	pagina	17
	2.4.2	Macinazione	pagina	20
	2.4.3	Pretrattamento del materiale di supporto	pagina	21
§ 2.5		Applicazione, essiccazione e cottura	pagina	24
	2.5.1	Tecniche e modalità di applicazione	pagina	24
	2.5.2	Applicazione a umido	pagina	25
	2.5.3	Applicazione a secco	pagina	27
	2.5.4	Essiccazione e cottura	pagina	28
		<b>Bibliografia</b>	pagina	33

## **C**apitolo **3** **Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura**

§ 3.1	Introduzione	pagina	38
-------	--------------	--------	----

§ 3.2	<i>Densità</i>	<i>pagina</i>	39
	3.2.1 <i>Stato dell'arte</i>	<i>pagina</i>	39
	3.2.2 <i>Attività sperimentale</i>	<i>pagina</i>	39
	3.2.2.1 <i>Materiali</i>	<i>pagina</i>	40
	3.2.2.2 <i>Metodo d'indagine</i>	<i>pagina</i>	42
	3.2.2.2.1 <i>Calcolo della densità dello smalto porcellanato: approccio teorico</i>	<i>pagina</i>	42
	3.2.2.2.2 <i>Calcolo della densità dello smalto porcellanato: approccio sperimentale</i>	<i>pagina</i>	43
	3.2.2.3 <i>Risultati</i>	<i>pagina</i>	45
§ 3.3	<i>Microdurezza</i>	<i>pagina</i>	51
	3.3.1 <i>Stato dell'arte</i>	<i>pagina</i>	51
	3.3.2 <i>Attività sperimentale</i>	<i>pagina</i>	52
	3.3.2.1 <i>Materiali</i>	<i>pagina</i>	53
	3.3.2.2 <i>Metodi d'indagine</i>	<i>pagina</i>	54
	3.3.2.3 <i>Risultati</i>	<i>pagina</i>	56
	3.3.2.3.1 <i>Test sulla superficie dello smalto</i>	<i>pagina</i>	56
	3.3.2.3.2 <i>Test sulla sezione dello smalto</i>	<i>pagina</i>	61
	3.3.2.3.3 <i>Dati Complessivi</i>	<i>pagina</i>	65
§ 3.4	<i>Rugosità</i>	<i>pagina</i>	68
§ 3.5	<i>Analisi di microstruttura</i>	<i>pagina</i>	69
	3.5.1 <i>Materiali</i>	<i>pagina</i>	69
	3.5.2 <i>Analisi di microstruttura: zona di interstrato</i>	<i>pagina</i>	69
	3.5.2.1 <i>Lo smalto vetroso: un esempio di "functionally graded material"</i>	<i>pagina</i>	72
	3.5.3 <i>Parametri di microstruttura: studio quantitativo</i>	<i>pagina</i>	73
	3.5.3.1 <i>Presupposti teorici</i>	<i>pagina</i>	73
	3.5.3.2 <i>Metodo d'indagine</i>	<i>pagina</i>	76

	3.5.3.3 Risultati	pagina 82
	3.5.3.3.1 Distribuzione delle bolle in seno al rivestimento porcellanato	pagina 88
§ 3.6	Mappe di relazione e conclusioni	pagina 92
<b>Bibliografia</b>		pagina 109

## **C** capitolo **4** **Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento**

§ 4.1	Stato dell'arte	pagina 111
§ 4.2	Materiali	pagina 112
§ 4.3	Apparato e metodo di prova	pagina 114
§ 4.4	Messa a punto della metodologia di prova: principi teorici e sperimentali	pagina 117
§ 4.5	Risultati	pagina 122
	4.5.1 Volume asportato	pagina 122
	4.5.2 Tasso d'usura	pagina 124
	4.5.2.1 Curve "Volume abraso [mm <sup>3</sup> ] – Percorso di strisciamento [mm*N]"	pagina 124
	4.5.2.2 Costanti di usura abrasiva	pagina 145
§ 4.6	Mappe di relazione e conclusioni	pagina 149
<b>Bibliografia</b>		pagina 169

## **C** capitolo **5** **Determinazione dello stato di tensione interna nel composito porcellanato**

§ 5.1	Introduzione	pagina 172
	5.1.1 Tensioni e deformazioni nei compositi porcellanati	pagina 172

§ 5.2	<i>Attività sperimentali</i>	pagina 175
5.2.1	<i>Materiali</i>	pagina 176
5.2.2	<i>Metodi d'indagine: "Lamierino composito di rigidità uniforme"</i>	pagina 177
5.2.2.1	<i>Metodo del "cantilever beam"</i>	pagina 177
5.2.2.1.1	<i>Principi teorici</i>	pagina 177
5.2.2.1.2	<i>Percorso sperimentale d'indagine: apparati e metodi</i>	pagina 182
5.2.2.1.3	<i>Risultati</i>	pagina 184
5.2.2.2	<i>Metodo della curvatura</i>	pagina 188
5.2.2.2.1	<i>Percorso sperimentale d'indagine: apparati e metodi</i>	pagina 189
5.2.2.2.1.1	<i>Calcolo del raggio di curvatura: approccio analitico</i>	pagina 192
5.2.2.2.1.2	<i>Calcolo del raggio di curvatura: circonferenza di "best fit"</i>	pagina 193
5.2.2.2.2	<i>Risultati</i>	pagina 194
5.2.3.	<i>Metodo d'indagine: "Lamierino composito di rigidità non uniforme"</i>	pagina 208
	<i>Bibliografia</i>	pagina 215

## **C**apitolo **6** *Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

§ 6.1	<i>Introduzione</i>	pagina 217
§ 6.2	<i>Stato dell'arte</i>	pagina 218
§ 6.3	<i>Attività sperimentale</i>	pagina 223
6.3.1	<i>Materiali</i>	pagina 224
6.3.2	<i>Apparati e metodi</i>	pagina 226
6.3.3	<i>Determinazione del modulo elastico del rivestimento</i>	pagina 233
6.3.3.1	<i>Analisi parametrica delle emissioni acustiche</i>	pagina 233
6.3.3.2	<i>Calcolo del modulo del rivestimento</i>	pagina 235

6.3.3.2.1	Calcolo del modulo del rivestimento: metodo “assoluto”	pagina 235
6.3.3.2.2	Calcolo del modulo del rivestimento: metodo “relativo”	pagina 240
6.3.4	Comportamento a frattura del rivestimento	pagina 246
6.3.5	Risultati	pagina 249
6.3.5.1	Curve “Carico [kN] – Spostamento [mm]” e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Parametro Acustico”	pagina 249
6.3.5.2	Modulo elastico dello smalto porcellanato	pagina 277
6.3.5.3	Parametri di prima crisi del rivestimento	pagina 279
6.3.6	Mappe di relazione e conclusioni	pagina 284
<b>Bibliografia</b>		pagina 324

## **C**apitolo **7** Studio del comportamento meccanico a trazione del composito porcellanato

§ 7.1	Introduzione	pagina 326
§ 7.2	Materiali	pagina 327
§ 7.3	Apparati e metodi	pagina 330
§ 7.4	Determinazione dei parametri elastici dei rivestimenti porcellanati	pagina 333
	7.4.1 Analisi parametrica delle emissioni acustiche	pagina 334
	7.4.2 Calcolo del modulo elastico del rivestimento	pagina 335
§ 7.5	Comportamento a frattura del rivestimento	pagina 338
§ 7.6	Risultati	pagina 340
	7.6.1 Curve “Carico [kN] – Spostamento [mm]” e “Carico [kN] – tempo [s] – Parametro Acustico”	pagina 340
	7.6.2 Modulo elastico dello smalto porcellanato	pagina 362
	7.6.3 Parametri di prima crisi	pagina 367

7.6.3.1	<i>Applicazione dei liquidi penetranti</i>	<i>pagina 372</i>
7.6.3.2	<i>Il rapporto Felicity</i>	<i>pagina 374</i>
7.6.4	<i>Mappe di relazione e conclusioni</i>	<i>pagina 377</i>
	<i>Bibliografia</i>	<i>pagina 398</i>

## **C**<sub>apitolo</sub> **8** *Conclusioni e Ringraziamenti*

§ 8.1	<i>Conclusioni</i>	<i>pagina 399</i>
§ 8.2	<i>Ringraziamenti</i>	<i>pagina 400</i>

## **A**<sub>ppendice</sub>

<i>Appendice A</i>	<i>pagina 401</i>
<i>Appendice B</i>	<i>pagina 429</i>

## **Abstract**

Composite porcelain enamels are inorganic coatings for metallic components based on a special ceramic-vitreous matrix in which specific additives are randomly dispersed. The ceramic-vitreous matrix is made by a mixture of various raw materials and elements and in particular it is based on boron-silicate glass added with metal oxides<sup>(1)</sup> of titanium, zinc, tin, zirconia, alumina, ecc. These additions are often used to improve and enhance some important performances such as corrosion<sup>(2)</sup> and wear resistance, mechanical strength, fracture toughness and also aesthetic functions. The coating process, called enamelling, depends on the nature of the surface, but also on the kind of the used porcelain enamel. For metal sheets coatings two industrial processes are actually used: one based on a wet porcelain enamel and another based on a dry-silicone porcelain enamel. During the firing process, that is performed at about 870°C in the case of a steel substrate, the enamel raw material melts and interacts with the metal substrate so enabling the formation of a continuous varying structure. The interface domain between the substrate and the external layer is made of a complex material system where the ceramic vitreous and the metal constituents are mixed. In particular four main regions can be identified, (i) the pure metal region, (ii) the region where the metal constituents are dominant compared with the ceramic vitreous components, (iii) the region where the ceramic vitreous constituents are dominant compared with the metal ones, and the fourth region (iv) composed by the pure ceramic vitreous material. It has also to be noticed the presence of metallic dendrites that hinder the substrate and the external layer passing through the interphase region. Each region of the final composite structure plays a specific role: the metal substrate has mainly the structural function, the interphase region and the embedded dendrites guarantee the adhesion of the external vitreous layer to the substrate and the external vitreous layer is characterized by an high tribological, corrosion and thermal shock resistance. Such material, due to its internal composition, functionalization and architecture can be considered as a functionally graded composite material. The knowledge of the mechanical, tribological and chemical behavior of such composites is not well established and the research is still in progress. In particular the mechanical performances data about the composite coating are not yet established. In the present work the Residual Stresses, the Young modulus and the First Crack Failure of the composite porcelain enamel coating are studied. Due to the differences of the porcelain composite enamel and steel thermal properties the enamelled steel sheets have residual stresses: compressive residual stress acts on the coating and tensile residual stress acts on the steel sheet. The residual stresses estimation has been performed by measuring the curvature of rectangular one-side coated specimens. The Young modulus and the First Crack Failure (FCF) of the coating have been estimated by four point bending tests<sup>(3-7)</sup> monitored by means of the Acoustic Emission (AE) technique<sup>(5,6)</sup>. In particular the AE information has been used to identify, during the bending tests, the displacement domain over which no coating failure occurs (Free Failure Zone, FFZ). In the FFZ domain, the Young modulus has been estimated according to ASTM D6272-02. The FCF has been calculated as the ratio between the displacement at the first crack of the coating and the coating thickness on the cracked side. The mechanical performances of the tested coated specimens have also been related and discussed to respective microstructure and surface characteristics by double entry charts.

Keywords: Porcelain Enamel, Functionally graded material, Microstructure, 4 point bending, Curvature, Residual stress, Young, First Crack Failure.

## Abstract

### References

- 1) Fuh-Sheng Shieu, Kuen-Chang Lin, Jen-Chyang Wong, "Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel", *Ceramics International* 25 (1999) 27-34.
- 2) Poletti R., Zucchelli A., Chelli A., "Experimental investigation on corrosion resistance of porcelain enamel composite coating for regenerative air heaters parts", International Danubia-Adria Symposium, Ponticelli Terme (PR), Italia, Settembre 2005
- 3) Dal Re V., Rossetti L., Zucchelli A., "An experimental procedure for the estimation of the porcelain enamel composite mechanical performances", Danubia Adria Symposium September 26 - 29, 2006, Podbanské, Slovak Republic
- 4) Papachristos, "Young's modulus, hardness and scratch adhesion of Ni-P-W multilayered alloy coatings produced by pulse plating" *Thin Solid Films* 396 (2001) 173-182
- 5) Miguel et al, "Acoustic emission study on WC-Co thermal sprayed coatings", *Materials Science and Engineering A352* (2003) 55-63
- 6) Lin et al, "Acoustic emission studies on thermal spray materials", *Surface and Coatings Technology* 102 (1998) 1-7
- 7) Dalmas et al, "Investigation of failure mechanisms in WC-Co coated materials", *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 130-143
- 8) L. Rossetti et al, "*Studio delle proprietà meccaniche e tribologiche di lamiera in acciaio rivestite mediante smalti porcellanati*", "Smalto Porcellanato: tecnologie e mercati" 3: Anno XLVIII: Settembre/Dicembre 2006
- 9) L. Rossetti et al, "*Caratterizzazione a flessione e a trazione di rivestimenti ceramico-vetroso applicati a substrati metallici*", Associazione Italiana per l'Analisi delle Sollecitazioni (AIAS) XXXVI Convegno Nazionale – 4-8 Settembre 2007 Università degli Studi di Napoli Federico II – Seconda Università degli Studi di Napoli

# ***Capitolo 1***

## ***Introduzione***

### **1.1 Premessa**

Il lavoro si inquadra in una ricerca sistematica di ampio respiro che concerne la produzione e la caratterizzazione di rivestimenti di tipo ceramico vetroso per substrati metallici. I rivestimenti in oggetto sono a funzionalità graduale (“functionally graded”) in virtù della loro struttura non uniforme nello spessore, che gli conferisce una importante versatilità dal punto di vista applicativo. La base su cui poggia lo sviluppo di tali rivestimenti è quella degli smalti porcellanati per substrati metallici. Gli smalti porcellanati sono rivestimenti di tipo inorganico, di natura vetroso che si distinguono dai comuni rivestimenti ceramici per la loro struttura prevalentemente vetroso, per il supporto su cui sono tipicamente applicati e per le tecnologie di applicazione. Gli smalti porcellanati si differenziano invece dalle vernici per la composizione chimica totalmente inorganica e per il particolare legame che si forma tra il substrato metallico e la matrice vetroso.

Il lavoro ha lo scopo di pervenire ad una visione sistematica del comportamento delle lamiere porcellanate, dal punto di vista meccanico e tribologico. Nelle comuni applicazioni delle lamiere smaltate l’attenzione del progettista e dell’utilizzatore finale è rivolta ad una specifica ed unica caratteristica del rivestimento:

- aderenza del rivestimento porcellanato al substrato: i rivestimenti porcellanati aderiscono tenacemente al substrato metallico, esibendo un grado di aderenza maggiore rispetto a quello dei “thermally sprayed coatings”
- resistenza alla corrosione: le lamiere porcellanate sono molto resistenti alla corrosione, che risulta 10 volte più grande della resistenza alla corrosione della lamiera non rivestita
- resistenza alla sollecitazione meccanica : l’applicazione del rivestimento alla lamiera accresce in modo significativo la rigidezza a flessione della lamiera non rivestita. In particolare gli smalti porcellanati mostrano livelli medi di tenacità a frattura, migliori di quelli propri dei “thermally sprayed coatings”

## *Capitolo 1 : Introduzione*

- resistenza all'usura abrasiva: i rivestimenti porcellanati sono particolarmente resistenti all'usura, con durezza comprese tra i 500HV ed i 700HV
- finitura superficiale: l'applicazione del rivestimento porcellanato alla lamiera consente di ridurre la rugosità dal valore di 0.8 $\mu$ m della superficie metallica, al valore di 0.08 $\mu$ m della superficie smaltata
- stabilità termica oltre i 620°C: i rivestimenti porcellanati resistono bene agli shock termici, con prestazioni meccaniche di livello buono anche per periodi lunghi di esposizione ad una sorgente di calore.

Tuttavia, l'identificazione e la scelta di uno smalto porcellanato per affrontare e risolvere una specifica problematica non esclude il fatto che esso sia in grado di offrire un buon comportamento anche rispetto ad altri tipi di sollecitazioni. Rispetto a tale osservazione, in base alla letteratura analizzata, si è rilevata la necessità di studiare e mettere a punto un strategia correlativa tale da identificare una risposta globale (resistenza alla corrosione, rigidità e resistenza meccanica) delle lamiere porcellanate. Lo studio è stato sviluppato considerando più tipologie di smalti porcellanati forniti da diversi produttori di materie prime, e divisi in famiglie. Il supporto metallico utilizzato è lamiera decarburata il cui spessore è di 0.8mm. Alcuni degli smalti utilizzati sono stati applicati sia a liquido, mentre altri a polvere seguendo per ciascuna tipologia di applicazione e consolidamento termico le previste specifiche dei cicli di lavorazione.

La caratterizzazione degli smalti porcellanati investigati, ha interessato le seguenti prove:

- caratterizzazioni del rivestimento porcellanato con determinazione dei parametri di microstruttura dello smalto: densità [ $\text{kg/m}^3$ ], microdurezza [HV] (sia superficiale che in spessore), rugosità [ $\mu\text{m}$ ], densità % di bolle, circolarità e diametro [ $\mu\text{m}$ ] delle bolle
- caratterizzazione dello stato di tensione interna del composito porcellanato dopo il processo di consolidamento termico, dato essenziale per qualificare la resistenza meccanica effettiva del composito porcellanato
- prove meccaniche di flessione e di trazione con monitoraggio delle emissioni acustiche, per determinare la rigidità del rivestimento porcellanato, e studiarne il comportamento a frattura
- prove di usura abrasiva su microscala in condizioni di usura abrasiva a tre corpi, per determinare il tasso di usura del rivestimento porcellanato.

Le indagini sono state svolte ripetendo le prove al fine di garantire una adeguata statistica e significatività dei risultati. I risultati forniti dalle prove sono stati tra di loro confrontati mediante mappe di relazione, che forniscono le prime indicazioni utili per eseguire scelte strategiche per ottenere un composito porcellanato, che meglio risponda alle richieste dei clienti.

## 1.2 Piano dei lavori

Tutta l'attività sperimentale è stata il risultato di una attività di laboratorio continua, che ha visto la piena partecipazione di un folto gruppo di studenti, che hanno conseguito la laurea triennale in ingegneria meccanica, nel triennio 2005-2008. Tutte le attività sono state coordinate dal sottoscritto con la supervisione del prof. V. Dal Re, del prof. S. Curioni, e dell'ing. A. Zucchelli. Questo ha consentito agli studenti coinvolti di approfondire alcuni tra i contenuti di scienza delle costruzioni, acquisiti nel corso di Elementi delle Macchine L del prof. S. Curioni. Le aziende infatti lamentano spesso una preparazione troppo teorica per i neolaureati, tanto che nelle selezioni sono preferiti individui, che vantando già un'esperienza in officina o in laboratorio, siano in grado di orchestrare una prova sperimentale, pianificando il tipo e il numero di prove da eseguire, scegliendo gli strumenti da utilizzare e la catena di misura. A questo si aggiunge la necessità che chi coordina e/o esegue le prove sia in grado di interpretarne ed elaborarne i risultati, comprendendo quali conclusioni si possono trarre da essi. Il ruolo dei docenti è sostanzialmente quello di insegnare il modo corretto di operare in laboratorio, individuando le operazioni principali da eseguire ai fini di un buon coordinamento. Nella esecuzione delle prove è fondamentale l'assistenza del personale tecnico pratico, che è chiamato nelle operazioni di fatto non eseguibili dal corpo docente. I docenti subentrano poi agli studenti nella fase di interpretazione dei risultati, fornendo i fondamenti teorici e mettendo in risalto il rapporto con i dati sperimentali. Si è utilizzato come strumento chiave di interpretazione la mappa di relazione, al fine di caratterizzare la risposta strutturale del campione porcellanato con le proprietà fisiche e di microstruttura del rivestimento. Questo ha consentito allo studente di qualificare il comportamento del materiale nella correlazione proprietà – microstruttura.

Le prove di usura abrasiva su microscala e meccaniche (flessione su 3 e 4 punti, trazione uniassiale) sono state realizzante rispettivamente, presso il laboratorio di Tribologia Industriale e il laboratorio di Costruzioni di Macchine dell'Ateneo. Alcune

tra le caratterizzazioni di base (microdurezza, esami micrografici) sono stati effettuate presso il laboratorio della Smaltiflex, che ha permesso agli addetti ai lavori la realizzazione pratica dei provini smaltati necessari alle indagini sperimentali.

### 1.3 Articolazione del lavoro

Dopo la panoramica introduttiva del capitolo 1 che introduce il lettore agli obiettivi sperimentali del lavoro di tesi, si passa al capitolo 2 che tratta lo stato dell'arte in materia di rivestimenti porcellanati, con particolare attenzione alle proprietà note in letteratura, ai metodi produttivi esistenti, ed alle principali applicazioni. Si presentano poi le indagini sperimentali nei metodi e nei risultati conseguiti, nei capitoli seguenti:

- Capitolo 3: si presentano le caratterizzazioni di base dei rivestimenti porcellanati investigati, con la determinazione dei parametri fisici e di microstruttura
- Capitolo 4: si caratterizza il comportamento all'usura abrasiva dei rivestimenti porcellanati, effettuando il test di usura abrasiva su microscala e determinando quindi le costanti di usura  $K \text{ [MPa]}^{-1}$  e  $k$ .
- Capitolo 5: si quantifica lo stato di tensione interna esistente a livello di rivestimento porcellanato, dal rilievo sperimentale della curvatura o della freccia del lamierino composito
- Capitolo 6: si caratterizza il comportamento a flessione dei rivestimenti porcellanati, eseguendo in parallelo alla prova meccanica (flessione su 3 o 4 punti) il monitoraggio delle emissioni acustiche.
- Capitolo 7: si caratterizza il comportamento a trazione dei rivestimenti porcellanati, eseguendo in parallelo alla prova meccanica il monitoraggio delle emissioni acustiche

Si presentano poi al lettore le conclusioni e gli sviluppi futuri.

## *Capitolo 2*

### *Smalto Porcellanato tra Storia e Attualità*

#### 2.1 Introduzione

Poche e frammentarie conoscenze sono ad oggi disponibili sul comportamento meccanico degli smalti porcellanati. I primi studi sistematici relativi alle caratteristiche meccaniche (rigidezza, tenacità a frattura), sono riferiti ad alcune particolari classi di smalti porcellanati, ed in tali studi viene privilegiata l'indagine chimico-fisica del rivestimento in relazione al suo comportamento meccanico. Vengono in tal modo ad essere trascurate alcune problematiche sperimentali che in taluni casi si possono rilevare strategiche quali, la struttura del rivestimento (densità, durezza, bollosità) ed il modo con cui il rivestimento, in determinate condizioni di carico, possa essere danneggiato, e come il danno in esso possa progredire.

Nella trattazione dello stato dell'arte, si traccia dapprima un excursus storico che dalle origini dello smalto, giunge a delineare le applicazioni più recenti del materiale come rivestimento di superfici. Si forniscono poi al lettore i dettagli sulle caratteristiche costitutive degli smalti, le proprietà chimico-fisiche, i processi produttivi. In relazione poi al processo di consolidamento termico dello smalto porcellanato, si descrive in dettaglio il meccanismo chimico-fisico di aderenza dello smalto porcellanato al substrato metallico.

#### 2.2 Attualità dello smalto porcellanato [74,76]

Lo smalto porcellanato è oggi, uno dei rivestimenti industriali più apprezzati per proteggere metalli facilmente deteriorabili, quali acciaio o ghisa, o per conferire a manufatti di svariati materiali caratteristiche chimiche, fisiche ed estetiche di pregio. La tecnologia moderna dello smalto vetroso soprattutto sui materiali ferrosi è il frutto di una lenta presa di coscienza dell'umanità, di progressive e "casuali" scoperte che hanno messo in luce i vantaggi estetici, e soprattutto prestazionali dell'accoppiamento di questi due tipi di materiali. Esiste peraltro una sostanziale differenza tra la smaltatura antica e

quella moderna. La prima realizzata di norma su metalli preziosi e durevoli, svolgeva un ruolo puramente decorativo, la protezione del manufatto non costituiva di fatto motivo di interesse. La seconda pur non rinunciando ai vantaggi estetici, applica l'alta capacità protettiva dello smalto ai metalli comuni, cioè non preziosi ed addirittura soggetti a ossidazione, quali l'acciaio, la ghisa e l'alluminio.

Come si è anticipato, inizialmente la tecnica della smaltatura ha trovato applicazione nell'oreficeria e nella decorazione. Molte civiltà del passato hanno progressivamente conosciuto ed applicato lo smalto per impreziosire con luce e colore gioielli e suppellettili, sviluppando tecniche raffinatissime. Gli artigiani e gli artisti del passato svilupparono principalmente due tecniche, il cloisonné e lo champlevé. La tecnica del cloisonné è propria dell'arte orafa, termine (dal francese "cloison") che significa "tramezzo, parete divisoria". È un procedimento di smaltatura su un supporto di metallo nobile come l'oro o l'argento, ma anche su rame, bronzo e ottone, sul quale si fissano dei fili metallici dello stesso materiale, che dividono le superfici in piccole sezioni. Queste vengono poi riempite con una pasta di smalto colorato, solitamente di colore opaco, e poi cotte, strato dopo strato, fino alla formazione di una superficie compatta che viene rifinita con levigatura e lucidatura.

Una ricerca sulle origini dello smalto ci riporta in tempi molto lontani, ovvero all'Età del Ferro quando apparvero le prime paste vetrose, prodotte dai fuochi delle prime fusioni. Tutte le civiltà che conobbero il vetro giunsero prima o poi, anche alla tecnica della smaltatura dei metalli.

Gli Egizi furono i primi a praticare l'arte dello smalto, come testimoniato dal ritrovamento nelle tombe egizie di piccoli oggetti, quali amuleti, gioielli smaltati, conservati oggi nei grandi musei di tutto il mondo.

Dall'Egitto l'arte dello smalto si diffuse in tutto il Medio Oriente e da qui in India e in Cina. L'applicazione dello smalto sui metalli penetrò in Occidente solo nel III secolo a.C. Fu però all'inizio dell'era cristiana che l'arte della smaltatura iniziò a prendere una forma più definita, a Bisanzio. Gli artigiani e gli artisti di Bisanzio praticarono la tecnica del cloisonné. Si tratta di un procedimento di smaltatura su un supporto di metallo nobile come l'oro o l'argento, ma anche su rame, bronzo e ottone, sul quale si fissano dei fili metallici dello stesso materiale, che dividono le superfici in piccole sezioni. Queste vengono poi riempite con una pasta di smalto colorato, solitamente di colore opaco, e poi cotte, strato dopo strato, fino alla formazione di una superficie compatta che viene rifinita con levigatura e lucidatura.

In uno scritto del monaco Theophilus, appartenente al “*Diversarum Artium Schedula*”, si descrive in modo dettagliato il procedimento utilizzato nella smaltatura cloisonné praticata dai bizantini, che si limitavano all’utilizzo dell’oro in questa produzione.

Appartengono al III secolo a.C. i sei anelli d’oro decorati a smalto “cloisonné”, ritrovati nel 1952 in una tomba di civiltà micenea a Konklia, sull’isola di Cipro.

Fu il saccheggio di Costantinopoli del 1204, a favorire la dispersione per tutto l’Occidente dei tesori d’arte di Bisanzio. Proprio da questa razzia proviene buona parte degli smalti impiegati nella famosa Pala d’Oro della Basilica di San Marco a Venezia.

Nel corso del secolo XII la tecnica dello smalto si perfeziona e si affina, con la diffusione della tecnica *champlevé*, che segna il prevalere dello smalto sul metallo. Essa consisteva nello scavo di nicchie sulla superficie del metallo, che poi vengono riempite di smalto. Grazie a questa tecnica si affermarono in Europa le botteghe tedesche situate lungo il Reno. Da queste uscirono oggetti liturgici (calici, pissidi, reliquari, turiboli, etc), e prodotti d’uso domestico e personale (cofanetti, fibbie, bacili, brocche). Nella Francia meridionale la scuola di Limoges portò la tecnica dello *champlevé*, ai massimi livelli. Rispetto a quella tedesca, la scuola di Limoges si distingueva per un più raffinato gioco coloristico tra l’oro e lo smalto blu. Dalla scuola limosina derivò poi quella spagnola, quella inglese, e quella fiorentina in Italia. Più tardi nel XIV secolo prese piede in Francia, la tecnica dello smalto traslucido su argento, chiamato “*email damasquiné*”. Il disegno costituito da un gioco delicato di rilievi, veniva realizzato sulla lastra d’argento; su questa era poi applicato lo smalto traslucido con uno spessore tale da permettere alla luce di riflettersi sulla superficie metallica. Ciò rendeva il materiale più trasparente, con il risultato di raggiungere con un accurato dosaggio degli spessori una certa tridimensionalità dell’oggetto. Di esso rimangono in Italia capolavori, come il calice di Goro dell’orafo senese Ser Neroccio, il calice e la patena di Sulmona, nonché la croce della cattedrale dell’Aquila eseguita da Nicolò di Guardiagrele. Verso la metà del Quattrocento si affermò lo smalto dipinto (“*email des peintres*”), tecnica ricca di nuove suggestioni, e di grandi possibilità espressive. La pittura a smalto richiedeva una tecnica scrupolosa, non solo nella preparazione dell’impasto e nell’uso dei colori, ma anche nella preparazione della lamina. Allo scopo di evitare che durante la cottura, il metallo si deformasse producendo un cedimento nella parte centrale, si ricorse a lastre bombate e si ricoprì di smalto anche il loro retro (controsmalto). Nei secoli XV e XVI in Francia si diffuse lo smalto a chiaroscuro con figure bianche su fondo nero: quanto più numerosi erano gli strati di smalto bianco, tanto più si raggiungeva un effetto di rilievo.

In Italia nel secolo XVI è la manifattura italiana legata ai Medici a produrre smalti. Lo testimoniano gli oggetti conservati al Museo degli Argenti di Firenze. Benvenuto Cellini il più famoso orafo smaltatore italiano ci ha lasciato norme dettagliatissime sulle tecniche di applicazione degli smalti allora in uso, nel suo “Trattato dell’oreficeria”. Nel secolo XVII lo smalto diveniva una tecnica decorativa diffusissima in Europa, sia per oggetti di culto, che personali o per la casa. Gradualmente si assistette ad una vera e propria crisi dell’arte dello smalto, ove furono determinanti fattori quali, crisi di gusto, avvento di nuove lavorazioni e produzioni, mutazioni sociali (alla figura del “garzone” si sostituiva quella dell’operaio).

A partire dalla fine del Settecento, con lo sviluppo della civiltà industriale e l’avvento della produzione seriale, la tecnica della smaltatura cominciò a interessarsi alla produzione di massa. Nel 1761, Gottlieb Justi propose di smaltare recipienti in ferro, e nel 1764 la Koenigsbronn di Wurtemberg li mise in commercio. Nel 1782 lo svedese Sven Rinmann annunciò la smaltatura di lamiere d’acciaio. Nel 1799 l’inglese Hickling depositò un brevetto di invenzione per il rivestimento del ferro e di altri metalli con una sostanza vetrificata. L’applicazione industriale dello smalto porcellanato ebbe comunque inizio in Germania e si estese in Italia nei decenni successivi, con un impulso consistente tra la fine del secolo e l’inizio del Novecento. Fu questa l’epoca in cui alle brocche ed alle bacinelle per lavabo in ceramica si sostituirono rapidamente quelle in ferro smaltato. L’impiego si estese poi alle pentole, agli utensili da cucina, quando cominciarono col prodursi i primi smalti esenti da piombo. Nel 1942 W. Heimsoeth sviluppò il primo smalto bianco al titanio, opacizzato per ricristallizzazione, dando così inizio ad una fase decisiva per la smaltatura industriale in bianco.

Dopo la seconda guerra mondiale, negli anni del boom economico, lo smalto porcellanato divenne protagonista principale del mercato degli elettrodomestici. Di fatti prima che in ogni altro settore lo smalto ha trovato un largo impiego nel microambiente domestico: si pensi soprattutto ai prodotti casalinghi come forni, stufe, piani di cottura, pentole e padelle, lavatrici, lavastoviglie e frigoriferi, piccoli elettrodomestici, e agli idrotermosanitari (vasche da bagno, docce, lavandini, scaldabagni, caldaie). Proprio la prerogativa di resistenza al calore (sia alla fiamma diretta, che allo sbalzo termico) e di inattaccabilità ai reagenti chimici e agli abrasivi meccanici (detergenti) fanno dello smalto porcellanato un materiale non deteriorabile, di facile pulizia, adatto agli ambienti come la cucina e il bagno, in cui il contatto con l’acqua è quotidiano, e in cui l’igiene è un requisito prioritario. Ulteriori importanti e tradizionali settori di impiego dello smalto

sono l'edilizia civile ed industriale, l'architettura per esterni e per interni, l'arredo urbano: questi, infatti, sono ambiti in cui la capacità del materiale di offrire prestazioni specifiche può rappresentare un nodo centrale nell'ambito delle scelte progettuali. Molteplici infatti sono i motivi che rendono auspicabile un maggiore utilizzo dello smalto porcellanato, soprattutto in luoghi altamente frequentati dalla collettività, in zone comuni o di rappresentanza: la facilità di manutenzione, la resistenza all'aggressività degli agenti inquinanti contenuti nell'atmosfera, l'impermeabilità, la particolare resistenza all'abrasione, la relativa invulnerabilità agli atti vandalici (che si manifestano sotto forma di graffiti e scritte spray) per quanto riguarda l'architettura e l'arredo esposto al pubblico. Nell'ambito dell'architettura, lo smalto porcellanato è attualmente impiegato per il rivestimento di facciate, balconi, elementi di sostegno, pareti interne, scale mobili e ascensori, gallerie automobilistiche e caselli autostradali, stazioni ferroviarie, stazioni della metropolitana e aeroporti, nella realizzazione di arredi per la casa, di mobili, pareti mobili e sistemi di controsoffittatura per l'ufficio, e infine nella realizzazione di cartelli ed insegne stradali.

Anche nel campo dell'industria meccanica lo smalto porcellanato trova un vasto e consolidato settore d'impiego: ad esempio, protegge i distributori di benzina, i tubi, le marmitte, i serbatoi e i reattori chimici ad alta pressione.

Di recente sviluppo sono i rivestimenti porcellanati a funzionalità antimicrobica per applicazioni nel settore biomedicale e per quello alimentare. I particolari costruttivi cui è destinato il nuovo tipo di rivestimento sono componenti in metallo, quali pannelli, tubature, serbatoi/reattori di processo per i quali è richiesta una elevata protezione dalla contaminazione microbica. Per ottenere i rivestimenti porcellanati a funzionalità antimicrobica, si modificano le composizioni delle fritte mediante opportuni elementi modificatori del reticolo vetroso, che hanno permesso di accogliere nella fase di preparazione dello smalto alcuni elementi che svolgono la funzione antimicrobica (agenti termo e fotocatalitici).

## 2.3 Caratteristiche costitutive

### 2.3.1 Definizione e composizione del materiale [74,75]

Lo smalto porcellanato è un rivestimento inorganico, di natura vetrosa, che viene applicato su metalli e vetro, a scopo protettivo, funzionale e/o decorativo. Il termine

“smalto” è di origine medievale, e deriva dal francone “smalt”, a sua volta derivato dal germanico “smaltjan”, che significa “fondere”. E’ infatti ottenuto dalla fusione di diverse materie prime inorganiche di origine minerale o artificiale, e successiva solidificazione tramite raffreddamento rapido.

Una definizione più tecnica è fornita dalla norma UNI 8762 che afferma: “Smalto porcellanato: prodotto per il rivestimento vetrificato di superfici di metalli e di vetro, a scopo protettivo, funzionale e/o decorativo. E’ una massa vetrosa solidificata, ottenuta per fusione (sinterizzazione) di componenti inorganici, principalmente ossidi. Viene fusa sul supporto ad una temperatura compresa tra i 450°C e i 950°C ed ha una dilatazione termica cubica, misurata tra i 20°C e i 100°C, compresa fra i 150 e  $450 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ : questi valori variano in modo specifico in funzione del tipo di supporto e del campo applicativo.”

Più sono i fattori che lo differenziano dalla gran parte dei rivestimenti ceramici, tra cui la sua predominante struttura vetrosa, il supporto su cui viene applicato, e la tipologia delle applicazioni. Si differenzia invece dalle vernici per la composizione chimica, prettamente inorganica, e per il legame di natura chimica che si sviluppa fra la matrice vetrosa ed il substrato.

Dopo l’applicazione i manufatti vengono cotti in forno (cottura di vetrificazione) a temperature elevate, che per i materiali ferrosi raggiungono indicativamente gli 800-900°C. La cottura consente la fusione e la stesura dello smalto sul manufatto e con essa la formazione di un legame chimico-fisico inscindibile tra smalto e supporto, che dà origine ad un vero e proprio materiale composito. Si parla infatti comunemente di “acciaio porcellanato” quando si pensa agli acciai smaltati, utilizzando un termine che interpreta le caratteristiche positive di entrambi i materiali costituenti.

In particolare gli “smalti porcellanati per metalli” vengono classificati in due grandi categorie: “smalti di fondo” o “round”, e “smalti di copertura”. Quelli di fondo sono ricchi di particolari ossidi metallici, che hanno la funzione di favorire l’aderenza, ovvero la compenetrazione dello smalto al supporto. Gli smalti di copertura vengono applicati sugli smalti di fondo per migliorare l’aspetto superficiale del manufatto, e per conferire al rivestimento particolari proprietà chimico fisiche o decorative. La smaltatura con smalti di fondo non seguiti da applicazione di smalti di copertura, è una smaltatura diretta. Trattandosi di smalti di fondo, anche se con caratteristiche eccellenti di resistenza chimica o fisica a volte eccellenti, si possono ottenere solo tonalità scure (nero, blu, marrone). Contrariamente la smaltatura diretta con smalti di copertura è

sicuramente più complessa e difficoltosa di quella con smalti di fondo. Infatti è necessario disporre di acciaio decarburato (C 0.002-0.003%) e con caratteristiche di smaltabilità. D'altra parte, applicando uno smalto di copertura, privo cioè di ossidi di aderenza, non è possibile smaltare senza un pretrattamento speciale che sostituisca questa funzione. Si parla comunemente di smaltatura diretta in "bianco" in quanto effettuata con smalti privi di ossidi di aderenza.

### 2.3.2 Proprietà note [27, 71]

Le proprietà che caratterizzano lo smalto porcellanato derivano principalmente dalla sua natura vetrosa. Si tratta di un vetro al borosilicato alcalino, di composizione complessa, le cui proprietà pur dipendendo dalla formulazione sono determinate dai processi chimico-fisici che si realizzano a livello di interfaccia, nella fase di cottura e vetrificazione. Questo spiega perché parlando di proprietà dello smalto porcellanato, si caratterizzano quelle del rivestimento smaltato, e non propriamente quello dello smalto inteso come "fritta". È propriamente il processo di cottura e vetrificazione, a cambiare in maniera consistente la composizione, le proprietà, e la struttura dello smalto di partenza. Da queste considerazioni appare inoltre chiaro come sia approssimativo il calcolo delle proprietà dello smalto dalla composizione, attraverso la regola additiva. Si tratta di un metodo empirico, più volte citato in letteratura, che individua una dipendenza di tipo lineare tra la particolare proprietà del vetro che si vuole stimare, e il quantitativo % in peso degli ossidi che fanno la composizione del vetro stesso. Indicando con "X" la generica proprietà del vetro che si vuole quantificare si scrive:

$$X = \sum_{i=1}^n p_i x_i$$

ove "p<sub>i</sub>" sono i contenuti % in peso degli ossidi componenti, "x<sub>i</sub>" i fattori associati agli ossidi componenti, "n" il numero degli ossidi componenti. In particolare i fattori associati a ciascun ossido, e calcolati in base alle teorie di Winkelmann e Schott, sono propriamente dei coefficienti che caratterizzano il grado di influenza di ciascun ossido, sulla proprietà investigata[27].

A sostenere la precarietà di un tale metodo, è il fatto di trattare vetri di composizione complessa, la cui struttura composita post processo, è caratterizzata dalla presenza di particelle non reagite, cristalli di opacizzanti, e bolle di gas. Questi rende detti smalti molto diversi dai vetri di composizione omogenea, per cui Winkelmann e Schott hanno fornito in passato i coefficienti di influenza dei singoli ossidi componenti. Talaltro detti

coefficienti associati a ciascun ossido, non tengono in conto l'effetto di mutua influenza tra ossido ed ossido.

In questa sede si descrivono brevemente le principali proprietà, note in letteratura, che caratterizzano il rivestimento smaltato. Si individuano due categorie principali: le proprietà fisiche e quelle chimiche del rivestimento porcellanato.

### 2.3.2.1 Proprietà fisiche

#### 2.3.2.1.1 Proprietà termiche

##### 2.3.2.1.1.1 Incombustibilità – Resistenza alle alte temperature – Resistenza allo shock termico [75]

Le superfici porcellanate non subiscono alcun degrado (tracce o aloni di bruciatura) a contatto del calore della fiamma diretta o del fuoco (classe zero di resistenza al fuoco). Inoltre in caso di incendio e di prolungata esposizione alle alte temperature non si verifica alcuna emissione di gas tossici o nocivi. Come l'incombustibilità, la resistenza al calore è una proprietà che deriva dalla natura vetrosa degli smalti porcellanati. I manufatti esposti in esercizio ad elevate temperature possono resistere a sbalzi termici di 300°C e oltre.

##### 2.3.2.1.1.2 Conducibilità termica – Espansione termica [75]

Trattandosi di un materiale vetroso lo smalto porcellanato possiede una conducibilità termica piuttosto bassa, inversamente proporzionale allo spessore dello strato di rivestimento applicato. Più sono i fattori che influenzano la conducibilità termica di uno smalto, quali la composizione e la struttura bollosa dello smalto. Maggiore è il grado di porosità esistente nel rivestimento, minore è la conducibilità termica dello stesso.

Avverso è l'effetto sortito dalla bassa conducibilità termica dello smalto, sulla resistenza dello stesso allo shock termico. Infatti a raffreddamenti rapidi dei manufatti smaltati, corrisponde causa la bassa conducibilità termica dello smalto, uno smaltimento lento del calore dagli strati più interni di rivestimento. Ciò determina lo sviluppo di deformazioni di trazione che di fatto possono intaccare l'integrità dello smalto.

Si può migliorare la conducibilità termica di uno smalto, correggendo la sua formulazione con l'introduzione di sostanze di alta conducibilità, quali le polveri metalliche.

Di pari importanza è il coefficiente di espansione termica “ $\alpha$ ” dello smalto. Questi a livello di composizione dello smalto, è principalmente influenzato dalla presenza degli

ossidi alcalini. Agli smalti particolarmente ricchi di ossidi alcalini, corrispondono i valori maggiori del coefficiente di espansione termica “ $\alpha$ ” dello smalto.

Oggigiorno la chimica moderna si preoccupa di formulare smalti che subiscono una dilatazione superficiale sempre più congruente con quella del metallo sottoposto ad una fonte di calore: questa qualità consente di evitare distacchi o screpolature del rivestimento dal supporto.

In generale il coefficiente di espansione termica nel metallo è più grande che nello smalto, determinando al raffreddamento post vetrificazione lo sviluppo di stati di deformazione di compressione nel rivestimento, in quanto questi si contrae di meno rispetto al substrato. A livello pratico si preferisce dunque disporre di smalti di composizione tale che il coefficiente di espansione termica sia minore di quello del substrato, in quanto lo smalto possiede una resistenza a compressione molto maggiore della corrispondente a trazione.

#### 2.3.2.1.2 Proprietà elettriche [75]

Lo smalto porcellanato ha caratteristiche isolanti e la sua resistenza elettrica per unità di superficie (o, più propriamente, la sua resistività) è funzione dello spessore, e della composizione dello smalto. Altre proprietà interessanti dello smalto sono la costante dielettrica, il fattore di dissipazione, e la capacità dielettrica. All'aumentare della temperatura, la resistività e la capacità dielettrica diminuiscono, mentre i fattori di dissipazione e la costante dielettrica aumentano.

Tra i vari ossidi presenti nello smalto, l'effetto maggiore è quello sortito dagli ossidi alcalini sulla resistività dello smalto. Maggiore è il loro contenuto %, minore è la resistività dello smalto. Diversamente un effetto contrario sortisce l'introduzione a livello di composizione degli ossidi dei metalli bivalenti. Effetti migliorativi sulla resistività in ordine di intensità crescente sono quelli propri dei seguenti ossidi: BeO, ZnO, MgO, CaO, SrO, PbO, BaO. In particolare l'allumina ha un effetto peggiorativo sulla resistività dello smalto. Duplice è l'influenza esercitata dalle fasi di opacizzante che si separano durante la fase di cottura e vetrificazione. Se impoverite di ossidi alcalini, hanno effetti migliorativi sulla resistività dello smalto.

### 2.3.2.1.3 Proprietà ottiche

#### 2.3.2.1.3.1 Brillantezza o lucentezza superficiale [74,75]

La brillantezza, definita come “lucentezza o levigatezza delle superfici” è una proprietà ottica peculiare dello smalto porcellanato. La lucentezza degli smalti è dovuta alla loro tensione superficiale che, in fase di vetrificazione, liscia la superficie, conferendole la tipica peculiarità.

In generale la brillantezza di uno smalto porcellanato è tanto più alta quanto maggiore è l'indice di rifrazione dello stesso. Componenti ossidi quali  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ , e  $\text{BaO}$  elevano l'indice di rifrazione dello smalto, accrescendo la sua brillantezza.

Esistono tuttavia anche smalti opachi e semiopachi: questi vengono generalmente preferiti per impieghi in edilizia, arredo urbano e arredamento d'interni. Due sono le cause principali che determinano l'opacizzazione degli smalti: la presenza degli opacizzanti a livello di frittata, e l'aggiunta degli stessi in fase di macinazione dello smalto. Nel primo caso l'opacizzazione dello smalto è dovuta alla precipitazione delle particelle di opacizzante ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ) dal fuso. Nel secondo caso è una conseguenza della bassa solubilità degli agenti opacizzanti ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , opacizzanti gassosi) nello smalto fuso, alla temperatura di cottura dello smalto.

#### 2.3.2.1.3.2 Resistenza e stabilità dei colori [74]

Lo smalto porcellanato può essere colorato in una vastissima gamma di colori lucidi, opachi e semiopachi che si mantengono stabili nel tempo, non sbiadiscono e mutano di tonalità.

### 2.3.2.1.4 Proprietà meccaniche [74,75]

#### 2.3.2.1.4.1 Durezza – Resistenza all'abrasione

La durezza delle superfici smaltate è analoga a quella del vetro. I prodotti smaltati infatti, presentano una superficie vetrosa molto dura con elevata resistenza agli urti, ai graffi, all'abrasione, e all'usura. Secondo una classificazione molto empirica, ma largamente usata, quella basata sulla scala Mohs, gli smalti hanno una durezza compresa tra i gradi 5 (apatite) e 7 (quarzo).

La resistenza all'abrasione è strettamente correlata alla durezza superficiale, tanto da poter essere considerata come una misurazione indiretta e “dinamica” di quest'ultima.

La resistenza degli smalti all'abrasione, unitamente all'igienicità e alla resistenza alla temperatura, costituisce una delle caratteristiche funzionali più qualificanti di esso, in due importanti settori industriali: l'elettrodomestico e l'igienico-sanitario.

Si è studiato l'effetto di alcuni ossidi su questa proprietà dello smalto. Componenti quali  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  riducono la resistenza all'abrasione dello smalto. Contrariamente opacizzanti quali  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NaSbO}_3$ , sortiscono effetti migliorativi sulla resistenza. Analogo è l'influenza esercitata dal  $\text{B}_2\text{O}_3$  se presente in contenuti % non maggiori del 15%.

#### 2.3.2.1.4.2 Resistenza all'impatto

Più sono i fattori che influenzano la resistenza all'impatto di uno smalto porcellanato, tra cui lo stato di deformazione interno esistente a livello di rivestimento, e le proprietà meccaniche dello smalto. Maggiore è il grado di deformazione interno, minore è la resistenza all'impatto dello smalto. Più alti sono i valori di elasticità, durezza, resistenza a compressione ed a flessione dello smalto, maggiore risulta la resistenza all'impatto. Discusso è l'effetto dello spessore di smalto sulla resistenza all'impatto. Alcuni sostengono che al crescere dello spessore la resistenza all'impatto decresce, altri invece affermano che aumenta. Decisamente influente è il ruolo sortito dal differente coefficiente di espansione termica di metallo e smalto.

#### 2.3.2.2 Proprietà chimiche

##### 2.3.2.2.1 Resistenza agli agenti chimici [27, 71, 74, 75]

Nei confronti degli agenti chimici esiste una notevole differenza di comportamento da smalto a smalto. Si va dagli smalti per il rivestimento di reattori chimici e apparecchiature industriali, che hanno una resistenza agli acidi ed agli alcali simile a quella dei migliori vetri di laboratorio, a smalti che non essendo destinati a venire a contatto con sostanze aggressive, possono venire attaccati anche da agenti chimici relativamente deboli.

E' la formulazione chimica dello smalto che rende propriamente questo più o meno resistente all'attacco chimico. Si possono individuare allo scopo due grandi famiglie di smalti porcellanati: gli smalti a base di silice, e quelli poveri in silice.

Nei primi l'elemento prevalente è l'ossigeno, che si lega con gli altri elementi in forma ionica, stabilendo un legame o un non-legame, in relazione al tipo di elemento con cui interagisce. Si individuano gli elementi reticolo-formatori (Si,B,P,Al) che realizzano dei

“ponti di ossigeno” tra le diverse strutture reticolari. E quelli reticolo-modificatori (metalli alcalino e alcalino terrosi) che al contrario introducono una discontinuità a livello reticolare, perchè assieme all’ossigeno restano in forma dissociata. E’ l’esistenza di questi ioni ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) che riduce la resistenza chimica dello smalto, in quanto capaci di solubilizzare nel mezzo corrosivo.

Gli smalti poveri in silice sono quelli al boro-fosfato con alti contenuti di  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , e la cui struttura reticolare si compone di un network P-B-Al-Si. In questi reticoli i metalli alcalino e alcalino terrosi occupano le posizioni interstiziali nel network P-O-B-O-Al, trattenuti dalla forza elettrostatica, senza costituire alcun legame con l’ossigeno. E’ la loro stabilità in tali posizioni a misurare la resistenza del particolare smalto all’attacco chimico.

Se si analizza la resistenza dello smalto all’acqua, si possono individuare livelli crescenti di resistenza in relazione alla presenza di alcuni particolari ossidi bivalenti, quali  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ; e di alcuni ossidi trivalenti e tetravalenti quali,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ . In particolare negli smalti ad alto contenuto di  $\text{SiO}_2$  (75%-80%), si hanno effetti migliorativi sulla resistenza chimica all’acqua, con la parziale sostituzione della silice con l’ossido borico  $\text{B}_2\text{O}_3$ . In quelli a basso contenuto di  $\text{SiO}_2$ , giova alla resistenza la sostituzione degli alcali con l’ossido borico  $\text{B}_2\text{O}_3$ , conservando i livelli di quest’ultimo minori del 10-12%. Differente è l’effetto esercitato dal fluoro nelle due famiglie di smalto individuate, nei confronti della resistenza all’acqua. Nei primi ha un effetto peggiorativo quando il fluoro sostituisce l’ossigeno nel reticolo tetraedrico  $\text{SiO}_4$ . Diversamente aumenta la resistenza chimica all’acqua quando forma dei composti con gli elementi alcalino, alcalino terrosi, che contribuiscono alla opacizzazione dello smalto. In quelli a basso contenuto di silice, e costituiti principalmente dall’ossido borico  $\text{B}_2\text{O}_3$ , e dall’allumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cresce la resistenza chimica all’acqua. Anche le aggiunte di argille, ossido di titanio, zirconia, aumentano in generale la resistenza chimica dello smalto all’acqua, mentre la riducono le aggiunte di elettroliti.

Nei confronti della resistenza alle soluzioni acide, costituisce un fattore determinante il contenuto di silice. In particolare uno smalto con un contenuto di silice minore del 55%, non resiste agli acidi forti. Si può stabilire nella varietà delle specie osside, un ordinamento di queste secondo effetti indotti di intensità crescente sulla resistenza dello smalto alle soluzioni acide:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Per quanto riguarda l'effetto di altri componenti ossidi, si ha che piccole quantità di  $B_2O_3$  non hanno un'influenza significativa sulla resistenza agli acidi, al contrario contenuti % del 7%-8% la riducono sensibilmente. Migliorativi sono gli effetti sortiti dalla presenza di piccole quantità di  $Al_2O_3$  (3%-4%), e di  $TiO_2$  (3%-5%). Positivo è anche l'effetto sortito dall'aggiunta del fluoro in quantità del 8%-10%. Peggiorativo è quello indotto dall'aggiunta delle argille.

In relazione alla resistenza agli alcali caustici, positiva è l'influenza esercitata dal  $ZrO$ ,  $CaO$ , e dalla sostituzione parziale del  $Na_2O$  con il  $LiO_2$ , negativa quella del  $B_2O_3$ .

La resistenza degli smalti ai carbonati alcalini è accresciuta da componenti quali,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$ , oltre che con la sostituzione parziale del  $Na_2O$  con il  $K_2O$ , e il  $B_2O_3$ .

#### 2.3.2.2.2. Resistenza agli agenti atmosferici [74,75]

La pioggia, le sostanze inquinanti contenute nell'atmosfera (ossidi di zolfo e azoto), la salinità delle zone marine, la luce solare (con i raggi ultravioletti), e gli sbalzi di temperatura non danneggiano minimamente la superficie smaltata e non modificano il colore o la brillantezza superficiale. Questo è stato dimostrato e ampiamente documentato da una serie di prove che prevedevano l'esposizione per 30 anni dei pannelli smaltati agli agenti atmosferici. Sono proprio queste le caratteristiche che hanno aperto all'acciaio porcellanato sempre nuovi campi d'impiego nel settore dell'edilizia e dell'arredo urbano

## 2.4 Metodi produttivi

### 2.4.1 Produzione delle fritte – Composizione degli smalti [74,75]

Il costituente base dello smalto porcellanato è la fritta dello smalto, una miscela di numerose materie prime di origine minerale o artificiale, costituita prevalentemente da ossidi, sali semplici (carbonati, solfati, borati, fluoruri, ecc.) e sali complessi (alluminosilicati, fluorosilicati, borosilicati, ecc.). Fusa in appositi forni fusori (rotativi o a bacino) in corrispondenza di un intervallo di temperatura compreso tra 1200°C e 1400°C, si raffredda bruscamente o per versamento diretto in acqua, ottenendone grani friabili, o facendola passare attraverso due rulli di acciaio raffreddati idraulicamente, ricavandone una lastra vetrosa, che viene poi frantumata in scaglie. Per ottenere lo smalto porcellanato, la fritta viene addizionata in fase di macinazione con altre sostanze

tipo elettroliti, materiali argillosi e pigmenti dipendentemente dalla tecnologia di applicazione (spruzzatura ad umido, flow coating, spruzzatura a polvere elettrostatica, ecc.), dal substrato e dal colore che si vuole ottenere a fine ciclo. Una volta depositato sulla superficie da rivestire, lo smalto porcellanato viene consolidato termicamente ad una temperatura che dipende dalla composizione della frita e congiuntamente dal substrato<sup>1</sup> e per un tempo che è funzione dello spessore del rivestimento. Il risultato finale di questo processo è un rivestimento a prevalente fase vetrosa e che presenta un forte radicamento al substrato. In fig.1 si riportano le fasi principali del processo produttivo.

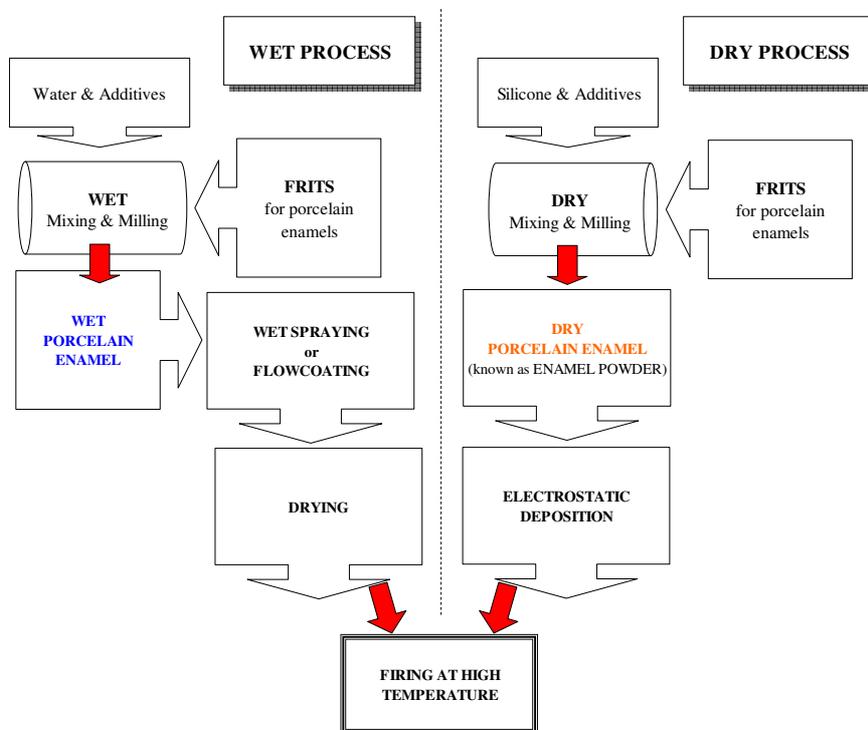


Fig.1 : Processo produttivo

Le miscele di materie prime sono formate da determinati ingredienti fondamentali, ai quali se ne aggiungono altri, in funzione dei requisiti che sono richiesti dal prodotto finito. Si parte da smalti semplici, che contengono al più tre o quattro sostanze elementari, per arrivare a quelli più complessi, che ne può comprendere fino a dodici o più.

In relazione alle funzioni che svolgono nello smalto o nella fase di smaltatura, tra le materie prime tutte inorganiche si individuano i principali gruppi seguenti:

<sup>1</sup> Indicativamente si hanno le seguenti temperature di consolidamento termico: 580° per smalti porcellanti applicati substrati in lega d'alluminio, 750° per substrati di ghisa ed 870° per substrati in acciaio.

## Capitolo 2: Smalto Porcellanato tra Storia e Attualità

- materie base del vetro: ossia quelle che costituiscono la matrice vetrosa dello smalto porcellanato, che possono essere ossidi acidi (silice, anidride borica), ossidi basici (ossido di sodio, di potassio, di litio, di calcio, di magnesio, di bario, di stronzio), prodotti anfoteri (feldspati, borace, silicati alcalini, composti ossidi dell'alluminio, ossido di zinco) e agenti ossidanti.
- agenti di aderenza (ossido di cobalto, di nichel, di molibdeno)
- opacizzanti (biossido di titanio, di zirconio, di stagno, di cerio, composti di antimonio) e coloranti (pigmenti inorganici).

A questi gruppi che, dopo la loro fusione danno origine alle fritte di smalto, ne segue un quarto, formato dalle materie ausiliarie che si aggiungono in fase di macinazione. In particolare si tratta di sostanze argillose, di sali fissatori, di opacizzanti, di pigmenti e, nel caso di macinazione ad umido, dell'acqua.

Tra le materie base del vetro si distinguono tre gruppi che comprendono gli ossidi acidi, gli ossidi basici, e gli ossidi acidi/basici detti altrimenti anfoteri. Nell'ambito degli ossidi acidi, il biossido di silicio, introdotto sotto forma di quarzo, sabbie quarzifere, sabbie feldspatiche, e feldspati, costituisce l'elemento principale delle composizioni vetrose. Questo perché è capace di vetrificare sotto l'azione di fondenti, quali  $PbO$ ,  $B_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ , entro un intervallo ampio di temperatura.

I rivestimenti ricchi in silice sono dotati di grande resistenza agli agenti chimici e di elevata durezza. D'altra parte al crescere del contenuto di silice, più alto è il punto di cottura dello smalto.

Dopo la silice, il boro è l'elemento più importante per la sua proprietà di vetrificare. Tuttavia non potrebbe essere utilizzato da solo, in quanto formerebbe vetri molto solubili. Si introduce sotto forma di acido borico, borace sodico, colemanite. Funge essenzialmente da fondente, in quanto grazie alla sua presenza la tensione superficiale dello smalto fuso a contatto del metallo si riduce, permettendo agli ossidi di ferro di sciogliersi nello smalto.

Gli ossidi basici (di sodio, di potassio, di litio, di calcio, di magnesio, e di stronzio) abbassano il punto di rammollimento dello smalto, danno brillantezza allo smalto, ne riducono l'elasticità, la possibilità di rottura, di scheggiatura e di piegatura, ne aumentano la capacità di dilatazione, la resistenza agli acidi e la tensione superficiale.

Resta il gruppo degli ossidi acido/basici (o anfoteri) che comprende i feldspati (feldspato potassico, feldspato sodico e feldspato calcio), il borace, i silicati alcalini, gli ossidi dell'alluminio. In particolare l'ossido di alluminio agisce sullo smalto

porcellanato, rafforzandolo, stabilizzandolo, abbassando il coefficiente di dilatazione, aumentandone la resistenza alla temperatura, agli agenti chimici e all'abrasione e favorendone l'opacizzazione. L'ossido di zinco rafforza lo smalto agli agenti chimici, agisce da ottimo fondente, abbassa il coefficiente di dilatazione, aumenta la resistenza alla trazione ed alla compressione, e favorisce l'azione degli opacizzanti.

Si introducono poi a livello di formulazione anche agenti ossidanti, che liberano ossigeno durante la fusione. Questi ossida tutte le impurezze organiche indesiderate, talvolta presenti almeno in tracce nelle materie prime. Si tratta in particolare di minerali naturali come il quarzo, il feldspato, e l'argilla.

Un altro ingrediente fondamentale è quello degli ossidi di aderenza, quali l'ossido di cobalto, di nichel, e di molibdeno. Come verrà chiarito in seguito, essi sono i principali fautori del raggiungimento di un buon grado di aderenza tra smalto e supporto.

Si considerano infine i preopacizzanti, gli opacizzanti e i pigmenti. I preopacizzanti (fluoruri o fluorosilicati) sono già presenti nella formula di fusione, e permettono di ottenere una certa bianchezza dello smalto già prima che vengano aggiunti al mulino i veri opacizzanti. Quest'ultimi (biossido di titanio, di zirconio, di stagno, di cerio e composti dell'antimonio) producono il colore bianco richiesto nella sua piena intensità. I pigmenti che si aggiungono durante la macinazione della fritta, conferiscono allo smalto il tono di colore richiesto.

#### 2.4.2 Macinazione [74]

E' nel grado di omogeneità la differenza sostanziale che esiste tra una fritta di smalto ed un vetro. I vetri infatti vengono prodotti in speciali forni a bacino, che consentono di ottenere un materiale perfettamente amorfo ed omogeneo, privo di residui di materie prime non dissolte e di bolle. Per le fritte questi aspetti non sono così fondamentali in quanto costituiscono un semilavorato, alla cui disomogeneità si cerca di sopperire attraverso la successiva fase della macinazione. La fritta, in scaglie o in graniglia essiccata, deve essere macinata, con eventuali aggiunte, in speciali mulini a sfere. La macinazione può avvenire allo stato "secco", cioè in assenza di acqua, o allo stato "liquido", cioè allo stato di sospensione acquosa ("torbida di smalto"). Raggiunto il grado di finezza desiderato, lo smalto viene scaricato dal mulino e, dopo i necessari controlli, è pronto per essere applicato.

Nella macinazione a secco la carica del mulino è costituita dalla fritta, a cui si aggiungono in casi particolari prodotti specifici quali: opacizzanti, aggiunte particolari per smalti elettrostatici a polvere (ad es. olio siliconico).

Nella macinazione a liquido la carica del mulino consta oltre che di coloranti e opacizzanti e quant'altro richiesto per ottenere l'effetto estetico desiderato, anche di quantità prestabilite di argilla e di sali fissatori (elettroliti quali sodio nitrito, potassio carbonato, sodio alluminato). L'aggiunta di questi alla fritta dello smalto è funzionale a conservarla in sospensione per tutto il tempo necessario all'applicazione. Al termine della macinazione la torbida viene controllata, eventualmente aggiustata ed infine avviata alla smalteria.

Di recente generazione sono i rivestimenti porcellanati a funzionalità antimicrobica, ottenuti modificando le composizioni delle fritte mediante opportuni elementi modificatori del reticolo vetroso, che hanno permesso di accogliere nella fase di preparazione dello smalto alcuni elementi che svolgono la funzione antimicrobica (agenti termo e fotocatalitici).

#### 2.4.3 Pretrattamento del materiale di supporto [28,74,75]

Più sono i supporti smaltabili su scala industriale. Tra questi particolarmente diffusa è la smaltatura dei materiali ferrosi per due ragioni principali. In primis i manufatti d'acciaio se non adeguatamente protetti, sono particolarmente soggetti a rapida ossidazione e deterioramento. D'altra parte l'applicazione dello smalto conferisce a questi materiali qualità prestazionali superiori a quelle di partenza.

Più sono i requisiti che deve possedere un metallo perché sia smaltabile. Decisamente influenti sono le sue caratteristiche chimiche e fisiche di superficie, che rendono quest'ultima funzionale a "ricevere" e mantenere nel tempo il rivestimento porcellanato. Particolarmente un acciaio smaltabile deve presentare un buon aspetto superficiale, deve garantire una buona aderenza con lo strato di smalto, la non insorgenza di colpi d'unghia e di altri difetti tipici. In materia la norma EN 10209 costituisce un utile riferimento per dettagli sulla composizione chimica e fisica degli acciai adatti alla smaltatura. In particolare si possono individuare tre famiglie principali di acciai con attitudine alla smaltatura:

- acciaio al carbonio
- acciaio decarburato
- acciaio Interstitial Free

Non si dimentichi poi che data la grande varietà di impieghi, gli acciai da smaltatura devono rispondere a ben definite caratteristiche di stampabilità. Eventuali rischi di strappi o “criccature”, anche solo superficiali possono essere evitati con l’impiego dell’acciaio adatto.

Tuttavia tutti i metalli devono essere preparati alla smaltatura. Questa operazione tecnicamente denominata “pretrattamento”, è fondamentale per ottenere una buona aderenza tra metallo e smalto e disporre di una superficie priva di difetti.

In questa sede si affronta la problematica relativa al pretrattamento di lamiere in acciaio decarburato ( $C < 0.004\%$ ) per la smaltatura porcellanata. Differenti sono le finalità del pretrattamento della lamiera nella smaltatura convenzionale e in quella diretta. Nella prima si vuole semplicemente rendere la superficie d’acciaio pulita e il più possibile omogenea. Nella seconda a questo compito si aggiunge quello di riportare sulla superficie d’acciaio uno strato destinato a creare un legame adesivo tra la lamiera e gli smalti privi di ossidi di aderenza.

Si presenta a seguire un ciclo di pretrattamento completo della lamiera, nelle sue differenti fasi di sviluppo:

- sezione di sgrassaggio, con soluzione acquose di detergenti alcalini per eliminare oli e grassi eventualmente presenti
- sezione di decapaggio acido, in cui viene asportata la parte ossidata e la superficie viene preparata per il successivo trattamento di nichelatura
- sezione di trattamento, con soluzione acida di solfato di nichel; in questa fase si realizza uno scambio ionico con deposizione di un film di nichel metallico sulla superficie dell’acciaio
- sezione di neutralizzazione, per impedire la rapida ossidazione del metallo
- sezione di asciugamento dei pezzi, normalmente ad aria calda.

Relativamente alla sezione di sgrassaggio, si evidenzia come la perfetta pulizia della superficie sia possibile solo se, gli sgrassanti impiegati sono specificatamente studiati per i grassi da stampaggio. I detergenti industriali più moderni comunemente impiegati sono essenzialmente a base di silicati, fosfati e carbonati di sodio, soda caustica ed una frazione più o meno alta di sostanze tensioattive. Inoltre si deve tenere in conto che un elevato tenore di calcio (acqua molto dura) o di ioni ferro, porta alla formazione di saponi di calcio o di ferro, insolubili in acqua, che si saldano ai pezzi e possono causare inconvenienti. E’ chiaro come un lavaggio mal eseguito, può di fatto compromettere il risultato dell’intero procedimento. Residui grassi emulsionanti, sgrassanti e in principale

modo tensioattivi, se trascinati nel decapaggio, causano nella smaltatura diretta in bianco gravi inconvenienti. Tra questi la formazione di macchie sui pezzi, che manifestandosi poi sulla superficie smaltata possono inibire il decapaggio, causando una conseguente minore asportazione di ferro, e quindi scarsa aderenza.

Nella stazione di decapaggio il prodotto più adatto come decapante, adatto per la totalità dei procedimenti, è l'acido solforico al 6-9% nel campo di temperature comprese da 65°C a 75°C. Diversificati sono i compiti a cui un decapaggio assolve in rapporto ad una smaltatura convenzionale o diretta in bianco. Nel primo caso assolve solo la funzione di ulteriore pulitura, tanto più importante quanto peggiore è lo stato della superficie della lamiera impiegata. Al contrario nella smaltatura diretta costituisce la base del processo. In particolare nel ciclo di decapaggio ante smaltatura diretta, è necessario asportare dalla lamiera una determinata quantità di ferro. In conseguenza si forma uno strato superficiale residuo, denominato "Bast", che viene stabilizzato dalla successiva fase di nichelatura. Questo rappresenta uno strato di adesione che svolge le funzioni dello smalto di fondo.

Come già accennato più volte, nella smaltatura diretta in bianco si succede al decapaggio la nichelatura. Tra i sistemi di trattamento di tal tipo si considerano i seguenti:

- nichelatura per spostamento
- nichelatura per riduzione
- trattamento "Flexosmalt"

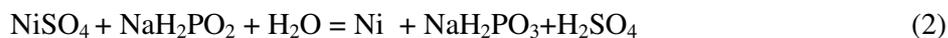
Nella nichelatura per spostamento si sfrutta la differenza di potenziale tra ferro e nichel (potenziale normale Fe/Fe<sup>++</sup> a 20°C 0,44V, potenziale normale Ni/Ni<sup>++</sup> a 20°C 0,23V, per depositare il nichel nobile sul ferro non nobile, attivato nel decapaggio. In particolare in una soluzione acida di solfato di nichel, a 70°C, avviene su lamiera decapata la reazione:



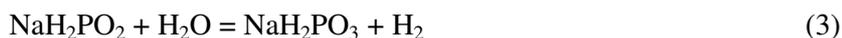
Il FeSO<sub>4</sub> formatosi va dapprima in soluzione. Con l'aumento conseguente delle concentrazioni di Fe e la parziale ossidazione del Fe<sup>++</sup> a Fe<sup>+++</sup> si separa poi Fe(OH)SO<sub>4</sub>, che viene filtrato.

In genere per una buona smaltatura diretta della lamiera, basta un'applicazione di nichel di circa 1g di Ni/m<sup>2</sup>. Tuttavia le stesse quantità di nichel si rendono necessarie se si adotta il metodo per riduzione. Con la riduzione chimica mediante ipofosfito di sodio, il

nicel metallico precipita sulla superficie della lamiera, da una soluzione tampone dei suoi sali. In particolare, si attua il seguente meccanismo di reazione:



Contemporaneamente però un'ulteriore molecola di ipofosfito si ossida a fosfito, con sviluppo di idrogeno:



Si introduce dunque un aggravio del processo, costituendo l'ipofosfito un prodotto costoso.

Il bagno di nichel "Flexosmalt" contenente fosfato, permette di realizzare sulle lamiere decapate strati un po' più spessi, che danno maggiore protezione con le reazioni di disturbo. Si raggiungono depositi di nichel di circa 1,5-2 g di Ni/m<sup>2</sup> di superficie. Questo pretrattamento è più consono per un acciaio smaltabile con un tenore in carbonio più alto.

E' doveroso ribadire che vale la regola generale per cui una corretta applicazione di nichel produce una buona aderenza dello smalto, solo quando nel decapaggio si è ottenuta la necessaria asportazione di ferro.

Al bagno di nichel seguono quelli di neutralizzazione e di passivazione. Si lavora solitamente con soluzioni allo 0,3% di soda e borace in proporzioni 3:1, assieme all'accortezza di allestire i bagni con acqua totalmente desalificata o perlomeno addolcita, per evitare la formazione di residui indesiderati sulla lamiera.

Si passa poi per la stazione di asciugamento dei pezzi.

## 2.5 Applicazione, essiccazione e cottura

### 2.5.1 Tecniche e modalità di applicazione [74,75]

Le tecniche di applicazione dello smalto porcellanato sono molteplici e oggi grazie alle nuove tecnologie, smaltare un manufatto è più facile che in passato.

Una prima suddivisione sostanziale che si compie per quanto concerne l'applicazione dello smalto porcellanato, è in relazione allo stato fisico del prodotto applicato. Quando lo smalto porcellanato è utilizzato in stato di sospensione in un liquido (torbida), si parla di applicazione ad umido. Se invece esso è stato macinato senza aggiunta di liquido di sospensione, si ha la smaltatura a polvere.

Alla fase applicativa per il solo smalto a umido, segue l'operazione di essiccazione; per entrambi infine avviene la cottura in forno per la vetrificazione dello smalto.

Un'altra importante differenza tra i tipi di smaltatura è quella basata sul numero degli strati di smalto applicato, cui seguono un'eventuale essiccazione e una oppure due cotture. Nuovi cicli di smaltatura, soprattutto per quanto riguarda i supporti d'acciaio, si sono aggiunti al tradizionale sistema di 2 Applicazioni + 2 Cotture (2A/2C). Tra questi la smaltatura multistrato detta 2A/1C, ove le due applicazioni si susseguono, senza nessuna cottura intermedia. Esistono tre modalità per l'applicazione 2A/1C: umido su umido, polvere su biscotto, e polvere su polvere. Contrariamente la smaltatura con smalti di fondo non seguiti da applicazione di smalti di copertura è una smaltatura diretta. Più difficoltosa e complessa risulta la smaltatura diretta con smalti di copertura, che richiede l'impiego di lamiere di acciaio decarburato, opportunamente nichelate prima della smaltatura.

#### 2.5.2 Applicazione ad umido

Nell'applicazione ad umido, gli smalti vengono utilizzati sotto forma di torbida, cioè di sospensione acquosa, formata da fritte di smalto, materiali argillosi, elettroliti (sali fissatori), aggiunte speciali, eventuali pigmenti coloranti e acqua. Di rilievo è il controllo dei parametri reologici della torbida, quali finezza di macinazione e consistenza, perché da questi dipende anche una buona smaltatura.

Diverse sono le modalità di processo secondo cui l'applicazione ad umido può effettuarsi:

- per immersione
- flow coating
- a spruzzo (manuale o automatica)
- deposizione elettrostatica a umido
- applicazione per elettroforesi

L'applicazione a immersione è il sistema da più tempo usato in smalteria. Comunemente si utilizza per l'applicazione degli smalti di fondo, quando si devono rivestire entrambe le facce di un manufatto, e specie quando l'aspetto estetico del prodotto finito non è di primaria importanza.

Nell'applicazione ad immersione si immerge il manufatto in una vasca contenente torbida di smalto porcellanato, e lo si estrae poi con una certa velocità ed angolazione, lasciando poi scolare liberamente la torbida in eccesso. Nel corso degli anni l'applicazione si è evoluta da manuale ad automatica.

Nasce per l'esigenza di poter smaltare manufatti di grandi dimensioni e/o difficilmente maneggevoli, il sistema di smaltatura per flow-coating. Si tratta di una tecnica di rivestimento in cui la torbida di smalto viene versata sulla superficie da rivestire, mediante impianti funzionanti a pressione o per caduta. Poi la torbida in eccesso viene fatta scolare con l'aiuto di macchine che ruotano e muovono il manufatto a determinate angolazioni.

Di differente concezione è il sistema di applicazione a spruzzo tradizionale. Per l'applicazione a spruzzo la torbida viene polverizzata in minutissime goccioline e proiettata sul manufatto da rivestire con l'aiuto di un getto d'aria compressa. Allo scopo si utilizzano gli aerografi, pistole ad aria compressa, provviste di due valvole, delegate a farne uscire l'aria e la torbida.

Nell'applicazione elettrostatica a spruzzo, si conferisce alle particelle solide di smalto contenute nella torbida una carica elettrica, per poter essere attratte e aderire al supporto metallico caricato di segno contrario. In pratica si fa passare la torbida attraverso un campo elettrico di elevata intensità, in modo tale che le particelle di torbida caricate fino a 100kV con una corrente continua di polarità negativa, sono attratte dal manufatto, che invece viene messo a terra. Da fattori quali la quantità d'acqua e il tipo di sali contenuti nella torbida di smalto, dipende la carica assunta dalle particelle. Man mano che le particelle si depositano sul manufatto, su questo si scaricano isolando la parte coperta. Pertanto le successive che arrivano in seguito, sono attratte dalle zone ancora scoperte. Ciò contribuisce a rivestire abbastanza uniformemente i manufatti di smalto, con la minima perdita di smalto.

Su principi analoghi si basa la smaltatura per elettroforesi. In seno alla sospensione acquosa si applica mediante due elettrodi una corrente continua. In questo modo le particelle di fritta o altre sostanze solide aggiunte in fase di macinazione, si muovono lungo le linee di campo verso l'oggetto da smaltare che è dotato di carica positiva (anodo). Al contrario l'acqua della torbida si sposta in senso inverso, cioè dall'anodo al catodo, sicchè mediante appositi catodi risulta possibile catturare l'acqua in quantità proporzionali alla frazione solida depositata, conservando costante la viscosità della sospensione. Come nel caso precedente esiste un effetto autolivellante, tale per cui all'aumentare dello strato di smalto, cresce la resistenza elettrica del materiale su cui questo si deposita progressivamente. Le linee di campo si spostano gradualmente verso zone non ricoperte o con spessori minori. Tuttavia è importante non trascurare alcuni effetti indesiderati prodotti dalla corrente continua, quali il riscaldamento e l'elettrolisi.

Nel primo caso si conserva la temperatura della torbida alla temperatura ambiente. Nel secondo caso si sfavoriscono le reazioni elettrolitiche, praticando opportune correzioni a livello di frittura dello smalto. Le reazioni elettrolitiche infatti, determinano la decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno, causando l'insorgere delle bolle nello smalto. Per evitarle è opportuno che la frittura sia poco solubile in acqua, eventualità che si verifica in assenza quasi totale di sali.

### 2.5.3 Applicazione a secco

Come tecnica di applicazione a secco, il sistema applicativo più diffuso ed elemento cardine dell'evoluzione tecnologica, è rappresentato dalla smaltatura elettrostatica a polvere. Il principio di funzionamento di questo processo applicativo è costituito ancora una volta dalle interazioni che avvengono tra le particelle cariche elettrostaticamente. Essendo lo smalto di per sé poco elettrizzabile, è necessario che venga attivato attraverso un'operazione di incapsulamento, con particolari sostanze organiche, per poter assumere una carica elettrica e, quindi, essere attratto dal manufatto da rivestire. In particolare il meccanismo di deposito si può schematizzare nelle fasi seguenti:

- fase 1: l'elettrodo corona, collegato a un generatore di corrente continua sotto tensione negativa di 60-100kV, crea un campo elettrico, ionizzando i gas costituenti l'aria. In particolare, l'ossigeno ionizzato si lega alle particelle di smalto (o, meglio, agli additivi che le incapsulano) conferendo loro una carica negativa.
- fase 2 : il flusso d'aria che veicola la polvere proietta le particelle di smalto verso il manufatto da smaltare. Più sono i fattori che influenzano il deposito di smalto sul pezzo, tra cui l'azione dinamica del flusso d'aria, le linee di forza del campo elettrico che favoriscono il deposito dello smalto sulle punte ("effetto punta"), piuttosto che sulle cavità ("gabbia di Faraday"), e infine la forza di gravità che favorisce la caduta delle particelle più grossolane.
- fase 3 : la polvere, arrivata sul manufatto da smaltare, vi si deposita, perdendo la sua carica negativa, ceduta al metallo e quindi scaricata rapidamente a terra. Si arriva poi a un punto di equilibrio, in cui la particella di smalto che si deposita trova una particella di uguale carica, sia per segno che per intensità. Pertanto lo spessore del rivestimento non potrà più aumentare. Questo fenomeno, detto "retroionizzazione", tende a comparire più velocemente nelle zone in cui il

deposito è facilitato (ad esempio i bordi del manufatto), e conferisce alla superficie vetrificata dopo la cottura un tipico aspetto “bucciato”.

Particolarmente influente risulta la quantità d’acqua presente nell’ambiente di spruzzatura, in quanto modifica la resistività della polvere. In particolare favorisce la migrazione della carica verso il supporto metallico, attutisce l’effetto di repulsione, favorendo un rapido deposito di alto spessore, che ha scarsa aderenza. Infine da non trascurare è il controllo granulometrico della polvere all’origine. Infatti la capacità dello smalto porcellanato di assumere una carica elettrica, essendo legata al rivestimento delle particelle con uno stato molto sottile di additivi organici, è funzione della superficie specifica delle particelle. Pertanto le particelle più grossolane hanno una massa più elevata, ma una superficie specifica inferiore di quelle più piccole.

#### 2.5.4 Essiccazione e cottura

L’essiccazione dei manufatti da smaltare viene effettuata solo se gli smalti sono stati applicati in forma liquida. Nella smaltatura dell’acciaio, infatti, se i manufatti entrassero umidi nel forno di vetrificazione, la parte acqua contenuta nella torbida si decomporrebbe con sviluppo di  $H_2$ . Questo sarebbe un elemento indesiderato, perché penetrando nell’acciaio comporterebbe il noto difetto del “colpo d’unghia”[16,30,42]. Pertanto per questa ragione, e per le difficoltà operative di trasbordo dei pezzi ancora umidi dalla fase di applicazione alla successiva cottura, è previsto un sistema di essiccazione dopo la fase di applicazione di smalto umido, per trasformare la torbida in uno strato secco, chiamato biscotto. Ai fini di una buona essiccazione è necessario evitare tempi veloci e regimi di temperatura consistenti, che ostacolando l’evaporazione dell’acqua dalla zona più profonda del rivestimento, condurrebbero alla formazione di una dura crosta superficiale. Nella successiva fase di cottura poi, la ripresa del processo di evaporazione dell’acqua in maniera decisamente più violenta date le elevate temperature in gioco, causerebbe l’insorgere di difetti di ribollimento, o di distacco di placche di smalto. Per questi motivi nell’essiccazione per convezione si preferisce lavorare a temperature basse e tempi lunghi. D’altra parte il riscaldamento per irraggiamento supera il limite del precedente per convezione, in quanto i raggi infrarossi penetrano il biscotto fino al supporto e poi il calore risale verso la superficie. Tuttavia si tratta di una soluzione impiantistica decisamente più costosa.

Affinché lo smalto applicato come strato secco o essiccato possa aderire al supporto, è necessario un riscaldamento ad alta temperatura per un periodo di tempo opportuno.

Questo trattamento termico, operazione conclusiva di tutto il processo di smaltatura, prende il nome di cottura o vetrificazione. Quasi tutti i forni di vetrificazione dello smalto su lamiera sfruttano l'effetto radiante generato dalla combustione superando il limite dei forni tradizionali, che causa le alte temperature in gioco richiedevano un funzionamento praticamente continuo.

In particolare durante la cottura[53], sulla superficie del metallo si realizzano importanti fenomeni chimico-fisici, che determinano lo sviluppo della cosiddetta "aderenza" tra metallo e smalto. La temperatura e il tempo di cottura sono variabili in funzione del particolare substrato metallico utilizzato come supporto. La temperatura di cottura di un manufatto di acciaio smaltato è normalmente compresa tra 780°C e 850°C, con punte fino a 890°C per i boiler e fino a 750°C per smalti particolari. I tempi di cottura sono intorno ai 2-5 minuti per manufatti di lamiera sottile, ed ai 6-8 minuti per quelli di grosso spessore.

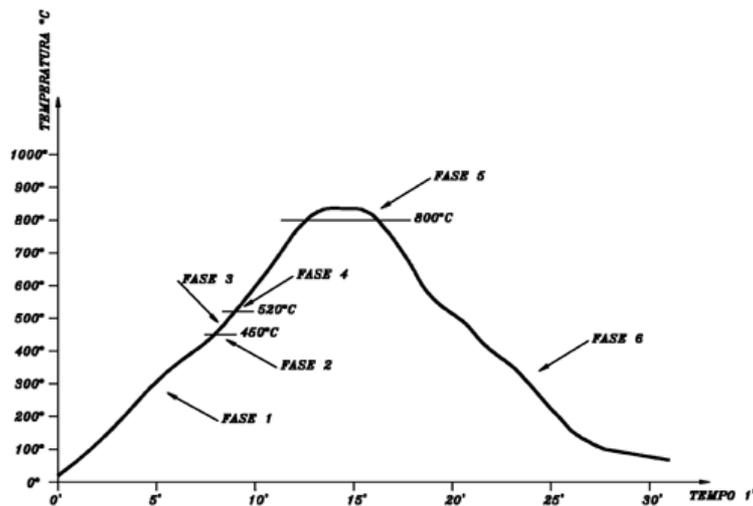
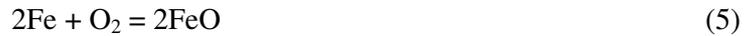


Fig.2: Curva di cottura di un manufatto di acciaio, smaltato

Dallo studio della curva di cottura tipica per la smaltatura di manufatti di acciaio, illustrata in fig.2, si individuano le fasi principali seguenti:

- fase 1 : durante il riscaldamento del pezzo da temperatura ambiente a circa 400°C lo smalto è ancora sotto forma di biscotto poroso e l'ossigeno dell'atmosfera entra in contatto con l'acciaio, ossidandolo. All'interfaccia acciaio/smalto si genera una miscela di ossidi di ferro sia in forma trivalente che bivalente ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), secondo le seguenti reazioni di massima:





Nel corso di questa fase, dallo smalto e dal supporto si sviluppano dei gas ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) generati da fenomeni di combustione o di evaporazione. La reazione del ferro con l'umidità atmosferica genera invece idrogeno che, in parte viene solubilizzato dall'acciaio, causando l'insorgere del "colpo d'unghia".

- fase 2 : a  $450^\circ\text{C}$  circa, si raggiunge la temperatura di rammollimento dello smalto che in pratica inizia a fondere.
- fase 3 : a  $520^\circ\text{C}$  circa, lo smalto è sufficientemente fuso e inizia a reagire con lo strato di ossido di ferro, per dar luogo allo strato composito acciaio-smalto
- fase 4: fra i  $520^\circ\text{C}$  e gli  $800^\circ\text{C}$  si completano le reazioni che legano indissolubilmente il supporto al rivestimento (aderenza dello smalto all'acciaio)

Dall'esame di più lavori riguardanti il meccanismo dell'aderenza, emergono due principali filoni teorici. Uno attribuisce l'aderenza al fatto che il metallo viene ad essere saldamente unito allo smalto, tramite un sistema di punti di ancoraggio meccanico, che si possono idealizzare in sporgenze metalliche, inserite con incastri del tipo a coda di rondine in seno allo smalto. Si tratta della teoria meccanica dell'aderenza[31,34,35,51,65]. Esiste tuttavia tutta una scuola di pensiero che fa dipendere l'aderenza dalla formazione di un vero e proprio legame chimico tra smalto e supporto metallico. E' la ben nota teoria chimica dell'aderenza[31,37,40,52].

In sostanza si può asserire che è nella compresenza di taluni processi chimico-fisici lo sviluppo dell'aderenza tra smalto e supporto.

La gran parte delle teorie meccaniche sull'aderenza postulano la necessità di un'interfase rugosa smalto-metallo. Tuttavia presentano delle diversità tra loro circa il meccanismo secondo il quale detta rugosità viene prodotta. La teoria dendritica attribuisce l'aderenza alla precipitazione di una fase metallica in seno al vetro. Tale fase, costituita da dendriti di ferro, cobalto e nichel, determinerebbe l'ancoraggio dello smalto al ferro.

L'altra principale teoria intesa a sostenere l'aderenza meccanica è quella, che attribuisce ad un processo di corrosione galvanica la formazione della rugosità, responsabile dell'aderenza. Secondo questa ipotesi formulata per la prima volta dal Dietzel, durante

la cottura dello smalto contenente ossidi di cobalto e di nichel, si ha ad opera del ferro metallico del supporto la riduzione di questi ossidi a cobalto e nichel metallici. Questi a contatto con il ferro formano micropile cortocircuitate, ove il ferro si comporta da anodo. Pertanto risulta che il ferro viene continuamente ossidato, e passa in soluzione nello smalto delle zone anodiche, quelle cioè sulle quali non si è avuta la deposizione di cobalto e nichel. La superficie diventa rugosa e presenta in tal modo quei punti di ancoraggio, sui quali si basa la teoria meccanica dell'aderenza. Tuttavia la rugosità superficiale non costituisce un presupposto indispensabile per l'aderenza. Infatti, spesso superfici molto rugose e conseguentemente provviste di numerosi punti di ancoraggio, presentano scarsa aderenza. Di fatti la presenza di un'interfaccia rugosa non assicura l'aderenza, se si è in condizioni abbastanza lontane da quelle che costituiscono i presupposti essenziali per l'ottenimento di una aderenza chimica. Uno dei requisiti fondamentali per l'aderenza chimica è quello della saturazione all'interfase smalto-metallo con l'ossido del metallo. Per una bagnabilità del substrato metallico ad opera dello smalto alle temperature comprese tra 600°C e 800°C, è necessario che lo smalto all'interfase con il metallo abbia un tenore superiore al 30% di FeO. Secondo King e coll. alla base esiste il fenomeno della polarizzazione di ioni all'interfase smalto-metallo. Gli ioni metallici diffondono dal vetro nel metallo, acquistano elettroni e diventano metallici, mentre ioni metallici diffondono nel vetro e si ionizzano. In tal modo si instaura un equilibrio dinamico all'interfase vetro-metallo, che non può conservarsi se il vetro non è saturo dell'ossido del metallo. Infatti solo alla saturazione è plausibile ritenere occupati dagli ioni del metallo tutti i posti disponibili all'interno del vetro, per cui alcuni ioni metallici sono costretti a rimanere in certe posizioni all'interfase vetro-metallo. Quest'ultimi siti in posizioni intermedie tra la struttura del vetro e del metallo, partecipano di entrambi i tipi di legame caratteristici di queste due fasi, e possono in tal modo fornire il forte legame necessario allo sviluppo dell'aderenza. In particolare l'aderenza tra il ferro e lo strato transitorio avviene tramite il legame metallico, quella tra lo strato transitorio e lo strato di smalto è indotta dal legame ionico e covalente.

Ai fini dell'aderenza smalto-supporto metallico di notevole rilievo è il ruolo esercitato dagli ossidi di aderenza, quali l'ossido di Cobalto (CoO) e l'ossido di Nichel (NiO). Presenti nello smalto di fondo del tradizionale processo di smaltatura a due strati, sono i principali responsabili dell'aderenza, in quanto capaci di mantenere per il periodo di tempo necessario, il regime di equilibrio ovvero di saturazione in FeO all'interfase. Alla

stessa funzione assolve il deposito di nichel praticato in fase di nichelatura della lamiera decarburata, per la smaltatura diretta in bianco. In particolare gli ossidi di aderenza favoriscono la solubilizzazione dell'ossido di ferro, trasformando l'FeO e l'Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, che si scioglie più facilmente nello smalto. Allo scopo essi rendono disponibile all'interfase metallo-smalto l'ossigeno atmosferico, in quanto capaci in forma ionica (ioni di cobalto e di nichel) di cambiare facilmente il loro stato di valenza. D'altra parte essi danno un contributo fondamentale allo sviluppo della rugosità della superficie metallica in contatto con lo smalto.

## Bibliografia

- [1] O.R.Lazutkina et al, “*Service parameters of enamels for pipes*”, Glass and ceramics Vol.62 Nos. 7-8, 2005
- [2] Yu.D.Barinov et al, “*Investigating the properties of ground enamels and coatings for chemical apparatus*”, UDC 666.293, Dnepropetrovsk Institute of Chemical Technology, November, 1979
- [3] L.G.Khodskii et al, “*Anticorrosion properties of glass-enamel coatings in media containig hydrogen sulfide*”, UDC 691.629:666.11.01:620.193.4, Institute of General and Inorganic Chemistry, Belourssian Academy of Sciences, March, 1993
- [4] Yu. D. Kruchinin et al, “*Effect of iron oxides on the structure and properties of sodium borosilicate enamels*”, UDC 666.293, S.M. Kirov Ural Polytechnic Institute , September 1990
- [5] N.V. Ivanov et al, “*Influence of fluorine-containing milling additions on the properties of ground-free enamel coating*”, UDC 666.293, Smelyansk Machine-Building Factory , 14, december, 1987
- [6] T.D. Zhdanova et al, “*Correlation between characteristics of the melt in composite silicate enamel*”, UDC 666.293.5.01:532.1, NIIeml' khimmash. D.I. Mendeleev Institute of Chemical Technology, October, 1988
- [7] E.A. Yatsenko et al, “*Mathematical modeling of adhesion of enamel to steel*”, UDC 666.293:66.011.001.2, Glass and Ceramics Vol. 59 Nos. 9-10, 2002
- [8] A.V. Sarukhanishvili et al, “*Anticorrosion glass-enamel coatings*”, UDC 666.293.52, Georgian V.I. Lenin Polytechnical Institute, No. 8, pp. 6-7, August, 1987
- [9] V.M. Mizonov et al, “*Criteria of the chemical stability of glass-enamel coatings*”, UDC 666.293.5.018, Scientific-Research Institute of Enamelling and Chemical Machinery, No.2, pp. 13-14, February 1982
- [10] Yu. K. Kazanov et al, “*Modeling of technological properties of enamels slips*”, UDC 666.29.3, Novochoerkassk Polytechnic Institute, No.2, pp.24-25, February, 1993
- [11] A.S. Es' kov et al, “*Glass enamel and glass-ceramic coatings for chemical apparatus*”, UDC 66.023-761 66.293.55+666.1-911.62, Translated from Khimicheskoe i Neftyanoie Mashinostroenie, No.9, pp. 23-24, September 1983
- [12] A.I. Kileeva et al, “*Prevention of decarburization with an enamel coating*”, UDC 669.046.564:666.29, F.E. Dzerzhinskii Ural Car Building Factory, No.10, pp. 68-70, October, 1975
- [13] Amitava Majumdar et al, “*Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications*”, Bull. Mater. Sci., Vol 24, No.1 February 2001 pp 69-77
- [14] A.V. Nikitenko, “*Relation properties of enamel slips*”, UDC 666.29.022.7, Novochoerkassk Polytechnical Institute, No.3, p.27, March, 1992
- [15] I.V.Stefanyuk et al, “*Glass enamel coatings for steel pipes for hot-water supply systems*”, UDC 666.293.521.4:621.643:696.4.002.8, Glass and Ceramics Vol. 53 Nos.5-6, 1996

- [16] A.A. Romanenko et al, “*Effect of fishscale defect on the protective properties of enamel coatings*”, UDC 666.293:620.193, VNITI, No.12, pp.14-15, December, 1984
- [17] L.G. Protasova et al, “*Corrosion of steel under enamel coating*”, UDC 666.293, Glass and Ceramics Vol. 60. Nos. 7-8. 2003
- [18] G.I. Gorbunova et al, “*Improving the properties of enamel undercoats by the incorporation of certain additives into the slip*”, UDC 666.293.5, Best Structural-Engineering Institute. Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Belorussian SSR. No.9, pp.18-19, September, 1976
- [19] V.I. Strel’nikov et al, “*Properties of low-clay enamel slips*”, UDC 666.293.5, Dnepropetrovsk Institute of Chemical Technology. Zaporozhe Hardware Factory, No.12, pp. 11-12, December, 1983
- [20] N.T. Shardakov et al, “*A Geometrical Model of a Glass-Enamel Coating. Part 1. Calculation of the Open Surface Fraction of Enameled Metal*”, Protection of Metals, Vol. 40. No.6. 2004, Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences
- [21] A.P. Zubekhin et al, “*Influence of technological factors on the chemical resistance of enamel coatings*”, UDC 666.293.522.018.8, Novocherkass Polytechnical Institute, No.12, pp.12-13, December, 1989
- [22] T.A. Chemleva et al, “*Use of the mathematical experiment planning method in the synthesis of a glass enamel coating*”, New materials and corrosion control, UDC 666.293.55:66.02, No.10, pp.35-36, October, 1984
- [23] G.I. Gorbunova et al, “*Improving the properties of enamel undercoats by the incorporation of certain additives into the slip*”, UDC 666.293.5, Brest Structural-Engineering Institute, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Belorussian SSR, September, 1976
- [24] Enrica Degani “*Smalto: le sfide da vincere*”, Smalto porcellanato Tecnologia e Mercati – anno 2006 n.1
- [25] Dr. Gunter Schafer, “*La resistenza di smalti e vetri tecnici in presenza di agenti molto corrosivi*”, relazione tenuta in occasione del Convegno organizzato dal dev.
- [26] F. Genitoni, “*Il Momento d’oro dei tubi smaltati*”, Smalto porcellanato Tecnologia e Mercati – anno 2006 n.1
- [27] Andrew I. Andrews, Ph.D. “*Porcelain enamels: The Preparation, Application, and Properties of Enamels*”, vol. 1-2, The Garrard Press, 1985
- [28] Bayer emails, “*Il pretrattamento della lamiera d’acciaio*” (Informazione Tecnica) Nr.6
- [29] L. Rossetti et al, “*Caratterizzazione a flessione e a trazione di rivestimenti ceramico-vetrosi applicati a substrati metallici*”, Associazione Italiana per l’Analisi delle Sollecitazioni (AIAS) XXXVI Convegno Nazionale, 4-8 Settembre 2007 Università degli Studi di Napoli Federico II – Seconda Università degli Studi di Napoli
- [30] R.W. Nuske et al “*Resistenza al colpo d’unghia degli acciai da smaltatura*”, “Smalto e smaltatura: tecnologia e mercati” Anno XXXIII n.1 1992
- [31] Massimiliano Cevales, “*Ricerche sulla smaltatura diretta*”, C.I.S.P. anno 1967
- [32] M. Ghodsi et al, “*Studio dei fenomeni all’interfaccia acciaio inossidabile smalto porcellanato*” C.I.S.P. n.3, 1982

- [33] M.Kamada et al, “*Influenza degli oligoelementi nell'acciaio sull'aderenza degli smalti porcellanati*”, C.I.S.P. n°1,1985
- [34] M.Kamada et al “*Aderenza dello smalto all'acciaio inossidabile*”, 14° Congresso internazionale dello smalto Barcellona, Maggio, 1986
- [35] M.F.A Hoens, “*Interazione fra pretrattamento e risultato del rivestimento*”, C.I.S.P., n.3 1981
- [36] W.Warnecke et al, “*Reazioni che intervengono all'interfaccia acciaio/smalto durante la smaltatura di acciai microlegati da profondissimo stampaggio*”, C.I.S.P. n°2,1982
- [37] Chiang Wezhong et al, “*Studio dello strato transitorio tra lo smalto ed il ferro*”, Convegno Stratford 1992
- [38] Angelo Sole, “*Caratterizzazione dello strato di aderenza tra acciaio IF e smalto*”, C.I.S.P. n°3 2003
- [39] C. Pierrot et al, “*La smaltatura in bianco diretto*”, C.I.S.P., n.3, 2003
- [40] X.Yang et al, “*An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel-enamel interface*” Institute of materials research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK, Thin Solid Films 443 (2003) 33-45
- [41] Guoping Ling et al, “*The influence of nano- $Al_2O_3$  additive on the adhesion between enamel and steel substrate*”, Materials Science and Engineering A 379 (2004) 432-436
- [42] G. Fierro et al, “*Intrappolamento dell'idrogeno negli acciai da smaltatura*”, Nuovi criteri di valutazione”, 2.89 Smalto e smaltatura – tecnologia e mercati
- [43] L.G. Protasova et al, “*Influence of Enamel Composition and Calcination Conditions on the Corrosion of Steel under a Layer of Enamel Melt*”, Ural State Technical University, Yekaterinburg, Russia
- [44] M. Zhou et al, “*Corrosion resistance properties of enamels with high  $B_2O_3$ - $P_2O_5$  content to molten aluminum*” Materials Science and Engineering A346 (2003) 116-121, School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University
- [45] A.Conde et al, “*Corrosion of enamelled steel by domestic cleaning fluids*”, British Corrosion Journal 2000 Vol. 35 No.4 279
- [46] A.Conde et al, “*Monitoring of vitreous enamel degradation by electrochemical noise*”, Surface Coatings and Technology 150 (2002) 212-217 Dpto. De Corrosión y Protección, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas CENIM/CSIC
- [47] D.Xie et al, “*Effect of an Enamel Coating on the Oxidation and Hot Corrosion Behavior of an HVOF-Sprayed Co-Ni-Cr-Al-Y Coating*”, Oxidation of Metals, Vol.59, Nos.5/6, June 2003
- [48] L.G. Protasova et al, “*Corrosion of steel under enamel coating*”, UDC 666.293, Glass and Ceramics Vol. 60, Nos. 7-8, 2003
- [49] M.Zhou et al, “*Corrosion resistance of borophosphate enamels in molten zinc*”, School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Vol. 37, August 2002
- [50] Yuming Xiong et al, “*The oxidation behavior and mechanical performance of Ti60 alloy with enamel coating*”, Surface & Coating Technology 190 (2005) 195-199, State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, September 2004
- [51] D.G.Moore et all, “*The galvanic corrosion theory for adherence of porcelain-enamel ground coats to steel*”, National Advisory Committee For Aeronautics, Technical Note 2935, 1953

- [52] D.G.Moore et al, “*Role of nickel dip in enameling of sheet steel*”, National Advisory Committee For Aeronautics, Technical Note 3207, June 1954
- [53] A.G. Eubanks et al, “*Effect of oxygen content of furnace atmosphere on adherence of vitreous coatings to iron*”, National Advisory Committee For Aeronautics, Technical Note 3297, May 1955
- [54] “*Vitreous and porcelain enamels – Terms and definitions*”, UNI 8762
- [56] R.Ferrari, “*Corrosione dei metalli e sua eliminazione mediante smaltatura*”, C.I.S.P. n.3, 1981
- [57] T.Schraven et al, “*Corrosione delle facciate smaltate causata da agenti atmosferici*”, “Smalto e smaltatura: tecnologia e mercati” Anno XXXI, N°1, 1989
- [58] C.Boullanger et al, “*Adhesion Mechanisms of Enamel-Varnishes on Copper: Adhesion Promoter Versus Corrosion Inhibitor*”, Polymer Materials and Biomaterial Laboratory, UMR CNRS 5627, Université Lyon 1 et al, September 2002
- [59] H.H. Behrenbeck et al, “*Smalto vetroso e cristallino: un materiale che resiste alla corrosione e all’usura*”, C.I.S.P. n.4, 1982
- [60] A.Krajina et al, “*Composizione chimica e caratteristiche chimico-fisiche degli smalti diretti, resistenti agli agenti chimici*”, C.I.S.P. n.4, 1982
- [61] R.Ferrari, “*Corrosione dei metalli e sua eliminazione mediante smaltatura, seconda parte*”, C.I.S.P. n.4, 1981
- [62] P.Hellmold et al, “*Corrosione dello smalto per effetto degli acidi organici*”, XVI International Enamel Congress 1992 Stratford
- [63] J.C.S. Fernandes et al, “*Effect of carbonate and lithium ions on the corrosion performance of pure aluminium*”, Department of Chemical Engineering, Instituto Superior Técnico, 1096 Lisboa Codex, Portugal, Electrochimica Acta, Vol.37, No.14, pp. 2659-2661, March 1992
- [64] Fush – Sheng Shieu et al, “*Effect of surface pretreatments on the adherence of porcelain enamel to a type 316L stainless steel*”, Journal of materials Science 34 (1999) 5265-5272
- [65] Fush – Sheng Shieu et al, “*Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel*”, Ceramics International 25 (1999) 27-34
- [66] A.-H.I. Mourad et al, “*Evaluation of porcelain enamels of directional signs used in the UAE*”, Engineering Failure Analysis 12 (2005) 299 – 306
- [67] M.T.Kim et al, “*Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of vitreous enamel coatings on low carbon steel*”, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3281 – 3288
- [68] M.T.Kim et al, “*Failure analysis of enamel-coated carbon steel heating elements of gas-gas heater for flue gas desulfurization system*”, Engineering Failure Analysis xxx (2006) xxx-xxx
- [69] W.Kuhn, “*La smaltatura dei metalli leggeri*”, Smalto Porcellanato Tecnologia e Mercati – Anno XLIV n.1
- [70] “*Griglie di alluminio smaltate: una nuova applicazione*”, Smalto Porcellanato Tecnologia e Mercati – Anno XLIII n.2
- [71] K. Shaw, “*Technology of Enamels*”, McLaren and Sons LTD, London, 1965
- [72] L. Rossetti et al, “*Smalti porcellanati: una soluzione contro la corrosione*”, Trattamenti e Finiture, Anno 46°, n°4, Luglio 2006
- [73] X. Yang et al, “*Mass-Transport Processes at the Steel-Enamel Interface*” Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 37B, February 2006, 89
- [74] A. Ubertazzi, “*Smalto Porcellanato: La forma della materia*”, Hoepli, 2002

*Capitolo 2: Smalto Porcellanato tra Storia e Attualità*

[75] N. Tozzi, “*Smalti Ceramici*”, Gruppo editoriale Faenza editrice, 1992

[76] M. Bianchi, M. Bianco, P. Bonora et al, “Manuale di trattamenti e finiture”,  
Tecniche nuove, Milano.

## *Capitolo 3*

### *Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura*

#### 3.1 Introduzione

In questa sede si è condotto uno studio sistematico di natura sperimentale, che comprende le caratterizzazioni fisiche di base e quelle microstrutturali del rivestimento in smalto porcellanato. E' stata considerata un'ampia casistica di smalti porcellanati, forniti da più produttori di materie prime, utilizzando come supporto metallico la lamiera in acciaio decarburato (C 0.004%). Alcuni degli smalti utilizzati sono stati applicati ad umido mentre altri a secco, seguendo per ciascuna tipologia di applicazione e consolidamento termico le specifiche di processo dei cicli di smaltatura.

Pochi e frammentari sono i dati esistenti in letteratura. In più riferimenti viene eseguito il calcolo delle proprietà dello smalto mediante la regola additiva di natura empirica, che risale alla loro determinazione dalla conoscenza delle caratteristiche di composizione dello smalto. Tuttavia si tratta di un metodo d'indagine non propriamente adeguato, seppur approssimativo, in quanto pensato per vetri di composizione omogenea. Di fatti gli smalti sono molto lontani dall'essere tali, causa la presenza di particelle non reagite, di cristalli di opacizzanti, e di bolle. Pertanto, scopo del lavoro è stato primariamente quello di consolidare le conoscenze attuali, superando la precarietà dei metodi utilizzati in passato e fornendo allo sperimentatore un "data base" robusto e consistente.

In particolare i parametri fisici e di microstruttura del rivestimento porcellanato, oggetto della presente indagine sono stati i seguenti:

- densità
- microdurezza
- rugosità
- bollosità

I risultati forniti dalle prove sono stati tra di loro confrontati mediante mappe di relazione. Queste hanno costituito uno strumento utile ad interpretare eventuali relazioni dirette o inverse esistenti tra i parametri oggetto dell'indagine, al fine di individuare il composito porcellanato più in linea con le esigenze del cliente.

## 3.2 Densità

### 3.2.1 Stato dell'arte

Nell'opera di Andrew I. e di Shaw K. [], sunto dei principali lavori dei citati autori, è più volte utilizzato il metodo additivo per il calcolo delle proprietà dello smalto. Gli autori particolarmente pongono in risalto l'utilità del metodo ai fini del calcolo della densità dello smalto, in quanto questi risulta tra i vari parametri quello determinabile con maggiore accuratezza (1-3%), utilizzando il metodo citato. Riprendendo la teoria di Winkelmann e Schott [], gli autori hanno utilizzato la seguente formula di calcolo, la cui espressione analitica viene fornita di seguito:

$$\frac{100}{D} = \sum_i^n \frac{p_i}{v_i} \quad (1)$$

ove  $D$  [ $\text{kg/m}^3$ ] rappresenta la densità dello smalto,  $p_i$  il quantitativo % dell'ossido  $i$ -esimo,  $v_i$  il valore di densità dell'ossido  $i$ -esimo,  $n$  il numero dei componenti ossidi che fanno la fritta dello smalto.

Agli smalti ordinari sono stati attribuiti valori di densità compresi tra  $2500 \text{ kg/m}^3$  e  $2600 \text{ kg/m}^3$ . Tuttavia sussistono i limiti di un metodo che pensa la proprietà investigata come funzione lineare del contenuto % in peso degli ossidi componenti lo smalto. Questo approccio infatti non tenendo conto delle eventuali interazioni esistenti tra componente e componente, associa a ciascuno ossido un fattore ripreso da appositi manuali, che valuta l'effetto del particolare ossido sulla proprietà quando preso singolarmente.

### 3.2.2 Attività Sperimentale

Obiettivo principale del lavoro è stato il superamento dei limiti propri di un metodo prettamente empirico, qual'è quello additivo. Nella fattispecie si è pervenuti al calcolo della densità dello smalto, utilizzando due approcci distinti. Nel primo caso si risale alla densità dello smalto dal rilievo del peso, e dalla valutazione geometrica del volume. Nel

secondo si sostituisce a quest'ultima, la misura sperimentale. I risultati ottenuti sono stati posti a confronto, al fine di attestare la bontà dei metodi utilizzati.

Nei paragrafi a seguire si presenta la varietà di rivestimenti porcellanati oggetto dell'indagine, si descrivono i metodi seguiti nelle fasi in cui si sono articolati, e si forniscono i risultati ottenuti.

### 3.2.2.1 Materiali

La preparazione dei provini si è articolata nelle seguenti fasi di laboratorio:

- taglio della lamiera di acciaio decarburato (C 0.004%) di spessore pari a 0.8mm, secondo due geometrie differenti: 250mm x 20mm e 250mm x 40mm
- pretrattamento dei lamierini in conformità alle specifiche richieste per ciascun tipo di smalto
- smaltatura dei lamierini
- consolidamento termico in forno a tubi radianti ad una temperatura di 860°C, per un tempo di 6 minuti e 30 secondi in base allo standard della Smaltiflex.

Tutti i provini sono stati realizzati mediante una singola applicazione di smalto ed un solo ciclo di cottura (1A/1C).

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare nella tab.1 si riportano dette tipologie, con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3)

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà specifiche	Pre-trattamento della lamiera
SM001 <sup>1</sup>	3	Grigio	Liquido	ETC	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM002	1	Bianco	Liquido	Normale – A <sup>2</sup>	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM003	2	Bianco	Liquido	Normale – A	
SM005	2	Blu	Liquido	AA <sup>2</sup> – special	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM006	2	Blu	Liquido	AA	
SM007	2	Bianco	Polvere	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM008	1	Bianco	Polvere	Normale – A	
SM009	2	Nero	Polvere	ETC	Leggera pulitura meccanica
SM010	1	Nero	Polvere	ETC	

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà Specifiche	Pre-trattamento lamiera
SM011	3	Nero	Liquido	Normale-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM012	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel

Tab.1: Denominazione e tipologie degli smalti considerati

<sup>1</sup>La denominazione SM000 segue la classificazione interna della SMALTIFLEX, nella tabella

<sup>2</sup>Le lettere “A” indicano la classe di antiacidità

Oltre alle tipologie di smalto porcellanato di composizione standard, come quelle riportate in elenco, l’indagine condotta ha inoltre interessato smalti non convenzionali, quali quelli presentati nella tabella 2. Si tratta di smalti porcellanati, ove si è praticata a livello di frittura l’aggiunta di particelle nanometriche di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in quantitativi % prestabiliti. In particolare il quantitativo % in peso del presente componente ossido di granulometria nanometrica, è stato pensato a due livelli distinti: 0.15% e 0.30%. Più sono gli effetti indotti dovuti all’aggiunta dell’allumina, tra cui l’incremento di viscosità del fuso e della stabilità chimica e termica dello smalto. Ma in particolare la sua dispersione a livello nanometrico interviene sul meccanismo di crescita dei “dendriti di aderenza”, accrescendone la numerosità e riducendone la loro larghezza. Questo irrobustisce il meccanismo di aderenza smalto-acciaio, che conferisce tenacità all’interstrato di aderenza. Nella fattispecie si tratta delle seguenti tipologie di smalto porcellanato, riportate in tabella 2.

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà Specifiche	Pre-trattamento lamiera
SM012	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM012 (NS: 0.15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM012 (NS: 0.30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel

Tab. 2: Denominazione e tipologie degli smalti considerati

<sup>1</sup>La denominazione SM000 segue la classificazione interna della SMALTIFLEX, nella tabella.

<sup>2</sup>Le lettere “A” indicano la classe di antiacidità.

<sup>3</sup>La sigla “NS” identifica una tipologia di smalto di composizione non standard.

### 3.2.2.2 Metodi d’indagine

#### 3.2.2.2.1 Calcolo della densità dello smalto porcellanato: approccio teorico

Il primo tra i due metodi seguiti di determinazione della densità dello smalto porcellanato, si basa su un approccio fondamentalmente teorico, che perviene al calcolo del volume dello smalto dalla conoscenza delle caratteristiche geometriche del provino. Allo scopo sono stati rilevati gli spessori del rivestimento mediante micrometro Helmut-Fischer dotato di sonda induttiva. Nella fig 1 sono poste in evidenza le posizioni di rilievo degli spessori. Si precisa inoltre che si è adottata una distanza media pari a 10mm tra dette posizioni di rilevamento.

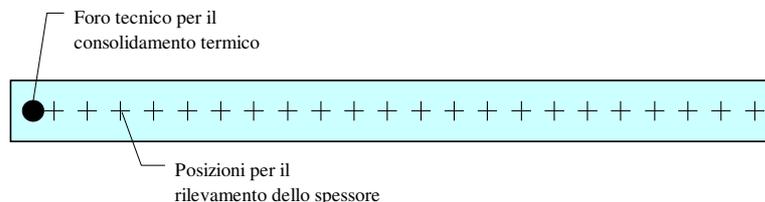


Fig.1 : Schema relativo alle posizioni in cui sono stati rilevati gli spessori

Eseguita la misura degli spessori, il percorso di calcolo si è articolato nelle seguenti fasi:

- misura del peso [g] dell'anima metallica; misura del peso [g] del provino rivestito;
- calcolo del peso [g] dello smalto secondo la relazione seguente:

$$P_{SMALTO} = P_{provino} - P_{anima} \quad (2)$$

- calcolo del volume dello smalto [m<sup>3</sup>]: si compie un calcolo additivo del volume del rivestimento, eseguendo una partizione fittizia del provino nel numero di divisioni indicato nella fig. 1, e si scrive la relazione seguente:

$$V_{SMALTO} = \sum_{j=1}^2 \left\{ \left[ \sum_{i=1}^n (l * b * \delta_i) \right] \right\} \quad (3)$$

ove  $l$  [mm] rappresenta la lunghezza della divisione pari a 10mm,  $b$ [mm] la larghezza del provino pari a 40mm o 20mm, e  $\delta_i$  [mm] lo spessore nel baricentro della divisione  $i$ -esima,  $n$  il numero delle divisioni del provino,  $j$  pari a 2 il numero dei lati del provino rivestito

- determinazione della densità [kg/m<sup>3</sup>] del rivestimento:

$$\rho = \frac{P_{SMALTO}}{V_{SMALTO}} \quad (4)$$

#### 3.2.2.2.2 Calcolo della densità dello smalto porcellanato: approccio sperimentale

Come nel caso precedente si è pervenuti ad una misura indiretta della densità del rivestimento, tuttavia basata su un approccio di natura prettamente sperimentale. Del tutto analogo al caso precedente è il rilevamento del peso del rivestimento, determinato come differenza tra il peso di un campione rivestito ed una barra non ancora rivestita. Contrariamente il calcolo del volume dello smalto non è stato più eseguito per via geometrica, bensì utilizzando uno strumento appositamente progettato, denominato misuratore di volume e mostrato in fig.2. Il principio di base di detto calcolo è nel misurare la variazione di innalzamento di una lama statica d'acqua, quando in essa viene immerso un provino rivestito ed uno non rivestito. Il vano di contenimento della lama statica d'acqua per la misura del volume è lungo 290mm, largo 57mm, e di spessore pari a 4.5mm.

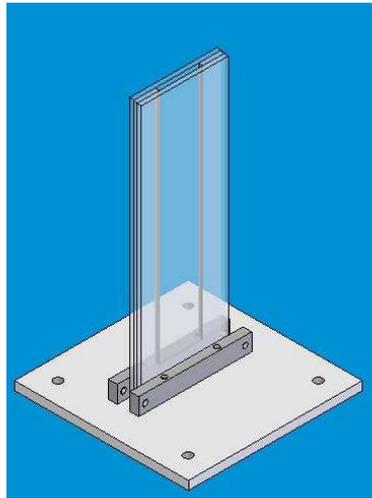


Fig.2 : Misuratore di volume

In dettaglio le fasi secondo cui si è articolato il piano delle prove sono le seguenti:

- calcolo del volume della lamiera decarburata di dimensioni 40mm x 250mm: si considera un provino campione di lamiera decarburata e si eseguono poi tre immersioni, e per ciascuna di esse l'operatore annota i livelli iniziale e finale del liquido di riempimento del vano. Si calcola quindi il volume della lamiera di geometria assegnata, secondo la relazione seguente:

$$V_{LAMIERA} = A_{VANO} * \Delta h \quad (5)$$

ove l'area del vano è geometricamente nota, e il  $\Delta h$  [mm] si scrive come segue:

$$\Delta h = h_f - h_i \quad (6)$$

con  $h_f$  [mm] e  $h_i$  [mm] i livelli finale ed iniziale del liquido di riempimento del vano

- calcolo del volume del rivestimento: si considera un provino rivestito e si eseguono almeno tre immersioni, annotando di pari passo i livelli iniziale e finale del liquido di riempimento.

Si calcola quindi il volume del rivestimento secondo le relazioni seguenti:

$$V_{SMALTO} = A_{VANO} * \Delta H \quad (7)$$

ove  $\Delta H$  [mm] si scrive come segue:

$$\Delta H = \Delta h' - \Delta h \quad (8)$$

con  $\Delta h'$  [mm] analiticamente espresso come segue:

$$\Delta h' = h'_f - h'_i \quad (9)$$

indicando con  $h'_f$  [mm] e  $h'_i$  [mm] i livelli finale e iniziale del liquido di riempimento, all'atto dell'immersione del provino rivestito.

- calcolo della densità [kg/m<sup>3</sup>] del rivestimento:

$$\rho = \frac{P_{SMALTO}}{V_{SMALTO}} \quad (4)$$

### 3.2.2.3 Risultati

Dall'esame dei risultati ottenuti emerge l'appartenenza della densità dello smalto all'intervallo di valori, associato empiricamente al rivestimento porcellanato da Andrew I. e Shaw K. Tuttavia alla generalità del dato da questi fornito, si sostituisce una valutazione del parametro densità decisamente più accurata. Questo assieme alla quantificazione numerica del parametro in relazione al particolare tipo di smalto selezionato.

Nella presentazione dei risultati si pongono inizialmente a confronto i dati ottenuti con i due rispettivi metodi utilizzati, di cui si valuta lo scarto % nella terza delle seguenti tabelle proposte di seguito: tab.3, tab.4, tab.5

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	Densità <sup>1</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Dev. St.	C.V.%
SM001	Grigio	Liquido	54	2670	174.2	7%
SM002	Bianco	Liquido	8	2575	159.5	6%
SM003	Bianco	Liquido	50	2540	218.2	9%
SM005	Blu + Y	Liquido	37	2650	176.4	7%
SM006	Blu	Liquido	45	2690	223.6	8%
SM007	Bianco	Polvere	4	2300	94.5	4%
SM008	Bianco	Polvere	21	2400	108.2	5%
SM009	Nero	Polvere	63	2530	209.5	8%
SM010	Nero	Polvere	6	2670	176.4	7%
SM011	Nero	Liquido	19	2490	130.7	5%

Tab. 3: Densità degli smalti porcellanati: Approccio teorico

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	Densità <sup>2</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Dev. St.	C.V.%
SM001	Grigio	Liquido	36	2645	168.7	6%
SM002	Bianco	Liquido	29	3055	169.4	6%
SM003	Bianco	Liquido	18	3030	232.5	8%
SM005	Blu + Y	Liquido	60	2590	151.1	6%
SM006	Blu	Liquido	60	2590	177.1	7%
SM007	Bianco	Polvere	18	2480	76.3	3%
SM008	Bianco	Polvere	22	2765	149.7	5%
SM009	Nero	Polvere	60	2560	171.5	7%
SM011	Nero	Liquido	21	2955	244.0	8%

Tab. 4: Densità degli smalti porcellanati: Approccio sperimentale

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Codice	Colore	Tecnologia	Densità <sup>1</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Densità <sup>2</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Scarto %
SM001	Grigio	Liquido	2666	2645	1%
SM002	Bianco	Liquido	2951	3055	3%
SM003	Bianco	Liquido	2542	3027	16%
SM005	Blu + Y	Liquido	2648	2592	2%
SM006	Blu	Liquido	2690	2591	4%
SM007	Bianco	Polvere	2308	2477	7%
SM008	Bianco	Polvere	2401	2765	13%
SM009	Nero	Polvere	2532	2561	1%
SM011	Nero	Liquido	2496	2956	16%

Tab. 5: Densità degli smalti porcellanati: Scarto % tra i due valori determinati

Data la piccolezza dello scarto % tra i valori medi ottenuti per tipologia di smalto con i due metodi utilizzati, risulta chiaramente sostenibile l'equivalenza tra detti metodi.

Pertanto si può proporre come tabella complessiva dei dati di densità, quella che associa ad ogni tipologia di smalto la media dei valori determinati con entrambi i metodi utilizzati, come illustrato in tab.6

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	Dev. St.	C.V.%
SM001	Grigio	Liquido	90	2665	169.1	6%
SM002	Bianco	Liquido	38	2950	260.0	9%
SM003	Bianco	Liquido	68	2655	303.3	11%
SM005	Blu + Y	Liquido	97	2615	163.6	6%
SM006	Blu	Liquido	105	2630	202.1	8%
SM007	Bianco	Polvere	22	2340	111.3	5%
SM008	Bianco	Polvere	46	2600	244.9	9%
SM009	Nero	Polvere	123	2560	171.5	7%
SM010	Nero	Polvere	6	2670	176.4	7%
SM011	Nero	Liquido	40	2725	325.2	12%

Tab. 6 : Densità degli smalti porcellanati: Approccio teorico e sperimentale

Una prima analisi dei dati mostra che gli smalti porcellanati a liquido possiedono densità maggiori di quelli a polvere. Fatto spiegabile in relazione alle caratteristiche di composizione degli smalti a liquido, ove si pratica l'aggiunta delle argille che agiscono da densificanti. Infatti durante il processo di consolidamento termico, nell'intervallo di temperatura di vetrificazione, le argille si contraggono di volume, riducendo la porosità, promuovendo la migrazione delle bolle dagli strati più interni di rivestimento verso la superficie.

Per una visione d'insieme della distribuzione della densità dello smalto porcellanato, da smalto a smalto, si propone l'istogramma di fig.3.

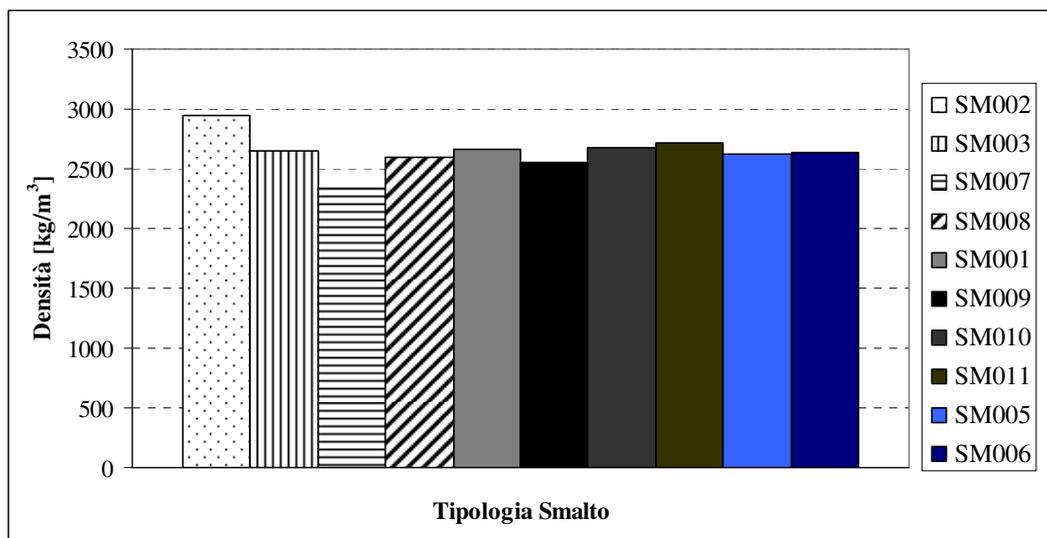


Fig.3: Densità media degli smalti porcellanati

Tra gli smalti bianchi, quelli ottenuti con tecnologia a liquido SM002 e SM003, sono più densi dei corrispondenti bianchi ottenuti con tecnologia a polvere. In particolare gli smalti del produttore 1, SM002 e SM008 mostrano valori di densità maggiori dei corrispondenti del produttore 2. Tra gli smalti colorati, gli smalti grigio e nero sono tendenzialmente più densi degli smalti blu, tra cui non esistono variazioni apprezzabili di densità.

Come anticipato in precedenza oltre alle tipologie di smalto porcellanato di composizione standard, come quelle riportate in elenco, si è determinata la densità di smalti non convenzionali, ove si è praticata a livello di frittura l'aggiunta di particelle nanometriche di allumina ( $Al_2O_3$ ) in quantitativi % prestabiliti (0.15%, 0.30%). Si riportano i risultati ottenuti nelle tabelle 7 e 8, ove si pongono a confronto i valori medi ottenuti per la tipologia di smalto di composizione standard e non standard.

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	Densità <sup>1</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Dev. St.	C.V.%
SM012	Blu	Liquido	5	2430	100	4%
SM012 N.S.0.15%	Blu	Liquido	5	2545	293.7	12%
SM012 N.S.0.30%	Blu	Liquido	5	2810	127.7	5%

Tab. 7: Densità degli smalti porcellanati: Approccio teorico

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	Densità <sup>2</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Dev. St.	C.V.%
SM012	Blu	Liquido	15	2400	183.5	8%
SM012 N.S.0.15%	Blu	Liquido	15	2515	157.6	6%
SM012 N.S.0.30%	Blu	Liquido	15	2615	125.4	5%

Tab. 8: Densità degli smalti porcellanati: Approccio sperimentale

Codice	Colore	Tecnologia	Densità <sup>1</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Densità <sup>2</sup> [kg/m <sup>3</sup> ]	Scarto
SM012	Blu	Liquido	2427	2405	1%
SM012 N.S.0.15%	Bianco	Liquido	2546	2514	1%
SM012 N.S.0.30%	Bianco	Liquido	2813	2614	8%

Tab. 9: Densità degli smalti porcellanati: Scarto % tra i due valori determinati

Data l'entità dello scarto % è ancora sostenibile l'equivalenza tra i due metodi d'indagine utilizzati per la determinazione della densità dello smalto porcellanato, come risulta dai dati indicati in tab.9. Pertanto si fornisce come tabella delle densità delle tipologie di smalto considerate (tab.n°10), quella che associa a ciascuna la media dei dati ottenuti con entrambi i metodi. Si quantifica inoltre l'incremento % di densità mostrato dalle tipologie di smalto non convenzionali rispetto allo standard, dato l'effetto densificante sortito dalle particelle di allumina nanometriche.

Codice	Colore	Tecnologia	Densità [kg/m <sup>3</sup> ]	Dev. St.	C.V.%	Incremento %
SM012	Blu	Liquido	2416	15.9	1%	–
SM012 N.S.0.15%	Blu	Liquido	2530	22.7	1%	5%
SM012 N.S.0.30%	Blu	Liquido	2714	141.1	5%	12%

Tab. 10: Densità degli smalti porcellanati: Incremento %

Per una visione d'insieme della distribuzione della densità dello smalto porcellanato, da smalto a smalto, si propongono gli istogrammi di fig.4.

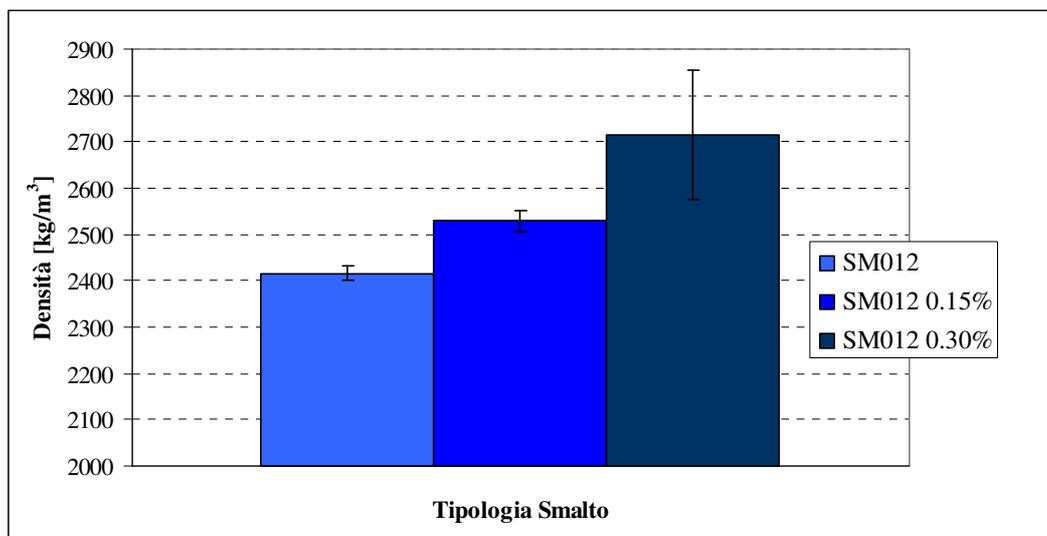


Fig.4: Densità media degli smalti porcellanati: Smalti convenzionali e non

E' ben evidente l'esistenza di un incremento di densità media per lo smalto blu SM012 del fornitore 1, quando a questi viene praticata a livello di frittura l'aggiunta dell' $Al_2O_3$  nanometrica in due livelli distinti di quantitativi % in peso.

### 3.3 Microdurezza

#### 3.3.1 Stato dell'arte[27,28,30]

Pochi e frammentari sono i dati esistenti in letteratura sulla determinazione della microdurezza dello smalto porcellanato. Andrew I. e Shaw K. propongono come tecnica empirica di determinazione quella additiva[27,28] che stima la microdurezza del rivestimento, pesando la microdurezza di ciascun componente ossido per la frazione in peso dello stesso componente ossido. La regola additiva è stata formulata da Auerbach[27,28], e si scrive come segue:

$$H = \sum_{i=1}^n H_i * p_i \quad (10)$$

ove con H [MPa] si indica la microdurezza del rivestimento,  $H_i$  [MPa] il fattore di microdurezza proprio di ciascun componente ossido,  $p_i$  la frazione % in peso di ciascun ossido, n il numero di componenti ossidi che fanno la frittura dello smalto.

Il metodo quantitativo proposto da Andrew I. e formulato in prima istanza da Auerbach, è di natura empirica e giunge alla determinazione della microdurezza dalla conoscenza della composizione dello smalto. Pertanto si quantifica in via approssimativa un parametro fisico del materiale, senza di fatto considerarlo applicato ad una superficie

metallica. Da questo punto di vista il dato di microdurezza dello smalto che si fornisce, non tiene conto delle modificazioni di microstruttura dello smalto nella transizione vetrosa, nel punto di cottura e nel raffreddamento postumo. Pertanto costituisce un'informazione descrittiva del materiale ante processo, e non del rivestimento applicato alla lamiera metallica decarburata.

Shaw K. riconosce l'inadeguatezza del metodo additivo per la stima della microdurezza del rivestimento. Andrew e Shaw propongono pertanto una tecnica sperimentale di misura della durezza del rivestimento, che pur essendo di natura empirica supera il limite dell'approccio precedente. Il metodo sperimentale proposto tuttavia non è propriamente di determinazione della microdurezza, bensì della resistenza al graffio del rivestimento[]. D'altra parte quest'ultimo parametro può anche fornire un'informazione qualitativa sulla durezza del rivestimento. La tecnica scelta costituisce il principio ispiratore dell'unico documento normativo esistente in letteratura, in materia di determinazione della resistenza al graffio dello smalto porcellanato. La durezza Mohs così come viene denominata, utilizza come scala di riferimento di misura la scala di Mohs dei minerali[28]. Agli smalti porcellanati è stato attribuito un grado di durezza che nella scala di Mohs è compreso tra i 5° del minerale apatite e i 7° del quarzo[]. Andrew[28] e Shaw[27] non hanno riscontrato sostanziali variazioni della durezza al variare delle caratteristiche composizionali, pur avendo tuttavia individuato alcuni componenti ossidi capaci di abbassare o diminuire il grado di durezza dello smalto. Gli opacizzanti[] quali SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, NaSbO<sub>3</sub> incrementano la microdurezza, gli ossidi basici[] quali Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O esercitano un ruolo peggiorativo.

Shaw ha fornito in seguito un metodo alternativo ai precedenti, che non possiede il carattere empirico dei primi due. Come la precedente è una prova distruttiva, denominata prova di microdurezza Vickers[28]. Tuttavia gli autori non forniscono dati utili di riferimento.

### 3.3.2 Attività Sperimentale

In questa sede si è seguito il metodo Vickers, secondo quanto suggerito in ultima istanza da Shaw K. Si tratta infatti di una tecnica d'indagine comunemente utilizzata per la determinazione della microdurezza di rivestimenti sottili[]. In particolar modo si è creato un "data base" consistente e robusto di detto parametro, al fine di sostituirlo a quello lacunoso che la letteratura presenta in materia. Si è cercato poi di individuare

laddove esistenti, alcune variazioni significative del parametro con la composizione dello smalto.

L'esperimento è stato pianificato utilizzando un piano fattoriale  $2^2$ , ove i fattori carico e durata della prova sono stati pensati a due livelli distinti. Per più tipologie di smalto porcellanato l'esperimento è stato eseguito rispettivamente sulla superficie e sulla sezione del rivestimento, effettuando in ciascun caso almeno 6 indentazioni.

Nei paragrafi a seguire si presenta la varietà di rivestimenti porcellanati oggetto dell'indagine, si descrive la tecnica sperimentale adottata nelle sue fasi, e si forniscono i risultati ottenuti.

### 3.3.2.1 Materiali

Dopo la produzione dei provini smaltati descritta dettagliatamente nel par.3.2.2.1, la preparazione dei campioni di microdurezza si è articolata nelle seguenti fasi:

- taglio di campioni 10mm x 10mm
- inglobamento e lucidatura dei campioni: a livello pratico si raccomanda di inglobare separatamente parti in superficie da parti in sezione, in quanto risulta differente la modalità secondo cui condurre la lucidatura delle parti. In particolare per quelle in sezione si sono effettuati i cicli seguenti di lucidatura:
  1. lucidatura su panni a granulometria crescente bagnati da acqua corrente, per un tempo pari a 10s
  2. lucidatura su panni speciali a cui si applicano spray diamantati, con lo scopo di ottenere una maggiore finitura, per un tempo pari a 10s.

Per i campioni di superficie la lucidatura si effettua solo sui panni speciali, in quanto la superficie presenta già di per sé un buon grado di finitura.

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare in tab.1. si riportano dette tipologie con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3). Oltre alle tipologie di smalto porcellanato di composizione standard, come quelle riportate in elenco,

L'indagine condotta ha interessato anche smalti non convenzionali, quali quelli presentati nella tabella 2.

### 3.3.2.2 Metodi d'indagine

I test Vickers sono stati eseguiti nel laboratorio della Smaltiflex che ha reso disponibile allo scopo il microdurometro. La punta di indentazione è costituita da una piramide di diamante a base quadrata, con angolo al vertice di  $136^\circ$ , come mostrato in fig.5. Dopo le fasi preliminari di preparazione dei campioni, si è proceduti con l'esecuzione della prova secondo i punti seguenti:

- si sceglie la combinazione di carico e di tempo a cui eseguire il test, e si effettua la prova
- si compie il rilievo ottico delle diagonali dell'impronta utilizzando l'interfaccia del software X-Pro(fig.5), che fornisce il corrispondente valore della microdurezza del rivestimento, estrapolato dalla formula di calcolo proposta di seguito:

$$H = \left( \frac{1854.4 * P}{d^2} \right) \quad (11)$$

ove  $P[g]$  rappresenta il carico applicato e  $d[\mu m]$  il valore medio della diagonale dell'impronta.

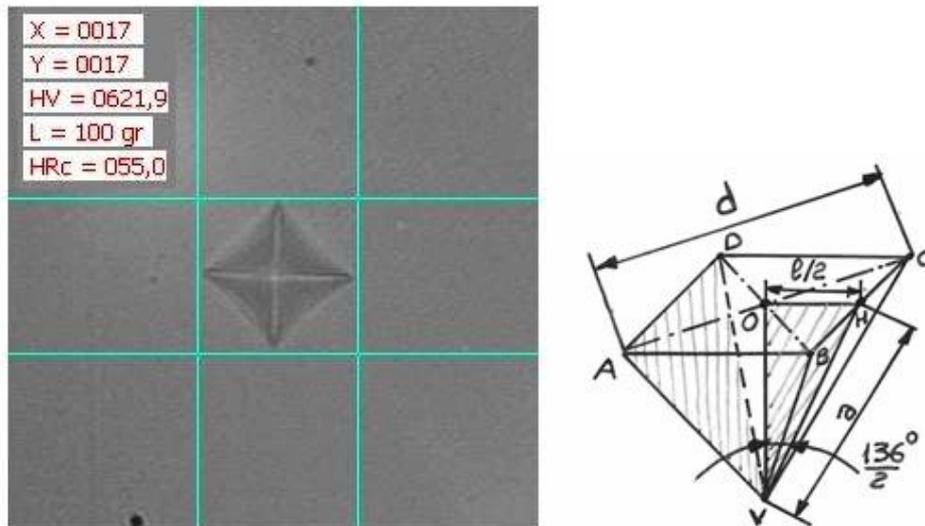


Fig.5: Impronta Vickers – Indentatore Vickers

Come anticipato nella premessa, il piano dell'esperimento è un piano fattoriale  $2^2$ , ove i fattori carico e durata della prova sono pensati a due livelli distinti. Per ogni

combinazione di carico e di tempo sono state effettuate almeno 5 indentazioni. Nelle tabelle 11 e 12 si riportano le combinazioni di carico e di tempo utilizzate rispettivamente nel test in superficie e in quello in sezione.

FATTORI		LIVELLI
Carico [g]	Tempo [s]	
-	-	(100 g ; 5 s)
+	-	(200 g ; 5 s)
-	+	(100 g ; 20 s)
+	+	(200 g ; 20 s)

Tab.11: Test in superficie: Combinazioni carico [g], durata della prova [s]

FATTORI		LIVELLI
Carico [g]	Tempo [s]	
-	-	(25 g ; 5 s)
+	-	(100 g ; 5 s)
-	+	(25 g ; 20 s)
+	+	(100 g ; 20 s)

Tab.12: Test in sezione: Combinazioni carico [g], durata della prova [s]

Dopo aver compilato sperimentalmente le matrici dell'esperimento, si compie l'elaborazione dei dati mediante l'interfaccia software Design- Expert.

Per ogni combinazione di carico e di tempo si riporta una sequenza rappresentativa delle impronte dell'indentatore Vickers utilizzato in laboratorio, come illustrato in fig.6 e 7.

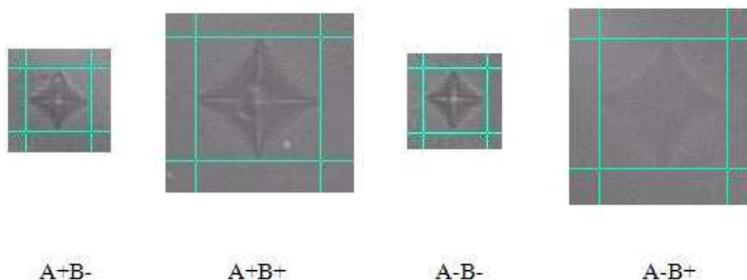


Fig.6: Test in sezione: Impronta Vickers per ciascuna combinazione di carico e di tempo

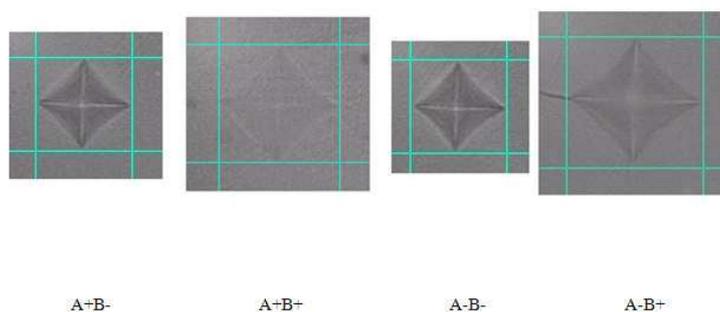


Fig.7: Test in sezione: Impronta Vickers per ciascuna combinazione di carico e di tempo

### 3.3.2.3 Risultati

Si presentano i dati ottenuti conservando inizialmente la distinzione preliminare tra i due tipi di test effettuati, per poi convergere all'accorpamento dei dati. La particolare combinazione carico – durata della prova non sortisce infatti alcuna significativa influenza sul parametro investigato. Ciò è reso evidente dall'esito del calcolo ANOVA, in relazione a ciascuna delle due matrici dell'esperimento compilate in laboratorio.

#### 3.3.2.3.1 Test sulla superficie di smalto

In relazione ad ogni tipologia di smalto investigata si presentano la matrice dell'esperimento compilata in laboratorio, e le elaborazioni successive compiute utilizzando l'interfaccia software di Design-Expert. Tra quest'ultime si considerano la tabella dati ANOVA, e il grafico della superficie di risposta.

Si presentano e si confrontano i dati ottenuti dai test in superficie condotti inizialmente sugli smalti di colore blu, prendendo in esame la tipologia SM006 del produttore 2 e la tipologia SM012 (NS 0.15%  $Al_2O_3$ ) del produttore 1, a cui però è stato aggiunto a livello di frittura un quantitativo % di  $Al_2O_3$  nanometrica pari allo 0.15% in peso.

Si parte dal considerare la matrice dell'esperimento compilata in laboratorio per il test sulla superficie di smalto SM006, riportata in tabella 13.

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Ordine	A	B	MICRODUREZZA [HV]					$\overline{HV}$	Dev. St.	C.V.%
1	-	-	621.9	621.9	621.9	621.9	621.9	621.9	0	0%
2	+	-	621.9	614.5	637.2	629.5	614.5	623.5	9.85	2%
3	-	+	620.6	615.4	626	626	620.6	621.7	4.45	1%
4	+	+	628.5	626	631.3	626	615.4	625.4	6.02	1%
Media								623.1		
Dev.St								1.73		
C.V.%								0%		

Tab.13: Matrice dell'esperimento : test in superficie : SM006

Dal calcolo Anova si evince la non significatività dei parametri carico – tempo come attestato dal calcolo del “p-value”, i cui dettagli sono forniti in fig.8. Si riportano inoltre le curve di livello, e il grafico della superficie di risposta in fig.9,10

Response 1      MICRODUREZZA					
ANOVA for selected factorial model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	44.94	3	14.98	0.39	0.7609 not significant
A-TEMPO	0.85	1	0.85	0.022	0.8832
B-CARICO	3.78	1	3.78	0.099	0.7573
AB	5.51	1	5.51	0.14	0.7093
Pure Error	612.47	16	38.28		
Cor Total	657.41	19			
Std. Dev.	6.19		R-Squared	0.0684	
Mean	623.14		Adj R-Squared	-0.1063	
C.V. %	0.99		Pred R-Squared	-0.4557	
PRESS	956.98		Adeq Precision	1.344	

Fig.8: Calcolo Anova: test in superficie : SM006

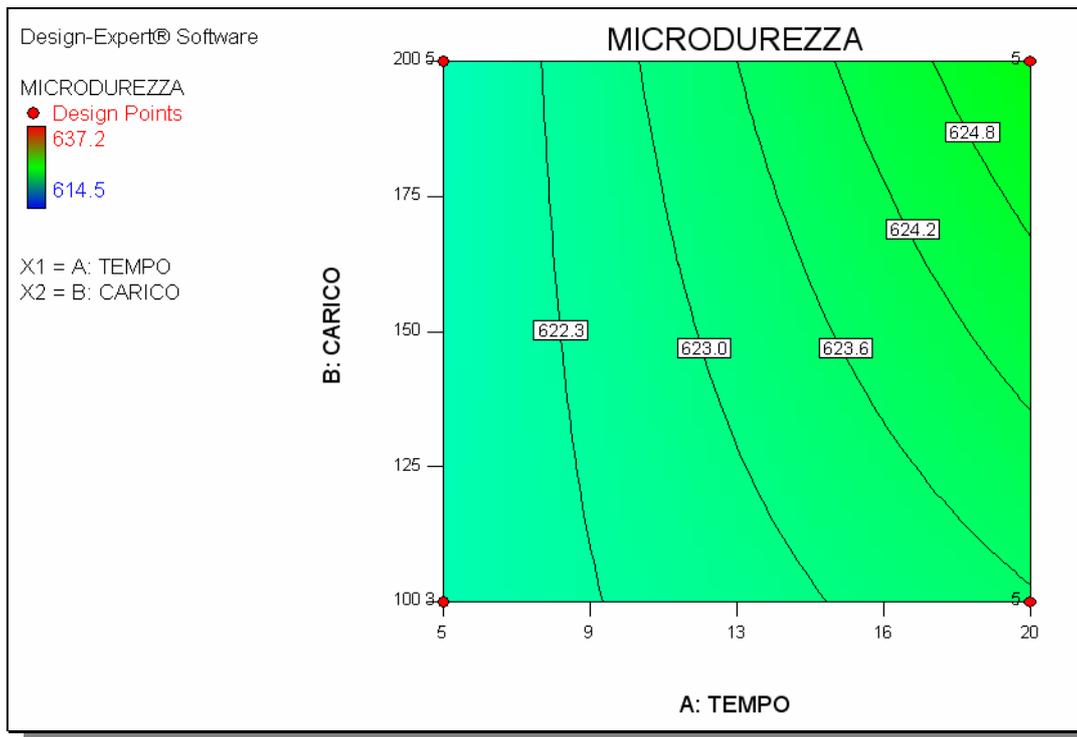


Fig.9: Grafico delle curve di livello : SM006

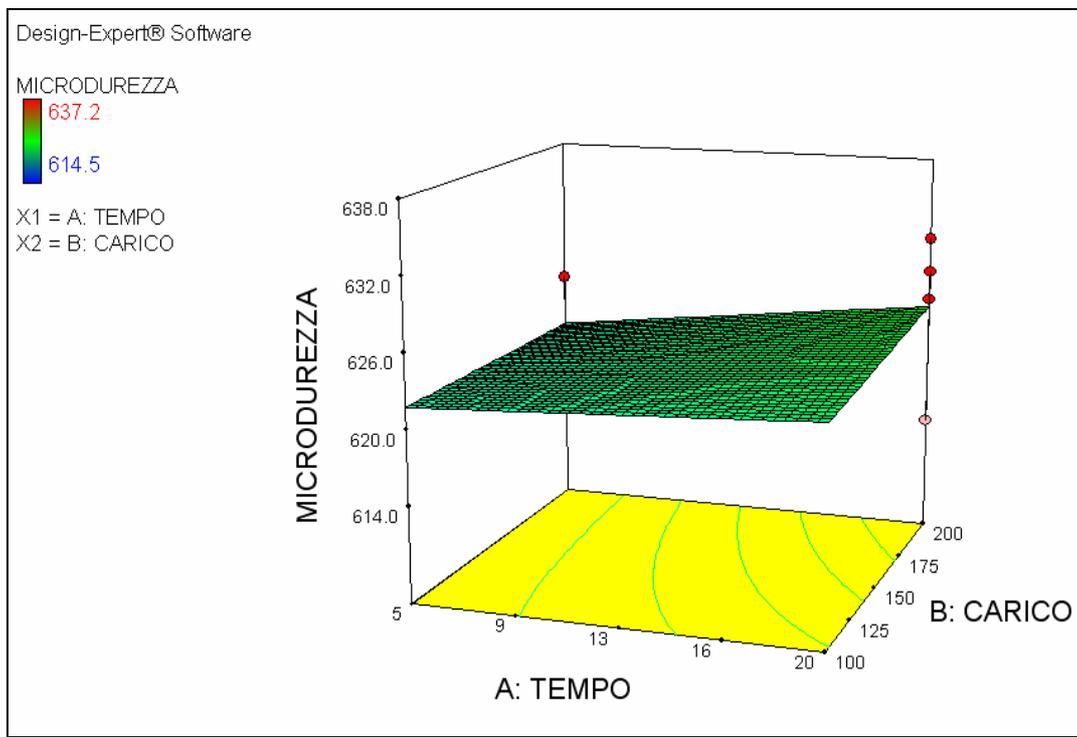


Fig.10: Grafico della superficie di risposta : SM006

Si considerano poi i risultati relativi allo smalto blu SM012 di composizione non standard, ove è stata aggiunta a livello di frittta l'allumina nanometrica nello 0.15% in peso.

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

In tab.14 si riporta la matrice dell'esperimento compilata in laboratorio per la campagna dei test effettuati in superficie.

Combinazione	A	B	MICRODUREZZA (HV)						$\overline{HV}$	Dev. St	C.V.%
1	-	-	621.9	621.9	621.9	620.6	621.9	621.9	621.7	0.53	0.09%
2	+	-	621.9	614.5	637.2	629.5	614.5	615.4	622.2	9.41	1.51%
3	-	+	620.6	615.4	626	626	620.6	620.6	621.5	4.00	0.64%
4	+	+	628.5	615.4	626	631.3	631.3	626	626.4	5.89	0.94%
Media Tot									623		
Dev.St Tot									2.33		
C.V.%									0.4%		

Tab.14.: Matrice dell'esperimento : test in superficie : SM012 (NS: 0.15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Dal calcolo Anova si evince la non significatività dei parametri carico – tempo, come attestato dal calcolo del “p-value”, i cui dettagli sono indicati in fig.11. Si riportano inoltre le curve di livello, e il grafico della superficie di risposta in fig.12.

Response	1	Microdurezza				
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	97.46	3	32.49	0.93	0.4444	not significant
A-Tempo	43.20	1	43.20	1.24	0.2792	
B-Carico	25.21	1	25.21	0.72	0.4055	
AB	29.04	1	29.04	0.83	0.3727	
Pure Error	698.48	20	34.92			
Cor Total	795.94	23				

Fig,11: Calcolo Anova: test in superficie : SM012 (NS 0.15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

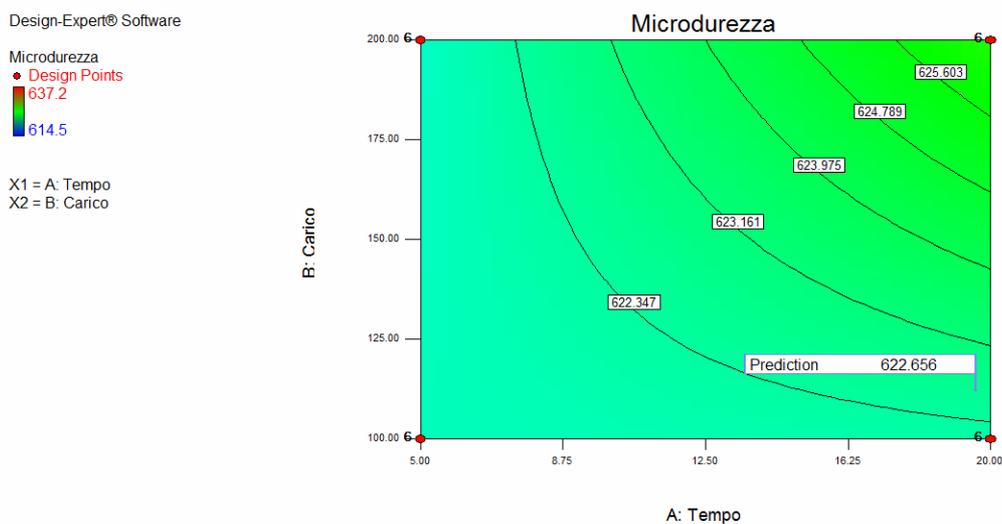


Fig 12: Curve di livello: test in superficie: SM012 (NS 0.15%  $Al_2O_3$ )

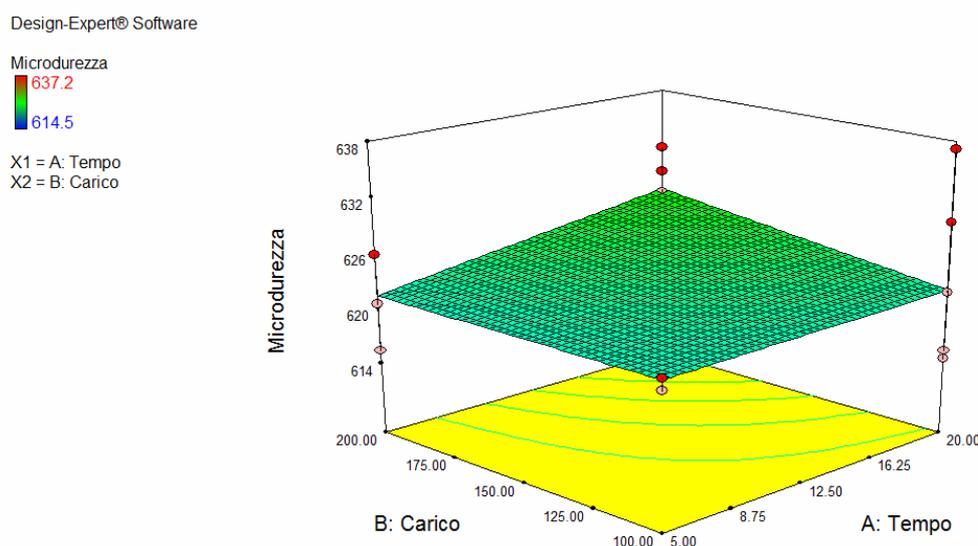


Fig.12bis: Grafico della superficie di risposta : SM012 (NS 0.15%  $Al_2O_3$ )

Si pongono quindi a confronto i valori medi di microdurezza ottenuti per la tipologia di smalto SM006 di composizione standard e lo smalto SM012 di composizione non standard, ove a livello di fritta è stato aggiunto lo 0.15% in peso di  $Al_2O_3$  nanometrica. E' evidente come non si registrino variazioni significative di microdurezza con l'aggiunta dell'allumina nanometrica.

Codice	Ripetizioni	$\overline{HV}$	Dev. St.	C.V.%
SM006	20	623	6.19	1%
SM012 (NS:0.15% $Al_2O_3$ )	20	623	2.33	0.4%

Tab. 15: Confronto valore medio microdurezza : test in superficie

3.3.2.3.2 Test sulla sezione di smalto

In relazione ad ogni tipologia di smalto investigata si presentano la matrice dell'esperimento compilata in laboratorio, e le elaborazioni successive compiute utilizzando l'interfaccia software di Design-Expert. Tra quest'ultime si considerano la tabella dati ANOVA, e il grafico della superficie di risposta.

Si presentano e si confrontano i dati ottenuti dai test in sezione condotti sugli smalti di colore blu, prendendo in esame la tipologia SM006 del produttore 2, e la tipologia SM012 (NS 0,15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) del produttore 1, a cui però è stato aggiunto a livello di fritta un quantitativo % di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometrica.

Si parte dal considerare la matrice dell'esperimento compilata in laboratorio per il test sulla sezione di smalto SM006, come illustrato in tab.16.

Ordine	A	B	MICRODUREZZA (HV)					$\overline{HV}$	Dev. St.	C.V.%
1	-	-	621.9	637.2	621.9	621.9	637.2	628.02	8.38	1%
2	+	-	621.9	653	621.9	621.9	637.2	631.2	13.88	2%
3	-	+	629.5	637.2	637.2	621.9	629.5	631.1	6.41	1%
4	+	+	614.5	629.5	629.5	614.5	621.9	622.0	7.50	1%
Media								628		
Dev.St								4.31		
C.V.%								1%		

Tab.16.: Matrice dell'esperimento : test in sezione : SM006

Dal calcolo Anova si evince la non significatività dei parametri carico – tempo come attestato dal calcolo del “p-value”, i cui dettagli sono indicati in fig.13. Si riportano inoltre le curve di livello in fig.14, e il grafico della superficie di risposta in fig 15.

Response 1		MICRODUREZZA			
ANOVA for selected factorial model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	278.51	3	92.84	1.03	0.4053 not significant
A-TEMPO	43.81	1	43.81	0.49	0.4955
B-CARICO	47.43	1	47.43	0.53	0.4785
AB	187.27	1	187.27	2.08	0.1686
Pure Error	1440.80	16	90.05		
Cor Total	1719.31	19			
Std. Dev.	9.49	R-Squared	0.1620		
Mean	628.06	Adj R-Squared	0.0049		
C.V. %	1.51	Pred R-Squared	-0.3094		
PRESS	2251.24	Adeq Precision	2.168		

Fig.13: Calcolo Anova: test in sezione: SM006

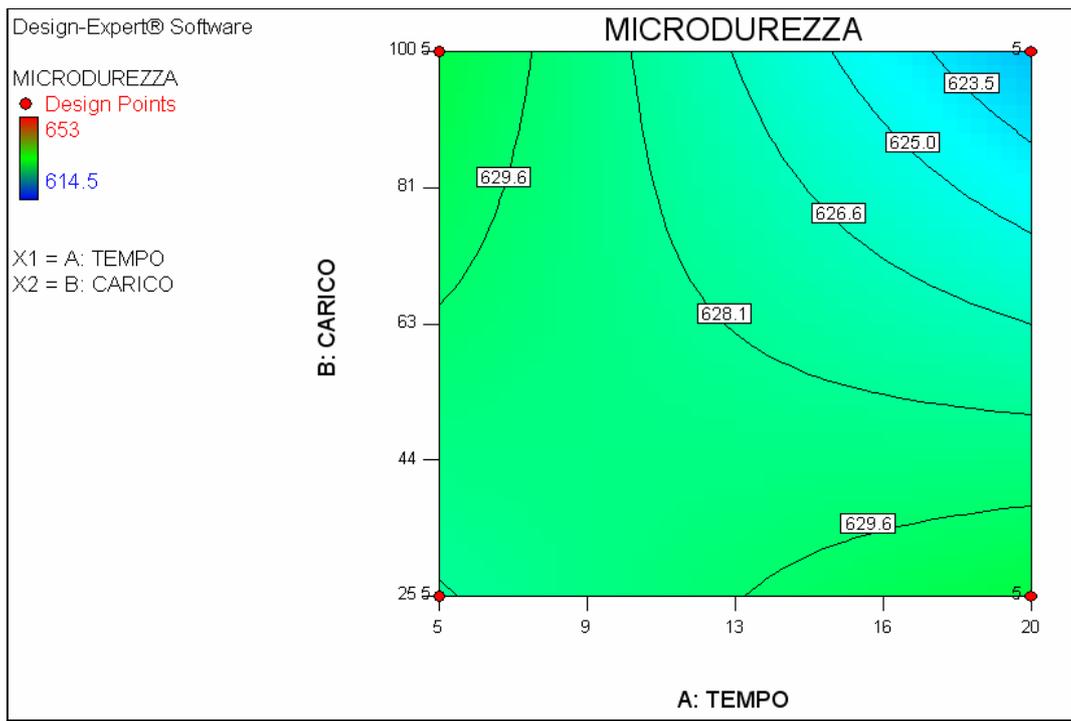


Fig.14: Curve di livello: test in sezione: SM006

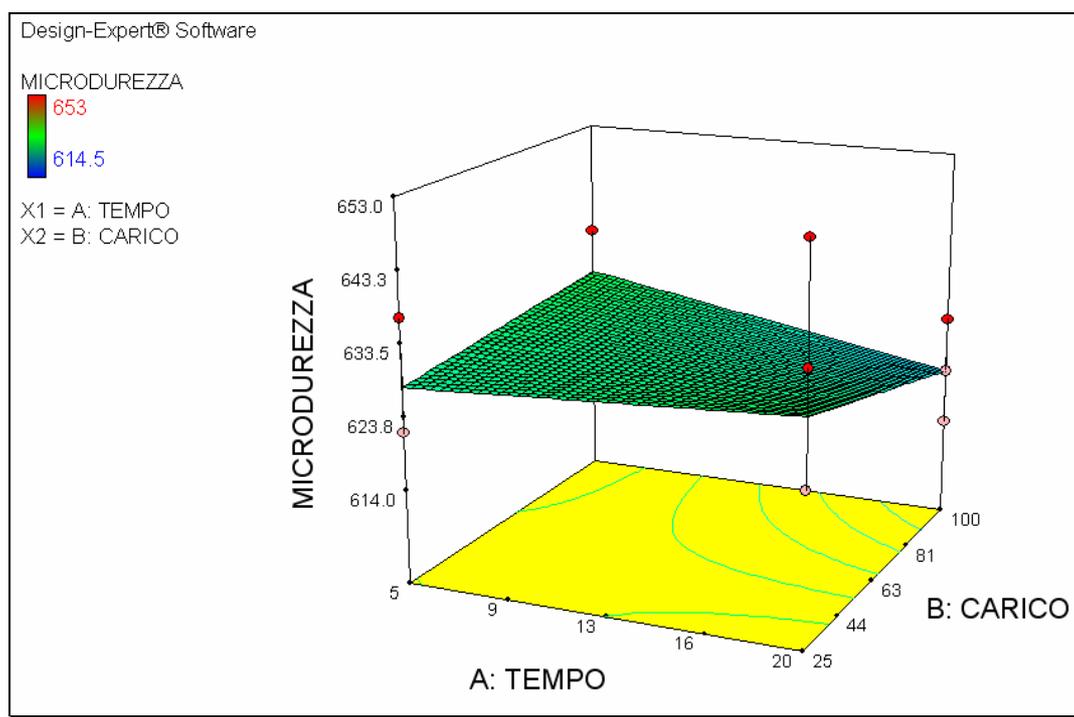


Fig.15: Grafico della superficie di risposta : test in sezione : SM006

Si considerano poi i risultati relativi allo smalto blu SM012 di composizione non standard, ove è stata aggiunta a livello di frittta l'allumina nanometrica nello 0,15% in peso.

In tab.17. si riporta la matrice dell'esperimento compilata in laboratorio per la campagna di test in superficie effettuati.

Comb	A	B	MICRODUREZZA (HV)						$\overline{HV}$	Dev. St	C.V.%
1	-	-	621.9	637.2	621.9	621.9	637.2	637.2	629.6	8.38	1.33%
2	+	-	621.9	653	621.9	621.9	621.9	637.2	629.6	12.98	2.06%
3	-	+	637.2	637.2	621.9	629.5	629.5	629.5	630.8	5.77	0.91%
4	+	+	621.9	614.5	629.5	695.3	629.5	614.5	634.2	30.68	4.84%
Media Tot									631		
Dev.St Tot									2.18		
C.V.%									0.3%		

Tab.17.: Matrice dell'esperimento : test in sezione : SM012 (N.S. 0.15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Dal calcolo Anova si evince la non significatività dei parametri carico – tempo, come attestato dal calcolo del “p-value”, come indicato in fig.16. Si riportano inoltre le curve di livello in fig 17, e il grafico della superficie di risposta in fig 18.

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Response 1                      **Microdurezza**

**ANOVA for selected factorial model**

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	85.45	3	28.48	0.094	0.9625	not significant
A-Tempo	18.20	1	18.20	0.060	0.8090	
B-Carico	50.75	1	50.75	0.17	0.6868	
AB	16.50	1	16.50	0.054	0.8179	
Pure Error	6064.67	20	303.23			
Cor Total	6150.12	23				

Fig.16: Calcolo Anova: test in sezione : SM012 (N.S. 0.15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

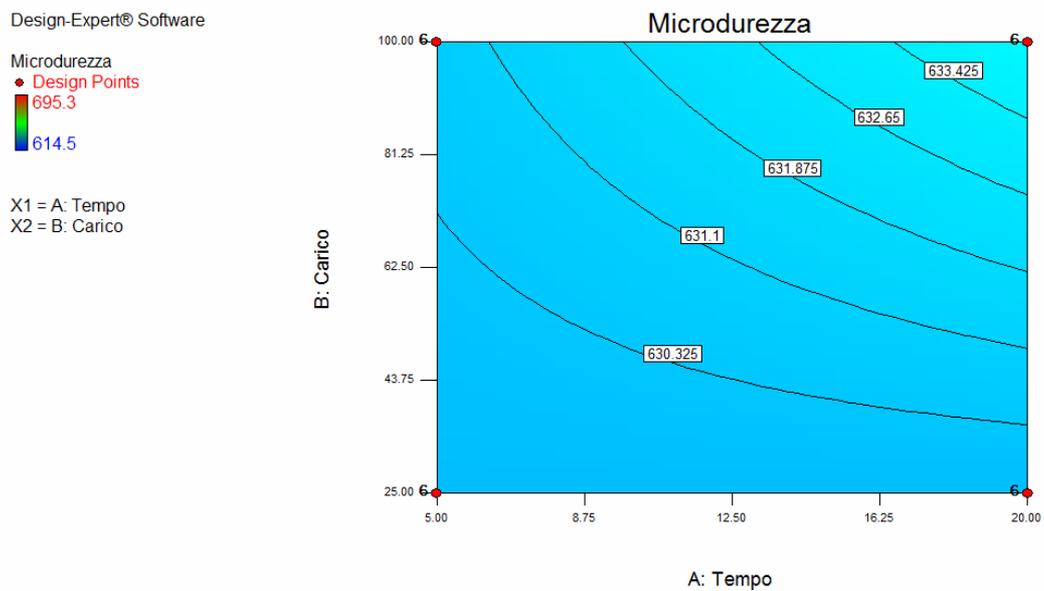


Fig.17: Curve di livello: test in sezione : SM012 (N.S. 0.15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

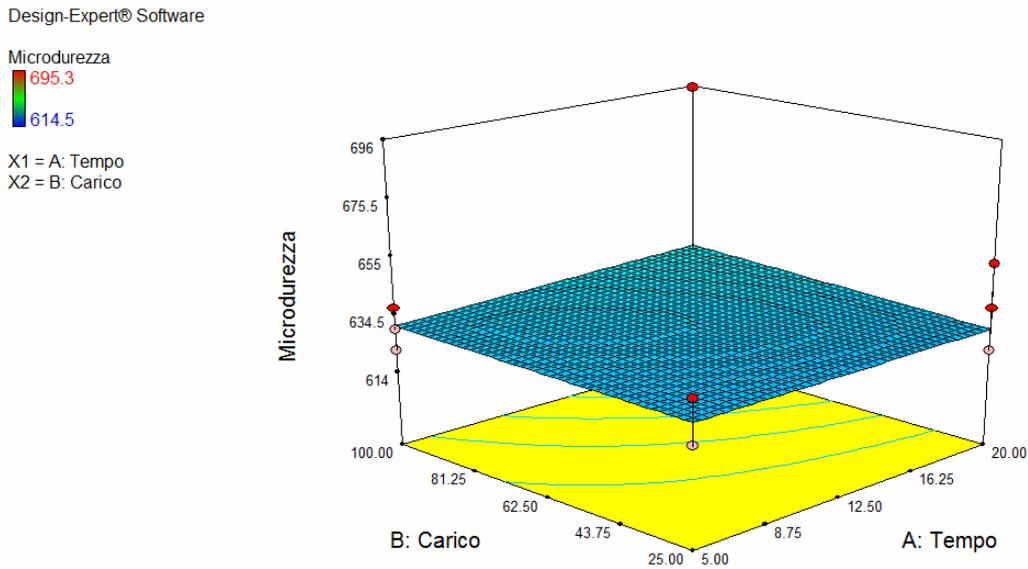


Fig.18: Curve di livello: test in sezione : SM012 (N.S. 0.15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Per le due categorie di smalto blu convenzionale e non, i valori medi di microdurezza in sezione sono quelli riportati nella tabella 18.

Codice	Ripetizioni	$\overline{HV}$	Dev. St.	C.V.%
SM006	20	628	4.31	1%
SM012 (NS:0.15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20	631	2.18	0.3%

Tab. 18: Confronto valore medio microdurezza : test in superficie

Anche in questo caso non esistono differenze significative tra lo smalto convenzionale e non, in termini di microdurezza.

Si può pertanto asserire che l'aggiunta dell'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometrica non apporta alcuna variazione % significativa nella microdurezza del rivestimento porcellanto, identificandosi come discusso a seguire quale un ingrediente che conferisce duttilità ad un rivestimento propriamente fragile.

### 3.3.2.3.3 Dati complessivi

Dall'esame dei risultati proposti nella tabella di sintesi n° 20 , si può osservare che le microdurezze degli smalti porcellanati non presentano importanti variazioni in ragione dei colori e della tecnologia di applicazione. Ad esempio ciò risulta evidente se si confrontano gli smalti bianchi a liquido e a polvere, del primo e del secondo fornitore. Le variazioni seppur esistenti sono piuttosto contenute. Decisamente più alte sono le microdurezze dello smalto blu (SM005) del fornitore 2, modificato rispetto allo standard con l'aggiunta dell'ittria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e dello smalto nero (SM010) del fornitore 1.

Si tratta di dati appartenenti a due smalti differenti, il primo a liquido, il secondo a polvere, ma confrontabili.

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	HV [MPa]	Dev. St.	C.V.%
SM001	Grigio	Liquido	111	600	5.5	1%
SM002	Bianco	Liquido	148	630	19.4	3%
SM003	Bianco	Liquido	112	585	43.5	7%
SM005	Blu + Y	Liquido	103	710	41.6	6%
SM006	Blu	Liquido	160	620	8.9	1%
SM007	Bianco	Polvere	48	575	9.8	2%
SM008	Bianco	Polvere	159	565	5.5	1%
SM009	Nero	Polvere	183	610	9.0	1%
SM010	Nero	Polvere	6	730	99.4	14%

Tab. 19: Microdurezza media dello smalto porcellanato

Si considera poi la distribuzione della microdurezza media dello smalto porcellanato, mediante gli istogrammi di fig.19

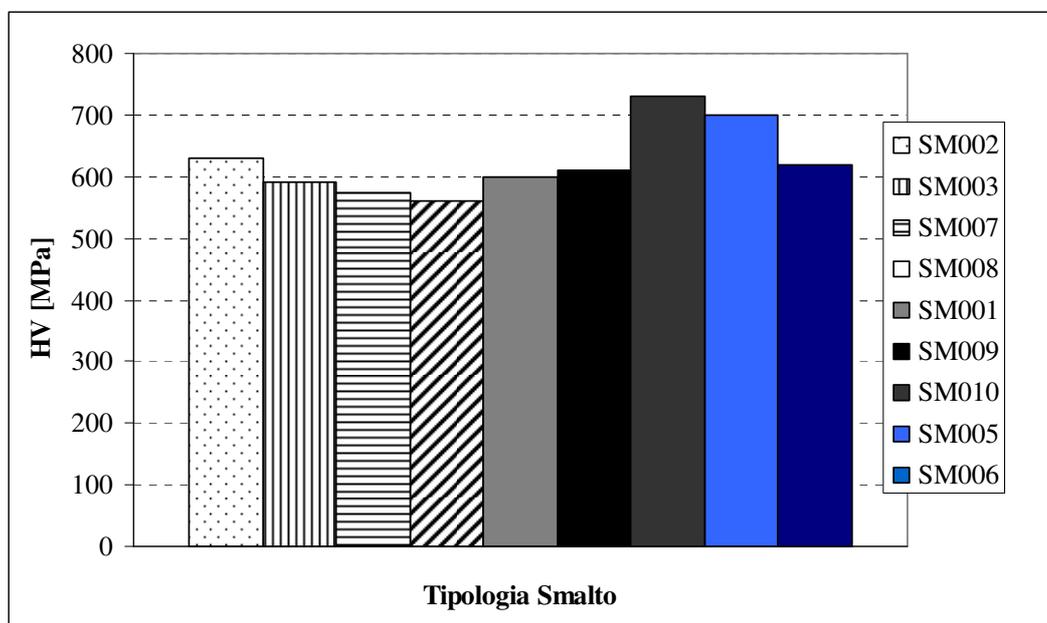


Fig.19: Microdurezza media dello smalto porcellanato

Per la tipologia SM012 di composizione non standard, ove a livello di fritta è stato aggiunto lo 0.15% in peso di allumina nanometrica, la microdurezza media è quella indicata in tab.20.

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	HV [MPa]	Dev. St.	C.V.%
SM012 0.15%	Blu	Liquido	48	627	5.7	1%

Tab. 20: Microdurezza : Smalto non convenzionale

Dagli istogrammi di fig.20, si evince l'assenza di variazioni significative di microdurezza tra lo smalto SM006 del produttore 2 e lo smalto non convenzionale SM012 0.15% del produttore 1, ove a livello di frittura è stato aggiunto l'0.15% in peso di allumina nanometrica. Inoltre confrontando le microdurezze dello smalto SM005 del produttore 2 e dello smalto SM006 dello stesso produttore, l'aggiunta dell'ittria ( $Y_2O_3$ ) caratteristica dello smalto SM005 sortisce un effetto di incremento della microdurezza media dello smalto.

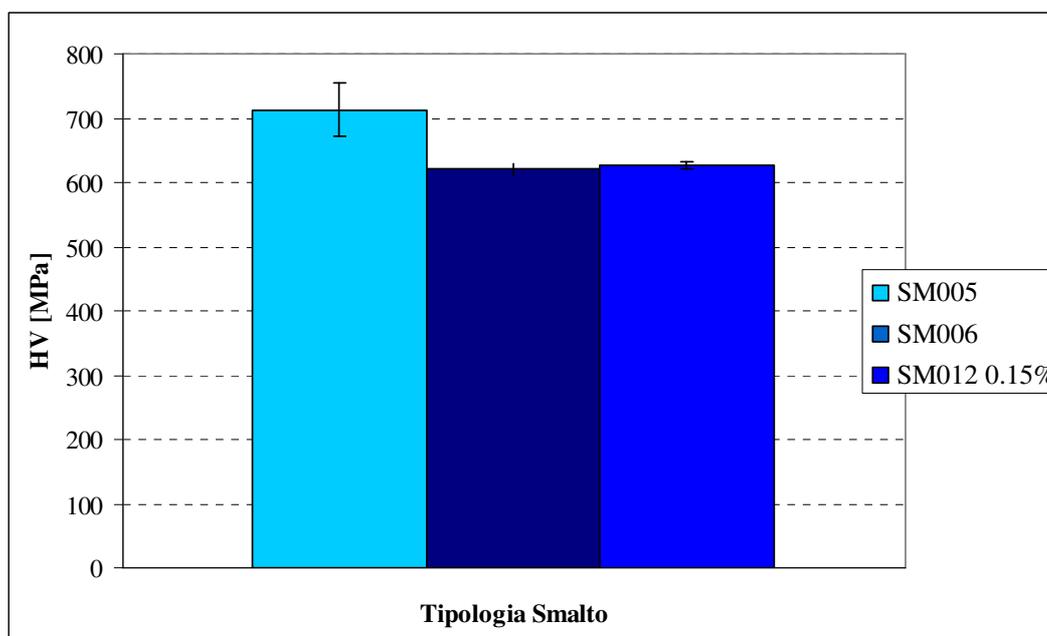


Fig.20: Microdurezza media dello smalto porcellanato

### 3.4 Rugosità

In questa sede si è determinata la rugosità dei rivestimenti porcellanati con ausilio del rugosimetro digitale, presso il Laboratorio di Tribologia Industriale della Facoltà di Chimica Industriale dell'Ateneo. In tab.21 si riportano i dati di rugosità ottenuti dai rilievi effettuati, con relativa indicazione del valore medio.

Codice	Colore	Tecnologia	R <sub>A</sub> [μm]	Dev. St.	C.V. %
SM001	Grigio	Liquido	0.26	0.017	7%
SM002	Bianco	Liquido	0.09	0.01	6%
SM003	Bianco	Liquido	0.1	0	0%
SM005	Blu	Liquido	0.33	0.01	2%
SM006	Blu	Liquido	0.38	0.026	7%
SM007	Bianco	Polvere	0.11	0.006	5%
SM008	Bianco	Polvere	0.11	0.01	9%
SM009	Nero	Polvere	0.23	0.015	7%
SM010	Nero	Polvere	0.24	0.013	5%

Tab. 21: Rugosità [μm]

Dall'analisi dei dati è caratteristico il potere livellante mostrato dai rivestimenti porcellanati, rispetto alla qualità morfologica del substrato di partenza. In relazione alla rugosità iniziale del substrato si osservano notevoli riduzioni della medesima data l'elevata finitura superficiale dello smalto. Analizzando in dettaglio i risultati ottenuti per ciascun smalto, risulta che in generale gli smalti bianchi hanno valori di rugosità inferiori rispetto a quelli colorati, come mostrato in fig.21.

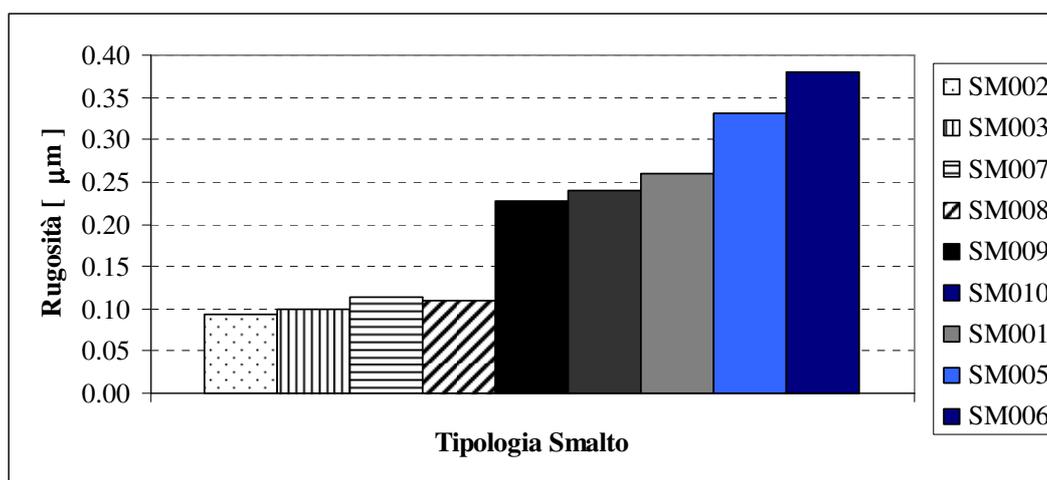


Fig.21: Rugosità media [μm] dello smalto porcellanato

### 3.5 Analisi di microstruttura

In questa sede si è condotto l'esame micrografico della sezione di composito porcellanato. Da questo studio si estrapolano informazioni utili sulle caratteristiche di microstruttura del composito, e si perviene in seconda istanza alla quantificazione dei principali parametri che caratterizzano uno tra i difetti comunemente presente negli smalti: le bolle.

#### 3.5.1 Materiali

Per l'esame micrografico si preparano gli inglobamenti in sezione di parti di provino smaltato, seguendo le stesse modalità descritte nel par. 3.3.2.1.

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare nella tabella 1 si riportano dette tipologie, con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3). Oltre alle tipologie di smalto porcellanato di composizione standard, come quelle riportate in elenco, l'indagine condotta ha interessato anche smalti non convenzionali, quali quelli presentati nella tabella 2.

#### 3.5.2 Analisi di microstruttura: zona di interstrato

Quando si parla della lamiera porcellanata si pensa ad una struttura composta ove il rivestimento è a prevalente fase vetrosa, con forte radicamento al substrato. Come già discusso, essa deriva da un processo a due stadi, la deposizione e la cottura dello smalto. In particolare durante il processo di consolidamento termico, lo smalto interagisce con il substrato ed una quota dei componenti del metallo solubilizzano nello smalto e viceversa, dando vita ad una vera e propria interfase a variazione progressiva. Dall'esame micrografico della zona di interfase tra il rivestimento ed il substrato, mostrato in fig.22, sono riscontrabili tre zone caratteristiche:

- (1) nella prima zona prossima al substrato è riscontrabile la presenza di cristalli di metallo incastonati in una struttura amorfa, la cui composizione varia dal metallo amorfo fino al vetro vero e proprio
- (2) nella seconda zona gli elementi metallici del substrato e quelli del vetro sono mescolati in una struttura amorfa
- (3) nella terza zona la presenza delle componenti metalliche tende a svanire lasciando il posto ai componenti vetrosi del rivestimento. Essa sostanzialmente tende a trasformarsi in modo graduale nel rivestimento esterno vero e proprio.

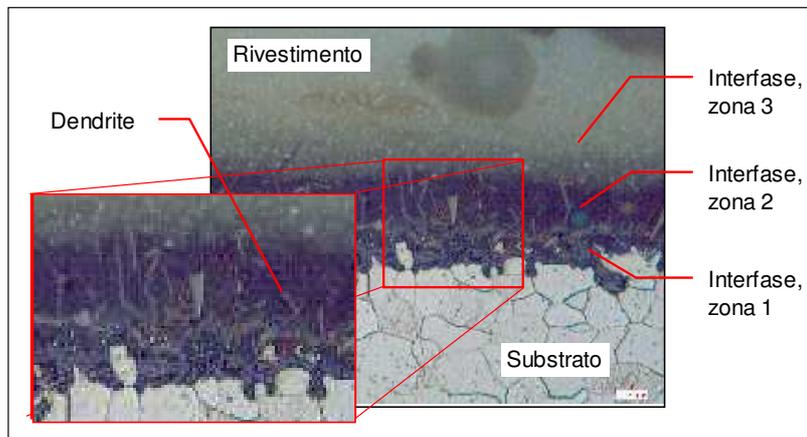


Fig.22: Dettaglio della zona di interfase: zona 1, 2, 3.

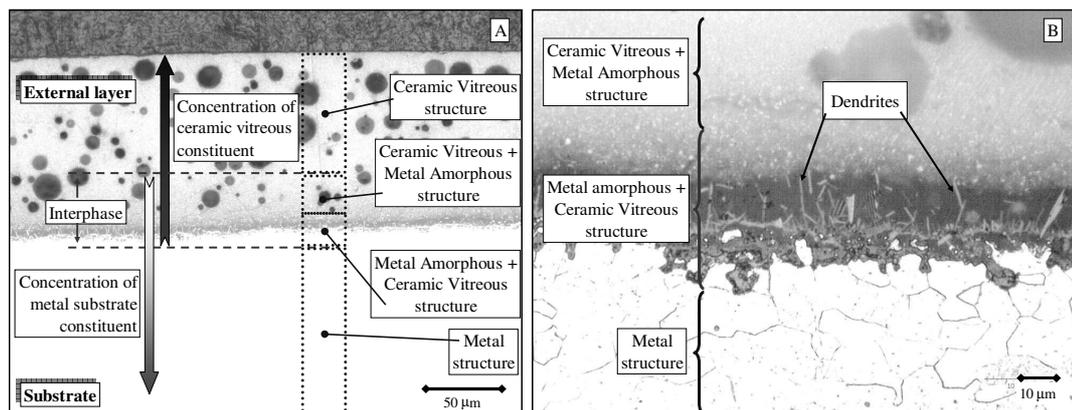


Fig.22bis: Dettaglio della zona di interfase: zona 1 (substrato), zona 2 (metallo amorfo (prevalente), struttura ceramico -vetrosa), zona 3 (struttura ceramico – vetrosa (prevalente), metallo amorfo)

Pertanto dalla cottura di un sistema binario, quale quello costituito dal metallo e dallo smalto, ne deriva una struttura composta a stratificazione graduale, con caratteristiche di composizione e funzionali variabili da strato a strato. Si passa

infatti dalla zona puramente metallica, che ha un ruolo prettamente strutturale, ovvero di resistenza, alle regioni ove i componenti metallici sono ancora dominanti rispetto a quelli ceramico-vetrosi, e a quelle ove questi prevalgono sui primi. Caratteristica è la presenza dei dendriti metallici che attraversano l'interfase e con questa determinano l'aderenza dello smalto al substrato. Si perviene dunque allo strato vetroso più esterno di rivestimento porcellanato, che è particolarmente resistente all'usura, alla corrosione e allo shock termico. Dagli spettri di composizione tracciati lungo la linea di analisi indicata in fig.24, si evidenzia come dal substrato al rivestimento diminuisca gradualmente la concentrazione di Fe, di cui sono particolarmente ricche le zone più prossime al substrato (zona 1 e 2). Particolarmente ricche di Ni sono le regioni 2 e 3, ove gli ossidi di Nickel (NiO) assumono un ruolo fondamentale, come già chiarito, nel determinare l'aderenza dello smalto al substrato. Passando dalla zona 3 al rivestimento vero e proprio, la concentrazione di Ni cala bruscamente, mentre quella del Si cresce assieme a quella dell'ossigeno. Entrambi (il Si è un elemento "reticolo - formatore") partecipano alla formazione dei ponti d'ossigeno tra le varie strutture reticolari, che determinano il comportamento tribologico del composito porcellanato. Questa caratteristica architettura dei compositi porcellanati, fa di questi materiali un materiale a stratificazione graduale con variazione progressiva della proprietà di composizione e funzionali, anche noto come "Functionally graded material"[25,26].

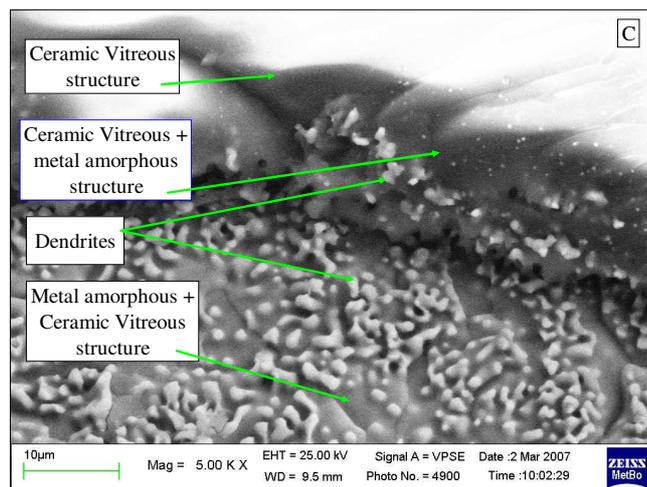


Fig.23: Esame al SEM dell'interfase: regione ricca di metallo prevalente sui componenti ceramico vetrosi, regione ricca di componenti ceramico vetrosi preponderanti rispetto ai componenti metallici, strutture dendritiche caratteristiche di entrambe le regioni, strato ceramico -vetroso

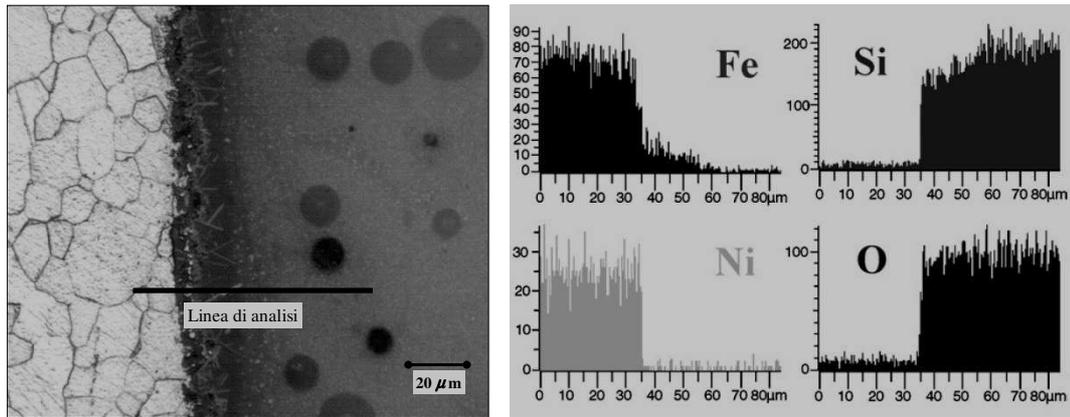


Fig.24: Analisi di composizione lungo la “linea di analisi” indicata in figura: concentrazioni di Fe e di Ni in calo e concentrazioni di Si e di O in aumento dal substrato allo strato ceramico – vetroso

### 3.5.2.1 Lo smalto vetroso: un esempio di “Functionally graded material”

Lo smalto vetroso è di recente qualificato come un “*functionally graded material*”. La ragione di tale denominazione si ritrova nella capacità di modulare le caratteristiche fisico-chimiche del rivestimento, al fine di ottimizzare il comportamento meccanico del composito.

Kieback et al affermano:

*“In a functionally graded material (FGM) the properties change gradually with position. The property gradient in the material is caused by a position-dependent chemical composition, microstructure or atomic order.”*

Alla variazione progressiva della microstruttura del rivestimento (“graded material”) corrisponde quella graduale delle proprietà (“graded functional”). In conseguenza si realizza all’interno del composito una transizione continua della composizione e delle proprietà, nel passaggio dal substrato al rivestimento. Questa particolare architettura del composito non deriva dalla mera unione di due materiali differenti, ma è il risultato di un vero e proprio “design” del materiale, e più in particolare del rivestimento, considerando fattori quali il pretrattamento del substrato, le caratteristiche costitutive della materia prima del rivestimento, il processo di deposizione e di consolidamento termico. In particolare, il pretrattamento del substrato conferisce alla superficie della lamiera determinate caratteristiche fisiche (rugosità), e chimiche (agenti di aderenza), funzionali all’aderenza del rivestimento al substrato. La materia prima (fritta) nel costituente base (silice) e nelle aggiunte ausiliare (additivi di macinazione), assieme alle sue proprietà fisiche (granulometria delle polveri, viscosità della torbida), è accuratamente selezionata in relazione alle proprietà che si vogliono conferire al

rivestimento. Resta il processo di deposizione e di consolidamento termico, ove l'interazione tra due materiali di caratteristiche fisiche e chimiche così dissimili, come descritto prima, determina lo sviluppo della particolare architettura stratificata in seno al composito.

Le motivazioni principali per lo sviluppo dei rivestimenti “functionally graded” si riconducono alla necessità di rivestire il substrato, per proteggerlo dagli attacchi corrosivi e conferire al rivestimento proprietà di elevata aderenza, resistenza termica e all'usura abrasiva.

H.Paulino et al sottolineano questa necessità, affermando:

*“The emergence of functionally graded materials is the outcome of the need to accommodate material exposure to non-uniform service requirements”*

La capacità di progettare un materiale, la cui risposta sia regolabile in relazione a esigenze funzionali di vario tipo (aderenza, resistenza alla sollecitazione termica, stabilità chimica, resistenza all'usura), è alla base dei “functionally graded materials”. In condizioni di servizio, un componente è potenzialmente esposto a un sistema variegato di sollecitazioni, alcune di fatto non prevedibili. L'applicazione del rivestimento irrobustisce il substrato di partenza, per elevare le prestazioni del componente.

### 3.5.3 Parametri di microstruttura: studio quantitativo

Come è chiaramente evidente dagli esami micrografici condotti, la totalità dei rivestimenti utilizzati presenta una struttura bollosa, passando da una numerosa concentrazione di piccole bolle in prossimità dell'interfaccia, ad una presenza inferiore di bolle ma di dimensioni maggiori in superficie. In questa sezione dopo una succinta rassegna teorica circa i meccanismi di genesi delle bolle nello smalto, si presenta lo studio quantitativo condotto riguardo ai parametri che caratterizzano questo difetto, attraverso un piano prove di esami micrografici robusto e consistente.

#### 3.5.3.1 Presupposti teorici[31]

Al fine di controllare e conservare a livelli accettabili il fenomeno della formazione delle bolle negli smalti, si può intervenire sui seguenti fattori regolatori:

- composizione dello smalto
- tecnica di smaltatura
- caratteristiche reologiche della torbida
- ciclo di cottura

Nella maggior parte dei casi le bolle possono essere ignorate perché sono poco numerose di piccolo diametro, e hanno poca influenza sulla qualità dello smalto se restano bloccate al suo interno. Sono tuttavia deleterie nei confronti della resistenza all'abrasione, poiché una volta aperte per asportazione dello strato superficiale di smalto, ne aumentano la rugosità trattenendo lo sporco. Se invece sono piccole ma abbastanza numerose, possono alterare l'aspetto superficiale modificando la brillantezza superficiale o l'opacità senza tuttavia creare difetti apprezzabili.

Le cavità intergranulari della fritta dello smalto sono il primo punto di partenza per la formazione delle bolle. In conseguenza al crescere della finezza delle particelle, cresce la densità di piccole bolle. Un ciclo di cottura rapido produce bolle piccole ma numerose, mentre un ciclo di cottura lento ne produce di meno numerose anche se relativamente più larghe. Questo in quanto la fusione più lenta dello smalto comporta un migliore riempimento dei vuoti tra i grani. Durante il processo di cottura, le bolle possono coagulare tra di loro per poi arrivare alla superficie esplodendo, oppure restano intrappolate all'interno dello smalto quando la viscosità dello smalto è piuttosto alta, ed i tempi sono contenuti.

Composti più refrattari quali quarzo, allumina, silicato di zirconio, corindone, esercitano una forte influenza sulla fusibilità. Pertanto anche se di fatto si ha una diminuzione della porosità e del diametro medio dei pori, questa è tuttavia contrastata dal fatto che quegli stessi composti favoriscono la nucleazione e l'accrescimento di bolle. Anche i feldspati o le nefeline di maggiore fusibilità generano effetti contrastanti. Questi assorbiti dalla fase vetrosa accrescono il volume di tale fase disponibile per l'accrescimento delle bolle, ma nel contempo aumentano la viscosità della fase vetrosa. L'aggiunta di composti che facilmente si sciolgono nella fase vetrosa aumentandone la fusibilità, come il carbonato di calcio, l'ossido di zinco o la wollastonite, generalmente provocano un aumento del numero e del volume delle bolle.

D'altra parte si possono avere anche cause meno "naturali" di genesi delle bolle, quali:

- 1- nucleazione e accrescimento nel fuso di una fase gassosa
- 2- bolle causate da reazioni dei componenti
- 3- bolle che si generano al momento della smaltatura
- 4- bolle causate da un'incompleta evoluzione del frittaggio
- 5- bolle che si formano all'applicazione di più strati di smalto
- 6- bolle causate da sali solubili
- 7- bolle causate da materiali cristallini.

Nel primo caso la formazione delle bolle è favorita dall'accrescimento di nuclei di gas nelle zone ove il fuso è in contatto con la superficie rugosa del substrato. Possono causare bolle in seguito alla cessione di ossigeno, anche pigmenti a base di cobalto e manganese, particolarmente quando la struttura cristallina del pigmento viene distrutta per l'aggressione dello smalto fuso. Anche le argille usate come sospensivanti per le fritte, durante la cottura producono una certa quantità di gas che può influire notevolmente sulla struttura bollosa del sistema. Si tratta solitamente di miscele di argille naturali, che contengono al loro interno una certa quantità di materiale organico, oltre che composti di ferro o materiale inerte. Causa la presenza di questi ultimi componenti, le argille per smalti assumono una colorazione rossastra. Dopo l'applicazione la maggior parte dell'acqua è eliminata per essiccazione, poi durante i primi minuti di cottura l'acqua residua e il materiale organico presente nelle argille, producono gas che possono disperdersi nell'atmosfera del forno, o restare intrappolate nella matrice vetrosa. In questo primo stadio la presenza delle bolle è molto elevata. Proseguendo la fusione, le bolle si fondono una con l'altra, e se la tensione superficiale lo consente, si disperdono nell'atmosfera del forno, altrimenti restano inglobate nello smalto. Su alti spessori di smalto si è visto che le bolle di dimensioni maggiori sono quelle prossime alla superficie, mentre sono di dimensioni inferiori se vicine al substrato; bollosità più uniforme si è invece mostrata su strati sottili di smalto. Argille diverse hanno dato bollosità diverse, ma tutte hanno mostrato una proporzione diretta tra quantità d'argilla presente e densità di bolle. E' infatti nella distruzione del reticolo dell'argilla, uno dei principali fattori che stabilizza la struttura bollosa nello smalto.

Negli smalti ottenuti con tecnologia a polvere, non essendovi presenza di argille, la struttura bollosa è in gran parte attribuibile alla presenza d'aria negli interspazi tra i grani. Rispetto a quelli ottenuti con tecnologia a liquido, in questi la genesi delle bolle in seno allo smalto non risulta un fattore di fatto controllabile.

Per quanto riguarda la terza delle cause di genesi, è indispensabile considerare in quale rapporto sia il decapaggio della lamiera, con la struttura bollosa. A determinare quest'ultima concorrono i gas che si liberano dalla lamiera durante la smaltatura ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ), le caratteristiche superficiali della lamiera come già anticipato, la struttura metallografica, e la reattività della lamiera. Ad esempio un decapaggio troppo spinto ha come conseguenza una rugosità eccessiva, con conseguente manifestazioni di difetti.

Restano le bolle causate da un'incompleta evoluzione del frittaggio. Infatti le fritte contengono anche gas occluso al momento della fusione, e inoltre lo possono sviluppare per completamento del processo di fusione che continua ad evolversi in quello di cottura dello smalto. Tutte le fritte contengono bolle, anche perché il processo stesso di frittaggio non prevede la loro eliminazione come accade per il vetro. In generale le bolle più grandi e visibili occluse al momento della fusione, vengono aperte durante la macinazione, mentre quelle più piccole possono coagulare durante la cottura dello smalto, per poi arrivare alla superficie ed esplodere.

Centri di nucleazione delle bolle costituiscono superfici di confine fra due strati di smalto successivi. Si tratta infatti di siti preferenziali per la nucleazione ed accrescimento di bolle. Il fenomeno è particolarmente evidente quando il primo strato di smalto è già secco, in quanto l'acqua del secondo strato penetra nei vuoti, e ne espelle l'aria con formazione di bolle che possono arrivare anche subito alla superficie se lo smalto è sufficientemente fluido.

Anche i sali solubili, costituiti prevalentemente da solfati ed anidride solforica, che si liberano ad elevata temperatura, concorrono alla genesi delle bolle in seno allo smalto. Infine si evidenzia che anche i composti cristallini aggiunti alle fritte, favoriscono la formazione e lo sviluppo delle bolle. In particolare i granuli di quarzo presenti nello smalto di fondo, consentono una ricombinazione delle bollicine piccole con quelle un po' più grandi, riducendo la fragilità dello smalto di copertura.

#### 3.5.3.2 Metodo d'indagine

Preparati i campioni si compie l'esame micrografico al microscopio ottico, e si elabora poi l'immagine acquisita con l'ausilio dell'interfaccia software di Image J. Per ogni tipologia di smalto sono stati osservati almeno quattro campioni, realizzando per ciascun campione almeno 6 acquisizioni.

Nel dettaglio si è seguito il seguente percorso di analisi:

- acquisizione dell'immagine

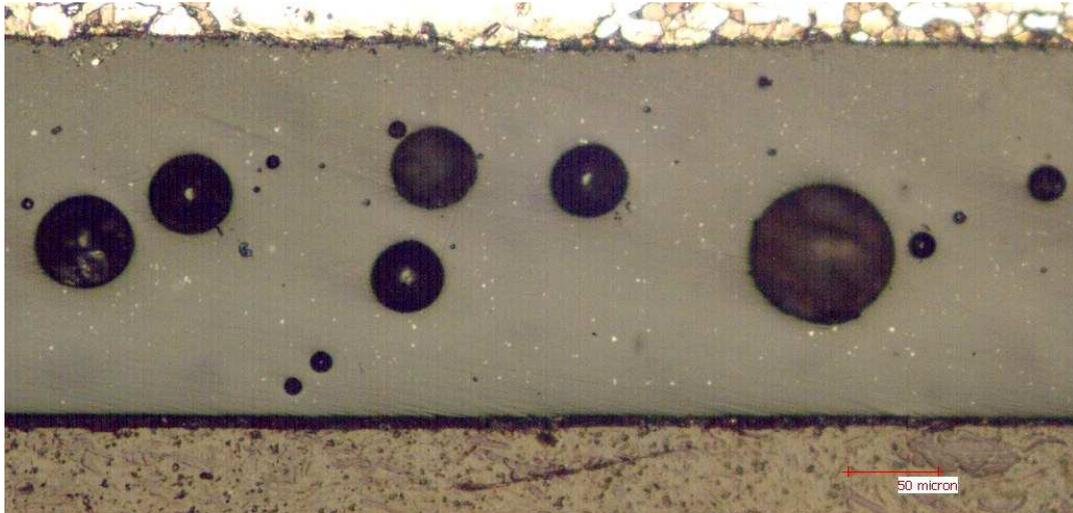


Fig.25: Esame micrografico: tipologia SM009

- elaborazione dell'immagine

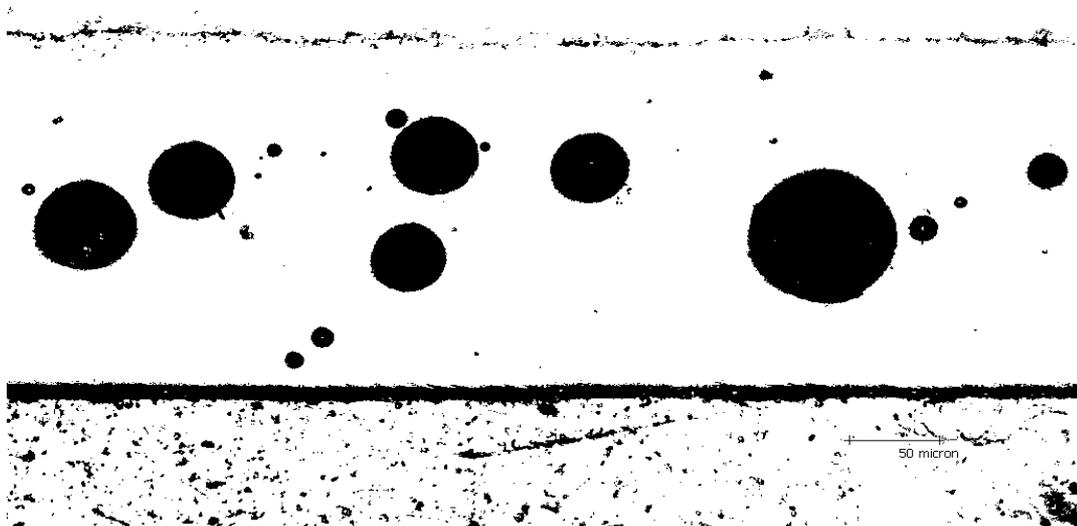


Fig.26: Esame micrografico: elaborazione con ImageJ

- individuazione delle bolle e calcolo dei relativi parametri:

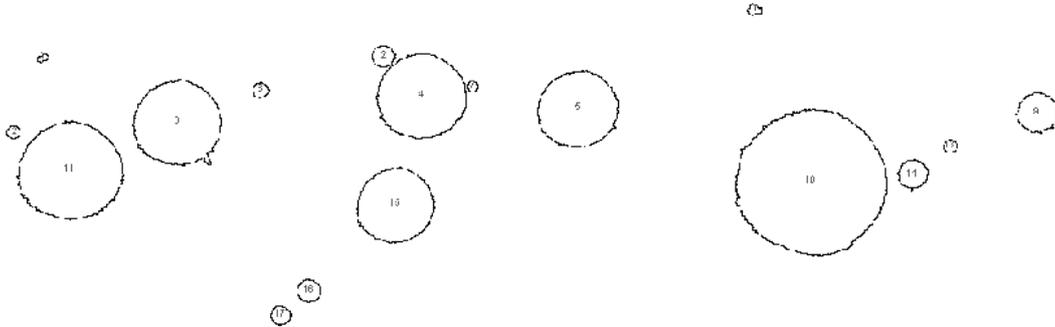


Fig.27: Esame micrografico: identificazione delle bolle con ImageJ

1. densità %: si tratta di un parametro rendiconto della % di pieno e si calcola come segue:

$$Densità\% = \left(1 - \frac{Area_{oggetti}}{Area_{totale}}\right) \times 100 \quad (12)$$

2. percentuale delle bolle: rappresenta l'area del vuoto valutata rispetto al pieno, ed è quindi il complementare ad uno della "Densità %"
3. diametro medio degli oggetti[ $\mu\text{m}$ ]: ottenuto come media degli assi principali dell'ellisse che include la bolla
4. circolarità degli oggetti: scostamento dell'ellisse dalla circonferenza massima che contiene la bolla.

Si fornisce di seguito la tabella dati n°22 relativa al presente esame micrografico proposto come esempio. Questa procedura di analisi micrografica è stata poi estesa alla totalità degli esami micrografici effettuati in questa sede per ogni tipologia di smalto.

Oggetto	Area [ $\mu\text{m}$ ] <sup>2</sup>	Perimetro [ $\mu\text{m}$ ]	Circolarità	Diametro [ $\mu\text{m}$ ]
1	33.5	24.7	0.68	8.32
2	114.3	40.4	0.88	13.12
3	17.91	17.5	0.74	6.63
4	1798.8	169.7	0.79	50.85
5	1457.1	150.7	0.81	45.52
6	1786.3	180.6	0.69	53.75
7	27.1	19.2	0.93	6.58
8	54.4	27.7	0.89	9.08
9	380.3	79.7	0.75	23.95
10	5191.3	295.9	0.75	84.89
11	2409.6	205.3	0.72	59.21
12	41.6	23.3	0.96	8.098
13	40.6	23.3	0.94	8.098
14	200.4	57.8	0.75	18.17
15	1357.7	145.6	0.81	44.31
16	124	41.8	0.89	13.42
17	85.9	35.9	0.84	11.29

Tab.22:Esame micrografico: parametri degli oggetti

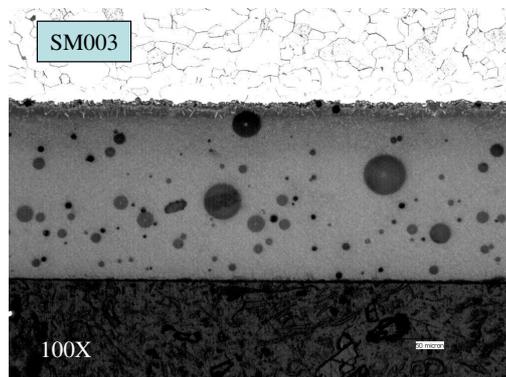
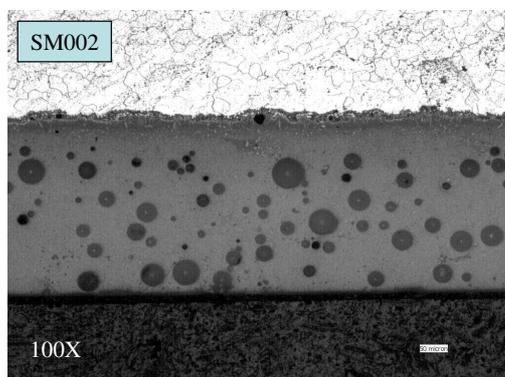
Si riporta quindi la tabella di sintesi n°23, ove è indicato il grado di bollosità della sezione di smalto oggetto dell'analisi effettuata.

Conteggio	Area totale [ $\mu\text{m}$ ] <sup>2</sup>	Area media [ $\mu\text{m}$ ] <sup>2</sup>	Densità % di Bolle
17	15121	889	12.6 %

Tab.23: Esame micrografico: Densità % di bolle

La presente analisi delle immagini micrografiche è stata eseguita impostando la soglia minima di acquisizione dei vuoti sui 5  $\mu\text{m}$ .

Si fornisce in fig.28 un esempio rappresentativo di esame micrografico per ciascuna tipologia di smalto porcellanato.



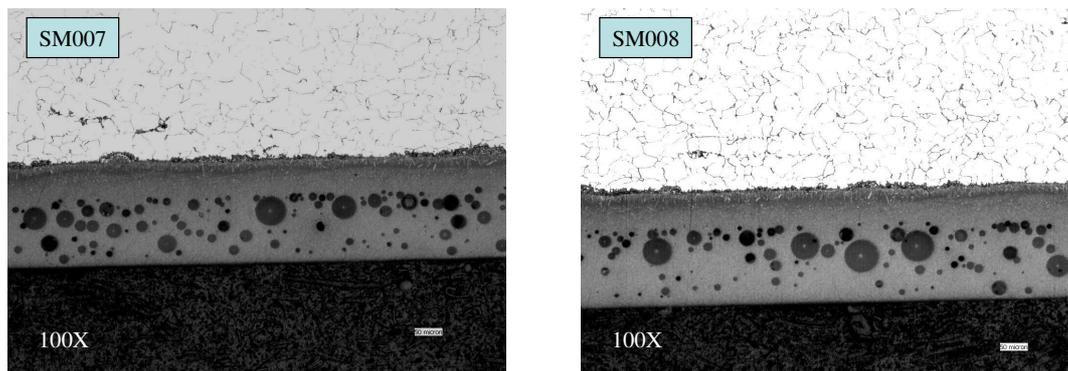


Fig.28: Esami micrografici : Smalti Bianchi

In questa sede oltre a fornire i parametri medi descrittivi della distribuzione di bolle in seno allo smalto, calcolati su più sezioni estratte da più provini della particolare tipologia presa in esame, si è condotto uno studio più esteso concernente un numero significativo di sezioni estratte da un provino appartenente alla tipologia considerata. Come evidenziato nella fig.29 a seguire, per ciascun provino di ogni tipologia sono state inglobate quattro sezioni, di cui due di estremità e due centrali. Poi per ciascun sezione inglobata è stato effettuato un numero minimo di 6 esami micrografici. In un solo caso invece si sono considerate per uno stesso provino di una determinata tipologia di smalto (SM009), più sezioni oltre alle 4 solitamente considerate. Questo è stato fatto al fine di verificare se la densità % di bolle del particolare smalto preso in considerazione possiede o meno un carattere conservativo. In particolare si è considerato un provino smaltato della tipologia di smalto nero SM009, e si sono condotti gli esami micrografici in 10 sezioni del provino, realizzando un numero minimo di 12 acquisizioni per sezione di provino smaltato (6 per ciascun lato smaltato). Le sezioni scelte sono quelle annerite e numerate indicate in fig.29

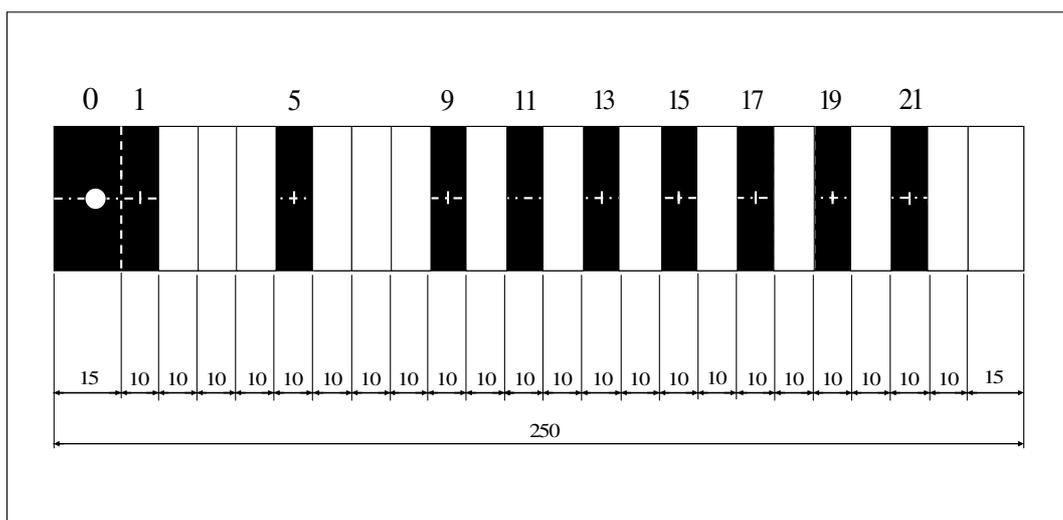


Fig.29: Esame micrografico: Identificazione delle sezioni oggetto dell'esame micrografico

### 3.5.3.3 Risultati

Prima di fornire i risultati complessivi caratterizzanti ciascuna tipologia di smalto porcellanato in termini di parametri medi, si presentano i dati relativi allo studio esteso condotto per il provino n°8 della tipologia di smalto SM009. Questo al fine di verificare se esiste o meno un effetto di variazione consistente della densità % di bolle in seno allo strato di rivestimento porcellanato del provino preso in esame. Nella tabella n°24 si presentano i dati medi caratterizzanti ciascuna sezione, in termini di densità % di pieno, densità % di bolle, circolarità, e diametro [ $\mu\text{m}$ ].

Sezione	Ripetizioni	% Bolle	% Pieno	Circolarità		Diametro [ $\mu\text{m}$ ]	
				Med	Dev. St.	Med	Dev. St.
0	12	15%	85%	0.80	0.04	30.13	5.70
1	12	17%	83%	0.81	0.03	27.22	2.63
5	12	17%	83%	0.81	0.02	25.71	4.45
9	12	16%	84%	0.79	0.03	27.73	3.84
11	12	15%	85%	0.77	0.03	27.69	5.08
13	12	16%	84%	0.79	0.02	27.26	4.28
15	12	17%	83%	0.80	0.03	-	-
17	12	17%	83%	0.80	0.02	-	-
19	12	15%	85%	0.84	0.04	-	-
21	12	17%	83%	0.83	0.02	-	-
<b>Media</b>		16%	84%	0.80		27.62	
<b>Dev.St.</b>		0.01	0.01	0.02		1.43	
<b>C.V.%</b>		6%	1%	2%		5%	

Tab.24 : Parametri medi di microstruttura

Come si può osservare dalla tabella dati n° 24, la densità % di bolle dello smalto SM009 subisce da sezione a sezione piccole variazioni %, che confermano il carattere conservativo di questo parametro da sezione a sezione. Stesse considerazioni si estendono alla circolarità e al diametro degli oggetti. Si presentano a seguire la distribuzione della densità % di pieno, della densità % di bolle e della circolarità delle bolle per il particolare provino esaminato, mediante gli istogrammi di fig.30,31,32

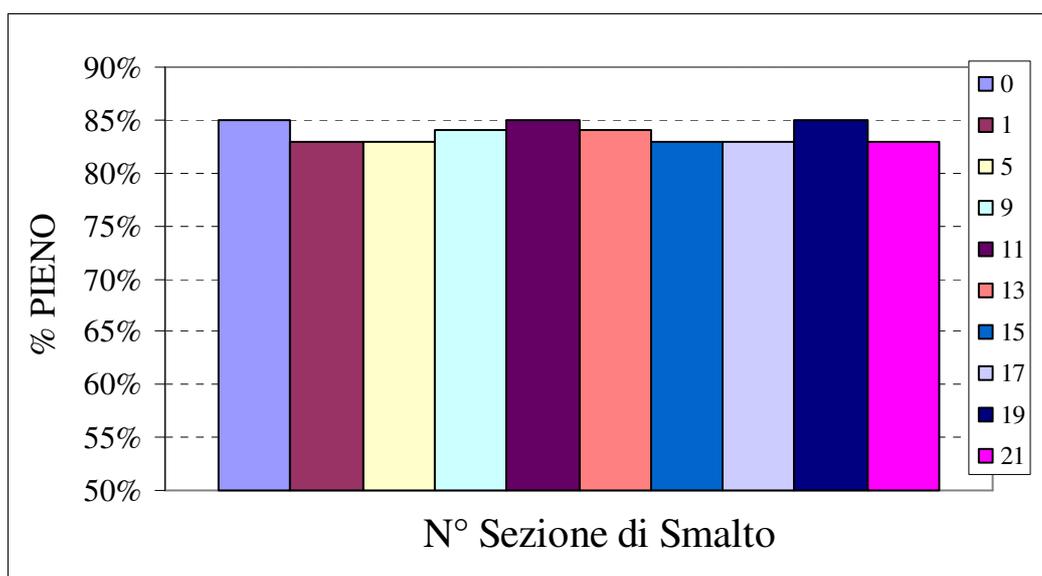


Fig.30 : Distribuzione della Densità % di pieno: provino n°8 (SM009)

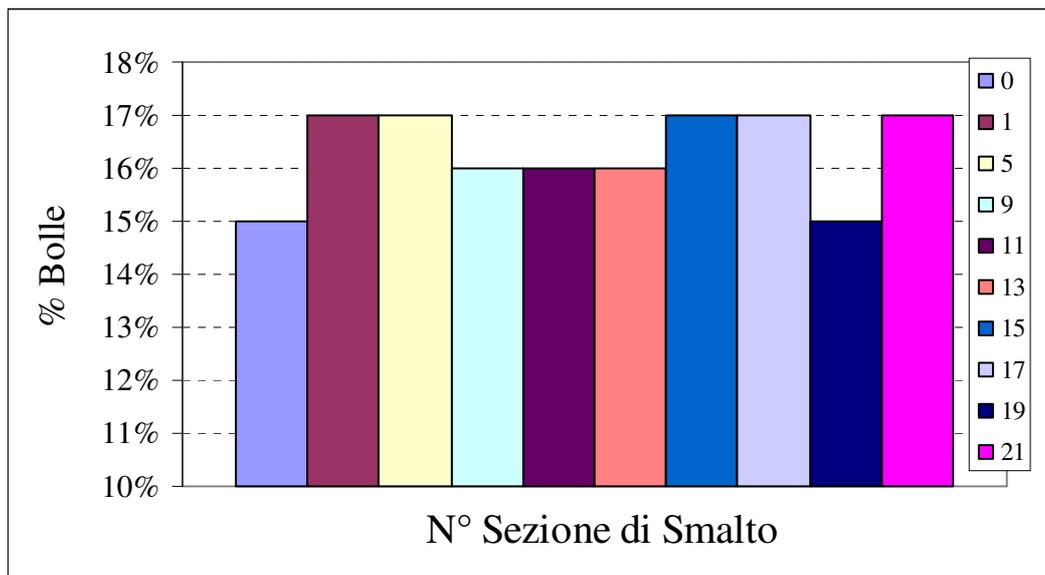


Fig.31: Distribuzione della Densità % di bolle: provino n°8 (SM009)

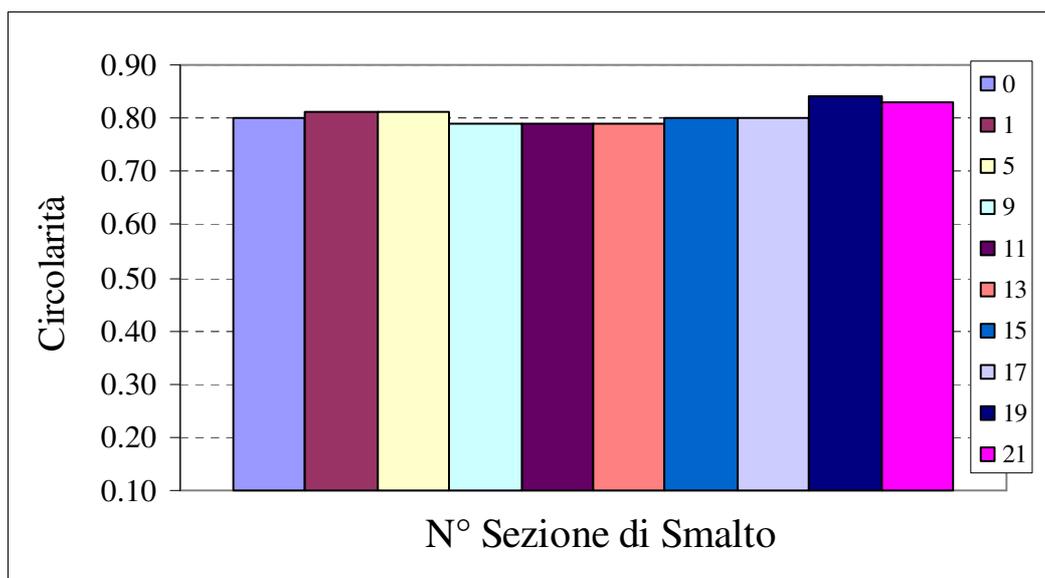


Fig.32: Distribuzione della Circolarità delle bolle: provino n°8 (SM009)

Si presentano quindi i dati medi di densità % di pieno, di circolarità e diametro medio [ $\mu\text{m}$ ] calcolati per le tipologie di smalto porcellanato investigate, con indicazione delle ripetizioni effettuate per ciascuna tipologia. Questi si presentano nelle tabelle n° 25 e 26, e la distribuzione dei suddetti parametri mediante gli istogrammi di fig.33,34,35,36.

Capitolo 3: Caratterizzazione del rivestimento: parametri fisici e di microstruttura

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	% Pieno	Dev. St.
SM001	Grigio	Liquido	10	86%	0.03
SM002	Bianco	Liquido	19	89%	0.05
SM003	Bianco	Liquido	17	90%	0.07
SM005	Blu + Y	Liquido	39	86%	0.04
SM006	Blu	Liquido	57	85%	0.05
SM007	Bianco	Polvere	34	89%	0.07
SM008	Bianco	Polvere	12	81%	0.09
SM009	Nero	Polvere	157	83%	0.02
SM010	Nero	Polvere	4	92%	0.01
SM012 0.15%	Blu	Polvere	24	95%	0.02
SM012 0.30%	Blu	Polvere	24	95%	0.02

Tab.25. : Dati medi: Densità % di pieno

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	Circolarità	Dev. St.	Diametro [ $\mu\text{m}$ ]	Dev. St.
SM001	Grigio	Liquido	(9)-(8)	0.59	0.05	15.43	0.82
SM002	Bianco	Liquido	(42)-(31)	0.79	0.05	11.84	0.86
SM003	Bianco	Liquido	(13)-(5)	0.75	0.04	10.99	0.56
SM005	Blu + Y	Liquido	(30)-(34)	0.82	0.07	15.36	1.26
SM006	Blu	Liquido	(40)-(26)	0.78	0.07	13.80	1.34
SM007	Bianco	Polvere	(23)-(26)	0.82	0.05	12.68	0.73
SM008	Bianco	Polvere	(8)-(3)	0.79	0.040	13.36	2.00
SM009	Nero	Polvere	(132)-(61)	0.79	0.07	25.24	2.32
SM010	Nero	Polvere	(4)-(4)	0.71	0.040	15.47	2.38
SM012 0.15%	Blu	Liquido	(24)-(24)	0.84	0.053	7.77	1.84
SM012 0.30%	Blu	Liquido	(24)-(24)	0.83	0.054	7.80	1.90

Tab.26. : Dati medi: Circolarità e Diametro [ $\mu\text{m}$ ]

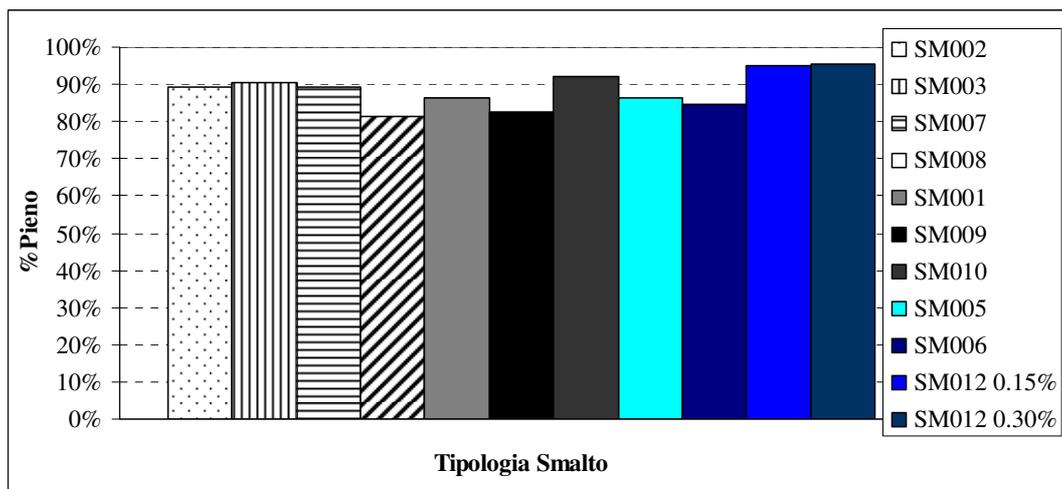


Fig.33: Distribuzione della Densità % di pieno

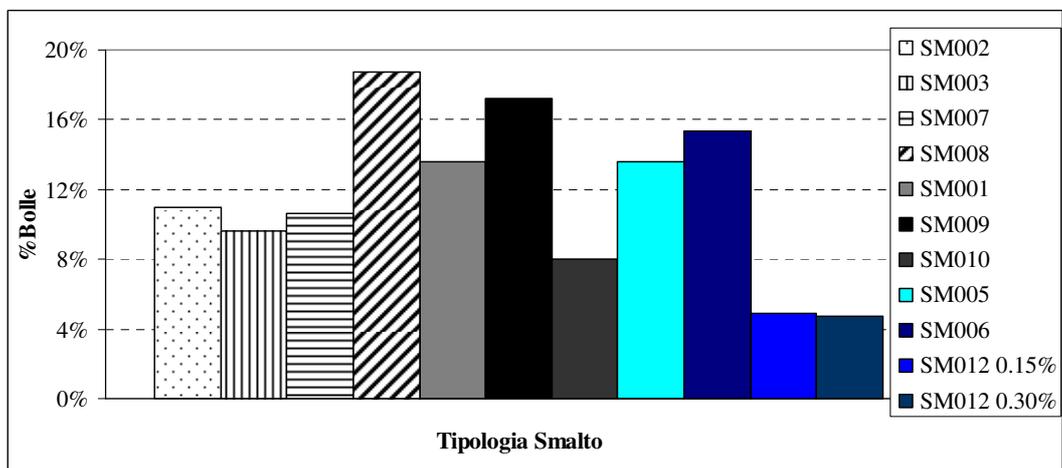


Fig.34: Distribuzione della Densità % di bolle

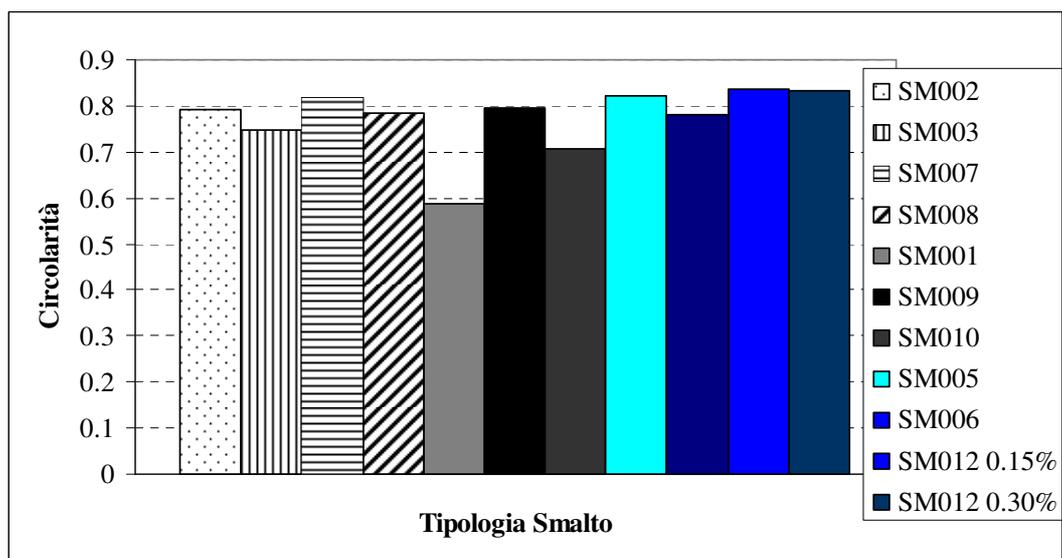


Fig.35: Distribuzione della Circolarità delle bolle

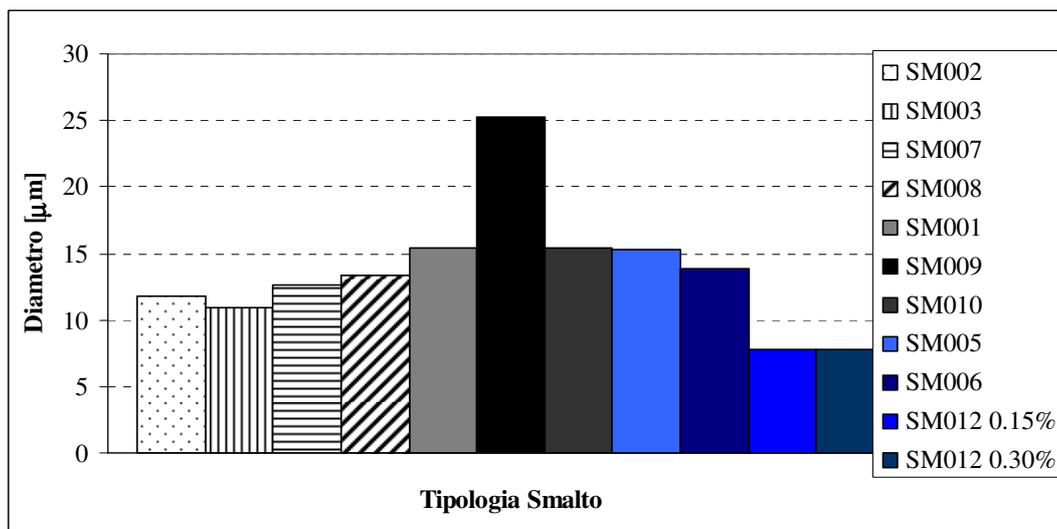


Fig.36: Distribuzione della Diametro delle bolle [µm]

Dall'esame dei dati riportati nella tabella n°25, non si osservano variazioni significative della densità % di pieno da smalto a smalto, fatta eccezione per gli smalti non convenzionali (SM012 N.S. 0.15 %, SM012 N.S. 0.30%) che mostrano i più bassi valori di densità % di bolle rispetto agli smalti di composizione standard. Tra gli smalti bianchi la densità % di bolle è quasi costante e pari al 10% per le tipologie SM002, SM003, SM007, mentre subisce una variazione significativa per la specie SM008, aggirandosi intorno al 20%. In particolare si osserva come lo smalto SM003 del produttore 2 ottenuto con tecnologia a liquido sia meno bolloso del corrispondente smalto SM008 ottenuto con tecnologia a polvere. Anche tra gli smalti blu la densità % di bolle si conserva quasi costante e pari al 15%. Tuttavia gli smalti blu SM012 N.S. 0.15 %, SM012 N.S. 0.30%, a cui è stato aggiunto a livello di frittta rispettivamente lo 0.15% in peso e lo 0.30% in peso di  $Al_2O_3$  nanometrica, sono meno bollosi dei corrispondenti di composizione standard, avendo un valore medio di densità % di bolle intorno al 5%. Ciò risulta ben evidente dall'osservazione degli esami micrografici delle tipologie SM006, SM012 0.15%, SM012 0.30%, proposti nella fig.37,38,39. Ciò attribuisce all' $Al_2O_3$  nanometrica un effetto densificante di rilievo.

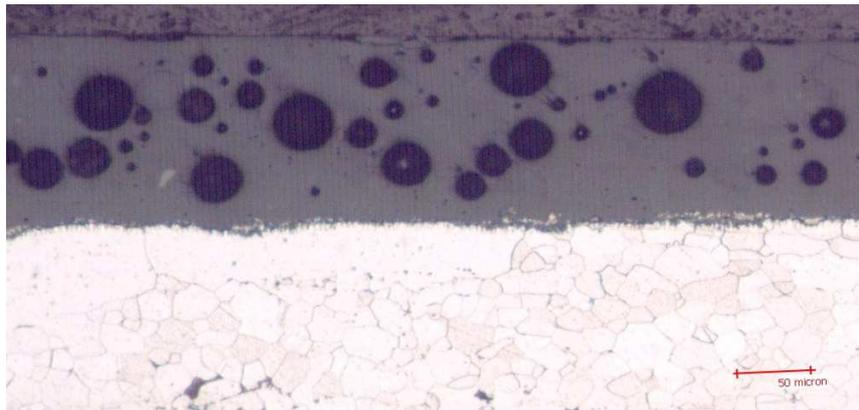


Fig.37: Esame micrografico: SM006

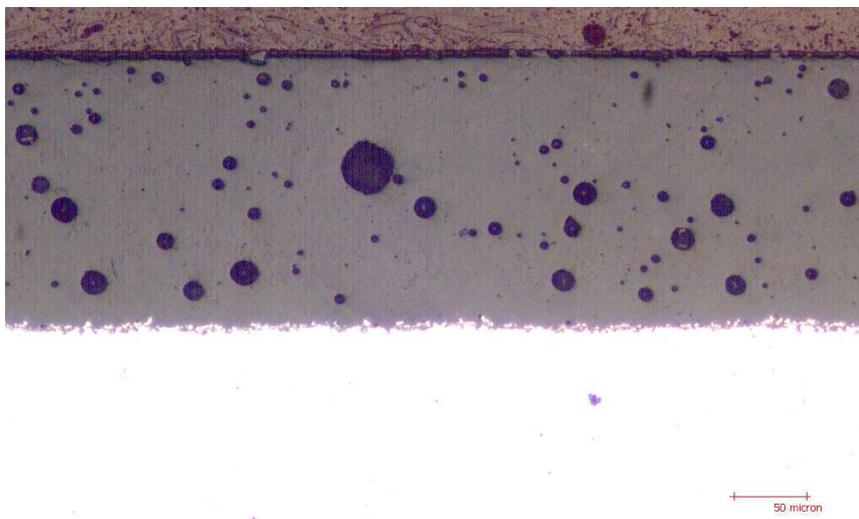


Fig.38: Esame micrografico: SM012 0.15%

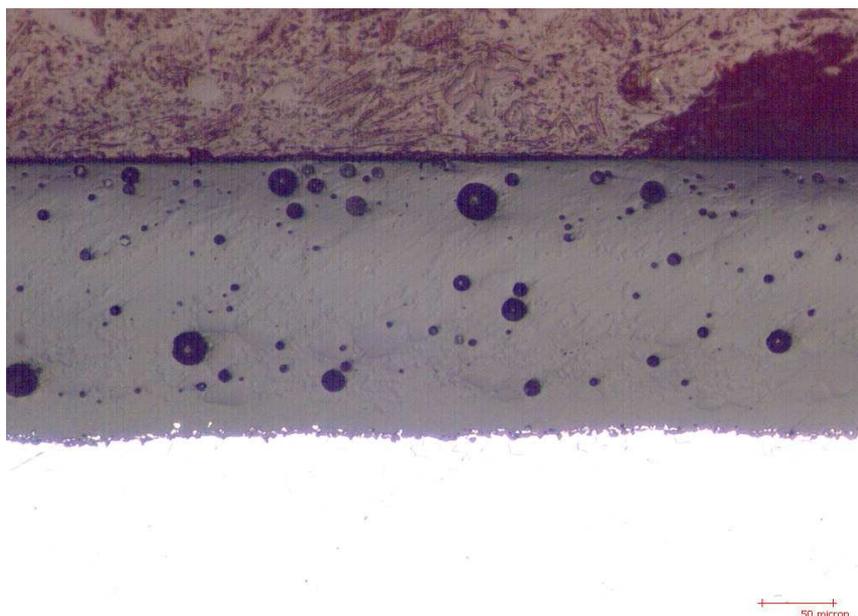


Fig.39: Esame micrografico: SM012 0.30%

Tra gli smalti neri si osservano invece variazioni significative della densità % di bolle, passando dalla tipologia di smalto SM009 del produttore 2 ove si aggira intorno al 17%, alla tipologia SM010 del produttore 1 che mostra un valore medio pari al 8%.

Per tutte le specie di smalto considerate la circolarità delle bolle è pari a 0.8, fatta eccezione per lo smalto grigio SM001 per cui assume un valore molto minore e pari a 0.5.

Dallo studio della distribuzione del diametro delle bolle in seno allo smalto, si passa dalle bolle di grande diametro caratteristiche dello smalto SM009, a quelle di piccolo diametro proprie degli smalti non convenzionali SM012 N.S. 0.15 %, SM012 N.S. 0.30%, a riprova della riduzione di porosità indotta dall'aggiunta dell'allumina nanometrica.

#### 3.5.3.3.1 Distribuzione delle bolle in seno al rivestimento porcellanato

In questa sede si è rilevato mediante software dedicato all'esame micrografico (ImageJ), il rilievo dello spessore [ $\mu\text{m}$ ] dello strato di rivestimento, per metterlo poi in relazione con la densità % di bolle media calcolata per la sezione di smalto considerata. Questo tipo di operazione è stata effettuata per la gran parte degli esami micrografici effettuati, ed i risultati principali ottenuti sono esposti di seguito, nelle tab. 27-31, e nei grafici di fig.40-44.

Provino	% Bolle	Spessore [ $\mu\text{m}$ ]
SM002 10x_1_2.tif	6%	231.454
SM002 10x_1_4.tif	5%	163.579
SM002 10x_2_3.tif	5%	141.182
SM002 10x_3_1.tif	7%	286.888
SM002 10x_3_2.tif	7%	287.901
SM002 10x_3_3.tif	7%	282.254
SM002 10x_3_5.tif	6%	242.923

Tab.27: % Bolle – Spessore[ $\mu\text{m}$ ]: SM002

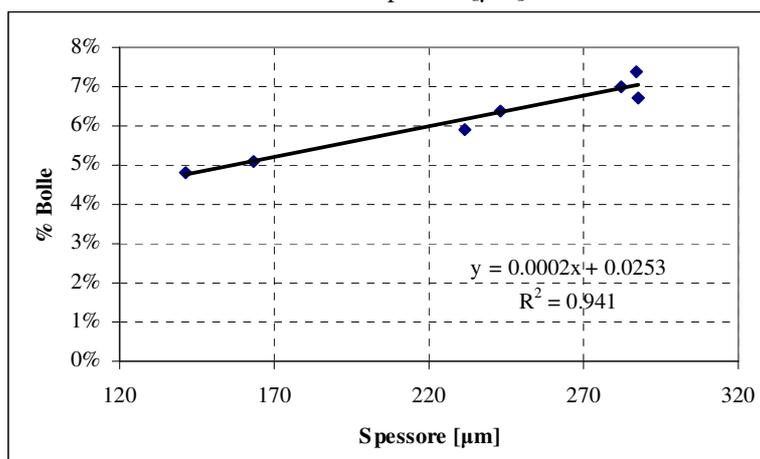


Fig.40: % Bolle - Spessore[ $\mu\text{m}$ ]: SM002

Provino	% Bolle	Spessore [ $\mu\text{m}$ ]
SM005 10x_1_1.tif	0.156	148.879
SM005 10x_1_8.tif	0.136	130.206
SM005 10x_1_10.tif	0.12	106.517
SM005 10x_1_12.tif	0.097	95.601
SM005 10x_1_15.tif	0.109	99.95
SM005 10x_1_18.tif	0.12	106.404
SM005 10x_1_19.tif	0.117	111.637
SM005 10x_1_21.tif	0.114	101.252
SM005 10x_1_25.tif	0.112	111.626

Tab.28: % Bolle – Spessore[ $\mu\text{m}$ ]: SM005

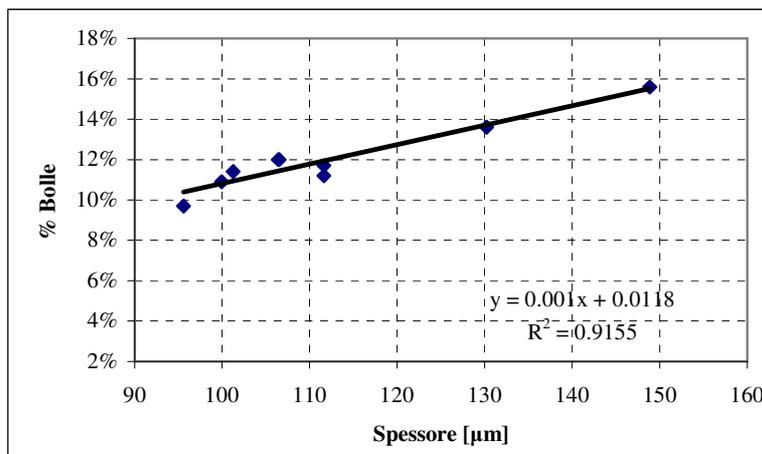


Fig.41: % Bolle - Spessore[µm]: SM005

Provino	% Bolle	Spessore [µm]
SM006 10x_1_9.tif	0.088	118.129
SM006 10x_1_3.tif	0.0901	111.779
SM006 10x_1_15.tif	0.092	93.491
SM006 10x_1_7.jpg	0.119	138.802
SM006 10x_1_14.tif	0.142	180.344
SM006 10x_1_25.tif	0.185	235.846
SM006 10x_1_19.tif	0.144	234.894
SM006 10x_1_24.tif	0.162	243.125

Tab.29: % Bolle – Spessore[µm]: SM006

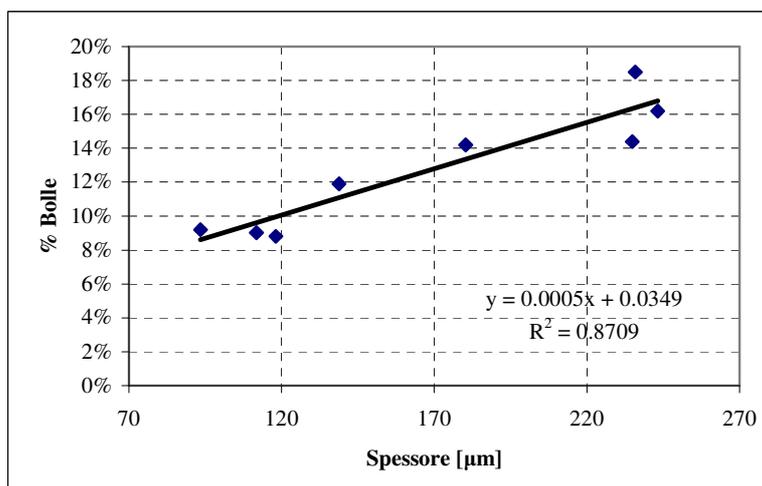


Fig.42: % Bolle - Spessore[µm]: SM006

Provino	% Bolle	Spessore [ $\mu\text{m}$ ]
40NGZPF2L8A_15_L_1.tif	20%	280.961
40NGZPF2L8B_15_C_2.tif	18%	269.285
40NGZPF2L8B_15_C_2.tif	19%	270.167
40NGZPF2L8B_15_L_2.tif	17%	261.088
40NGZPF2L8B_15_L_3.tif	12%	238.839
40NGZPF2L8A_17_L_1.tif	21%	279.452
40NGZPF2L8B_17_L_2.tif	16%	260.241
40NGZPF2L8B_17_L_3.tif	14%	243.732
40NGZPF2L8A_19_L_1.tif	19%	291.298
40NGZPF2L8B_19_L_2.tif	15%	261.194
40NGZPF2L8B_19_L_3.tif	13%	241.863
40NGZPF2L8A_21_L_1.tif	20%	282.774
40NGZPF2L8B_21_C_1.tif	22%	300.102
40NGZPF2L8B_21_C_2.tif	15%	246.921
40NGZPF2L8B_21_L_2.tif	14%	250.739
40NGZPF2L8B_21_L_3.tif	13%	234.534

Tab.30: % Bolle – Spessore[ $\mu\text{m}$ ]: SM009

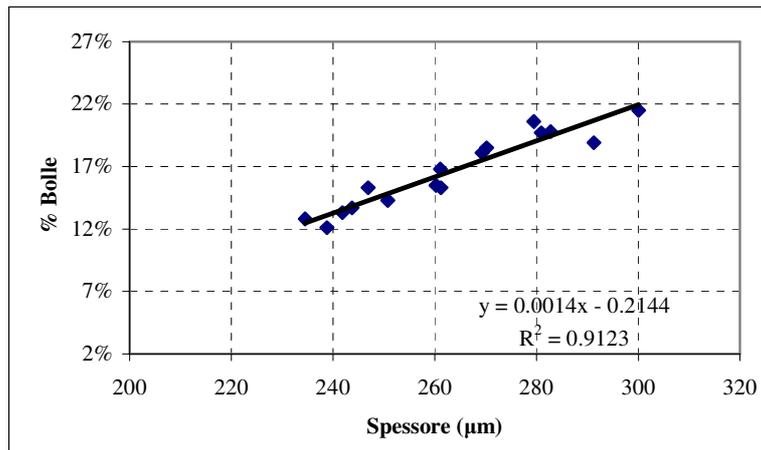


Fig.43: % Bolle - Spessore[ $\mu\text{m}$ ]: SM009

Provino	% Bolle	Spessore [ $\mu\text{m}$ ]
8_2_1_10x.tif	4%	193.747
1_1_2_10x.tif	4%	154.285
1_1_1_10x.tif	4%	162.807
7_2_1_10x.tif	5%	190.158
8_1_1_10x.tif	5%	194.086
8_1_2_10x.tif	5%	200.003
2_2_3_10x.tif	5%	192.479
1_1_3_10x.tif	6%	256.815
1_2_3_10x.tif	7%	297.62
8_1_3_10x.tif	5%	196.07

Tab.31: % Bolle – Spessore[ $\mu\text{m}$ ]: SM012 0.30%

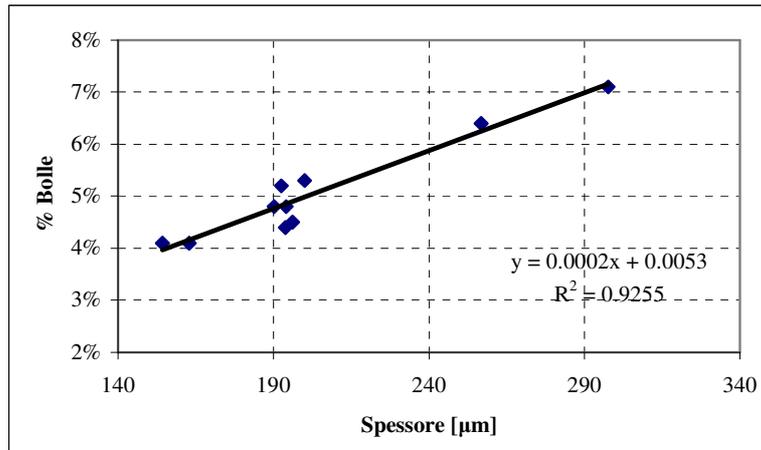


Fig.44: % Bolle - Spessore[µm]: SM012 0.30%

Si osserva sperimentalmente che al crescere dello spessore[µm] dello strato di rivestimento porcellanato, cresce la densità % di bolle. Strati di smalto più spessi sono potenzialmente più bollosi.

### 3.6 Mappe di relazione e conclusioni

Le indagini fin qui esposte consentono di individuare delle mappe che pongono in relazione alcuni dei parametri misurati. Si presentano pertanto le mappe di relazione tra i parametri di struttura (densità, densità % di bolle, durezza HV, rugosità Ra) determinati.

In particolare si presentano le seguenti mappe di relazione:

- Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] – Microdurezza [MPa]
- Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] - Densità % di pieno
- Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] - Densità % di bolle
- Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] – Diametro [µm]
- Microdurezza [MPa] - Densità % di bolle
- Microdurezza [MPa] - Densità % di pieno
- Microdurezza [MPa] - Circolarità
- Microdurezza [MPa] - Diametro [µm]
- Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] – Rugosità [µm]
- Densità % di pieno - Rugosità [µm]
- Densità % di bolle - Rugosità [µm]
- Diametro [µm] - Rugosità [µm]
- Circolarità - Rugosità [µm]

Per ciascuna delle relazione proposte tra le grandezze in esame si propone sempre il corrispondente grafico della regressione lineare, apprezzando la bontà del fitting lineare effettuato. Si considera dapprima il legame tra la densità e la microdurezza dello smalto porcellanato, presentandolo prima per gli smalti bianchi, poi per quelli colorati, nelle fig.45 e 46.

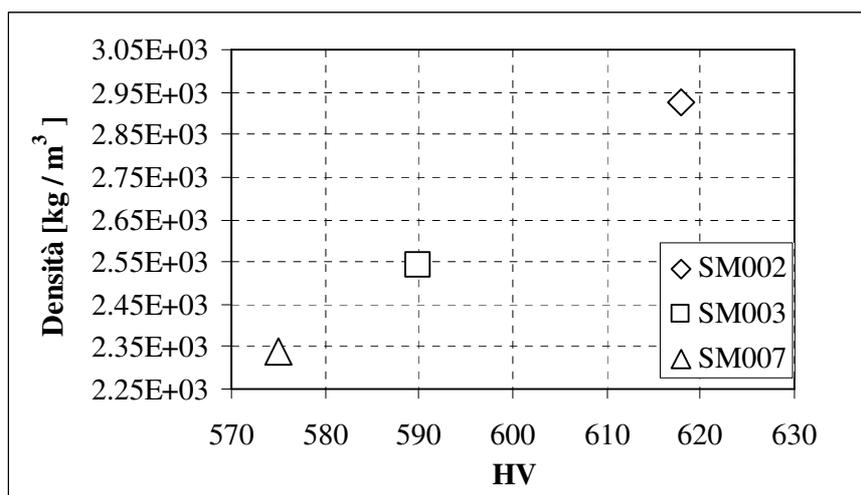


Fig.45: Densità media vs Microdurezza : Smalti bianchi

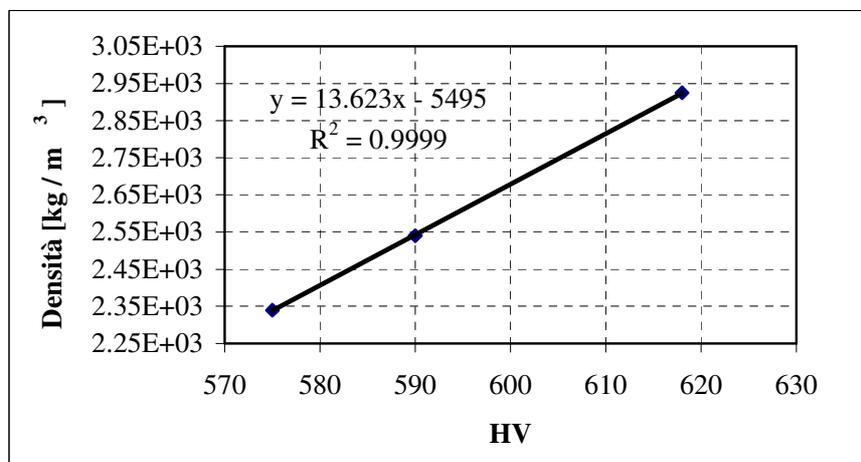


Fig.45bis: Densità media vs Microdurezza con regressione lineare : Smalti bianchi

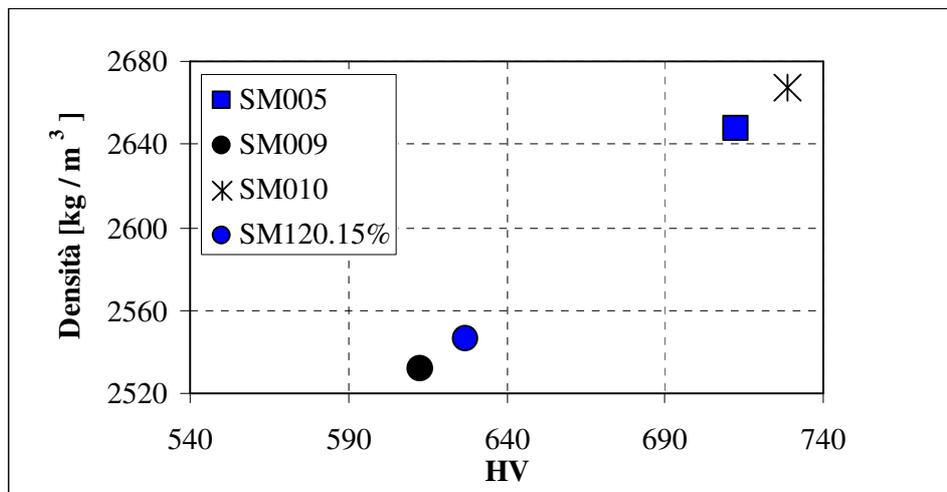


Fig.46: Densità teorica vs Microdurezza : Smalti colorati

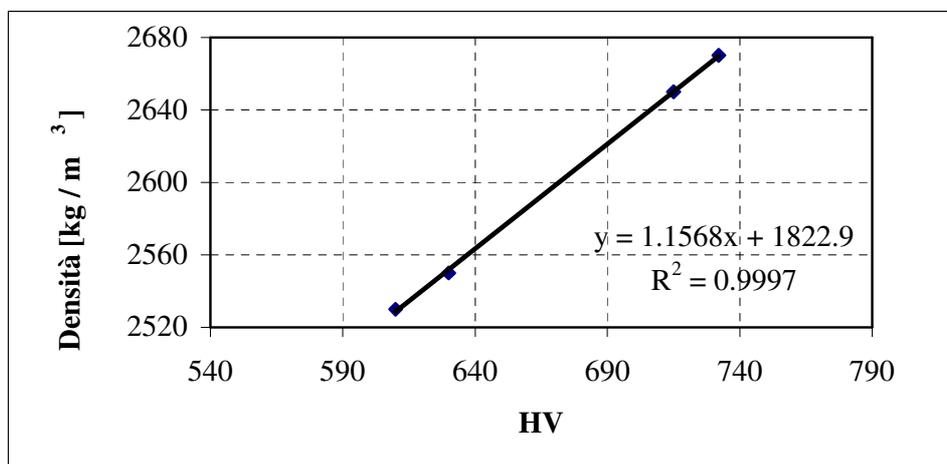


Fig.46bis: Densità teorica vs Microdurezza con regressione lineare : Smalti colorati

E' abbastanza evidente l'esistenza di un legame diretto tra le due grandezze in esame. In particolare tra gli smalti bianchi, lo smalto SM002 del fornitore 1, e lo smalto SM003 del fornitore 2, ottenuti con tecnologia a liquido, possiedono valori maggiori di densità e microdurezza rispetto allo smalto bianco SM007, ottenuto con tecnologia a polvere. Tra gli smalti colorati, gli smalti blu SM005 ed SM012 0.15% ottenuti con tecnologia a liquido, sono più densi e più duri dello smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere.

Si può in generale asserire che al crescere della densità cresce anche la microdurezza del corrispondente smalto investigato. D'altro canto gli smalti ottenuti con tecnologia a liquido sono quelli che possiedono i valori maggiori di densità e microdurezza.

Si considera poi il legame esistente tra la densità dello smalto porcellanato [kg/m³] e la densità % di pieno nelle fig.47,48,49,50.

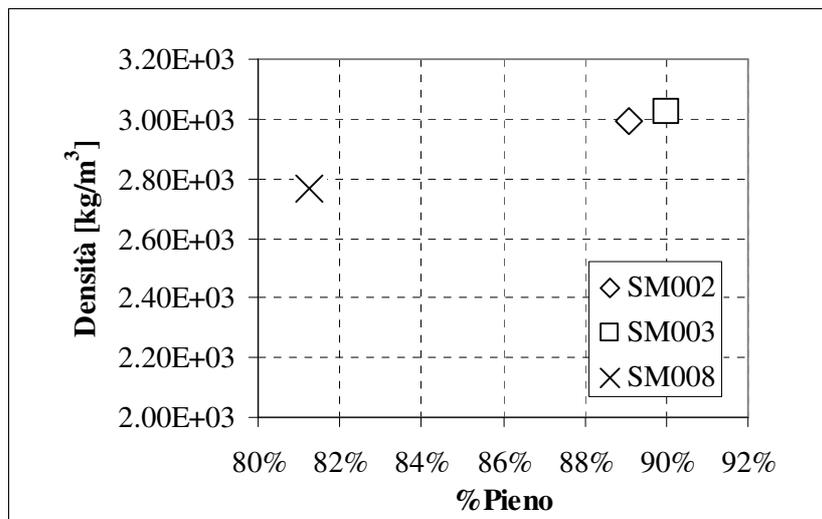


Fig.47:Densità sperimentale vs % Pieno: Smalti bianchi

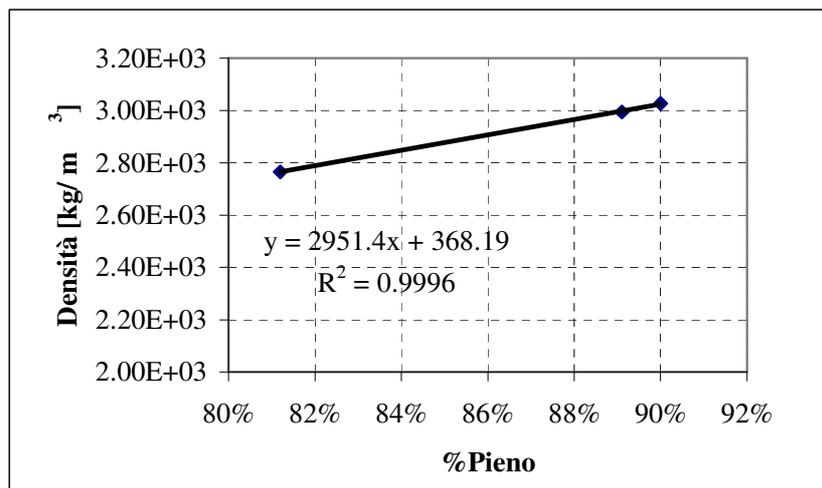


Fig.47bis:Densità sperimentale con regressione lineare vs % Pieno : Smalti bianchi

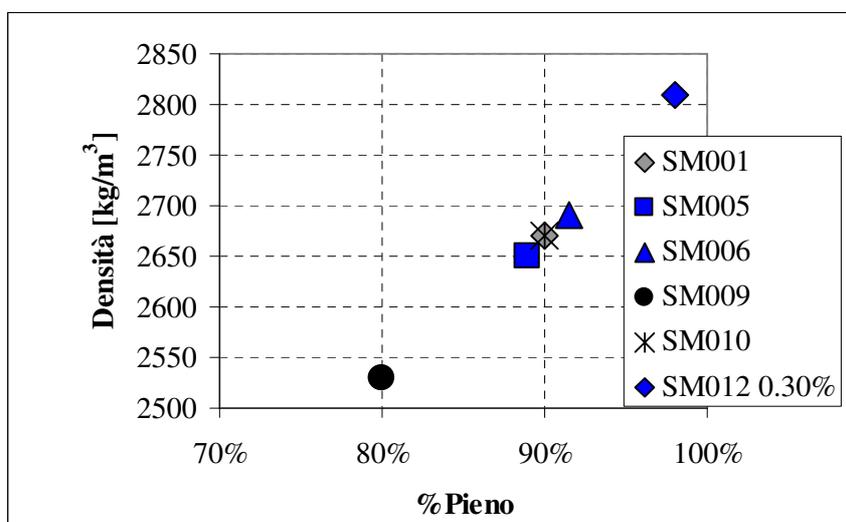


Fig.48:Densità teorica vs % Pieno : Smalti colorati

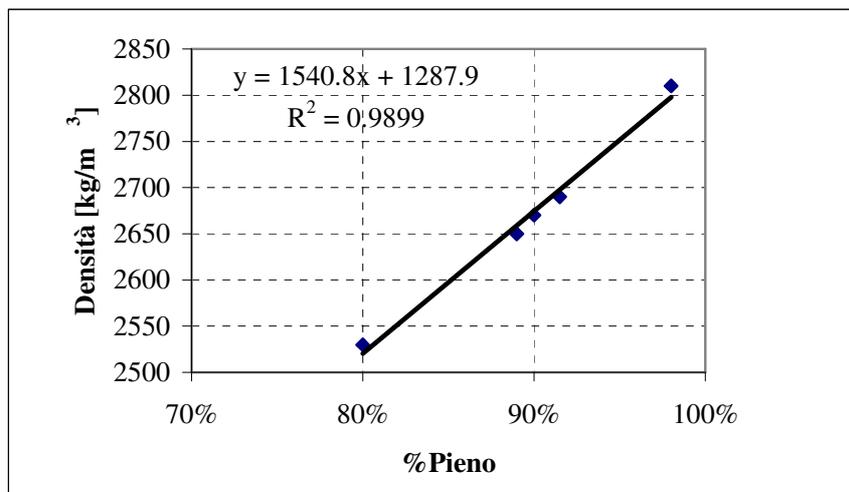


Fig.48bis:Densità teorica con regressione lineare vs % Pieno : Smalti colorati

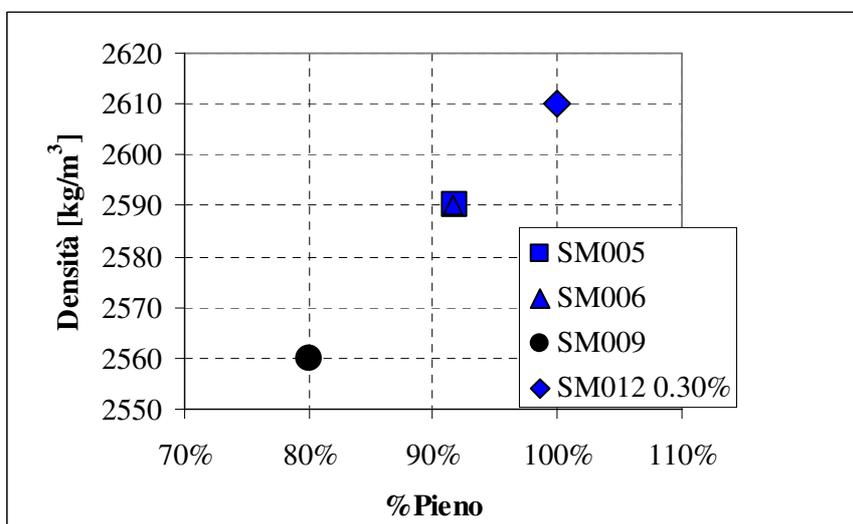


Fig.49:Densità sperimentale vs % Pieno : Smalti colorati

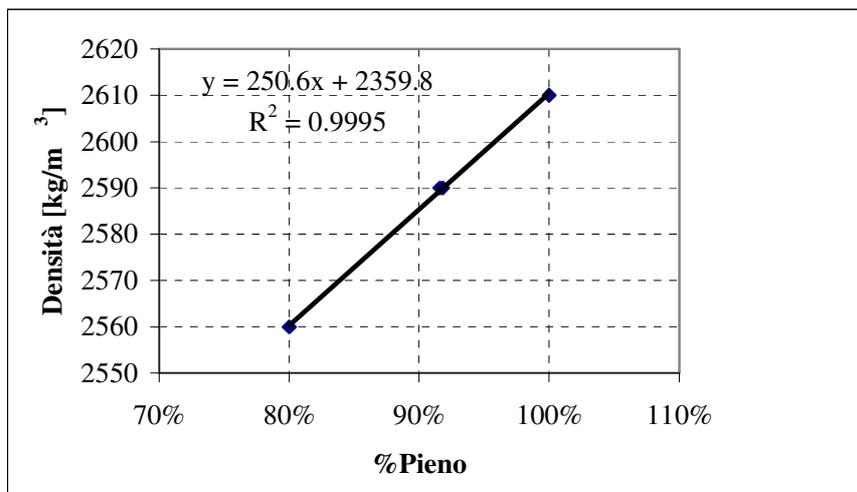


Fig.49bis:Densità sperimentale vs % Pieno con regressione lineare : Smalti colorati

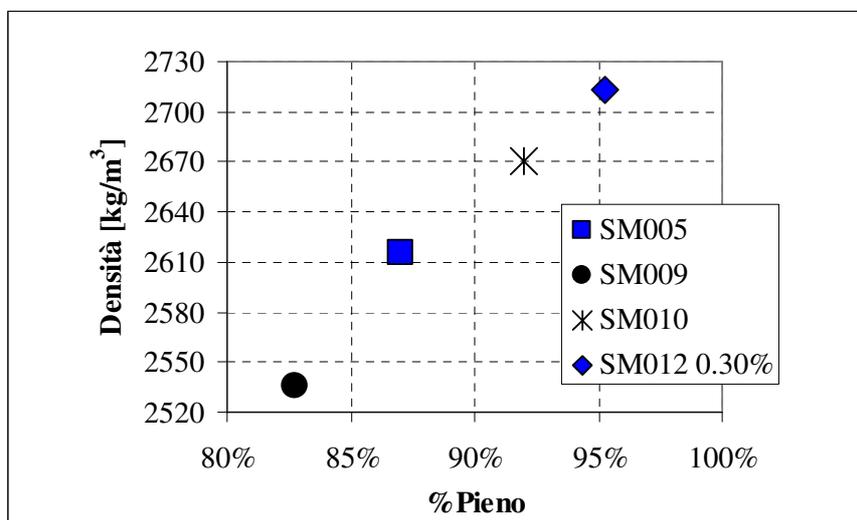


Fig.50: Densità media vs % Pieno: Smalti colorati

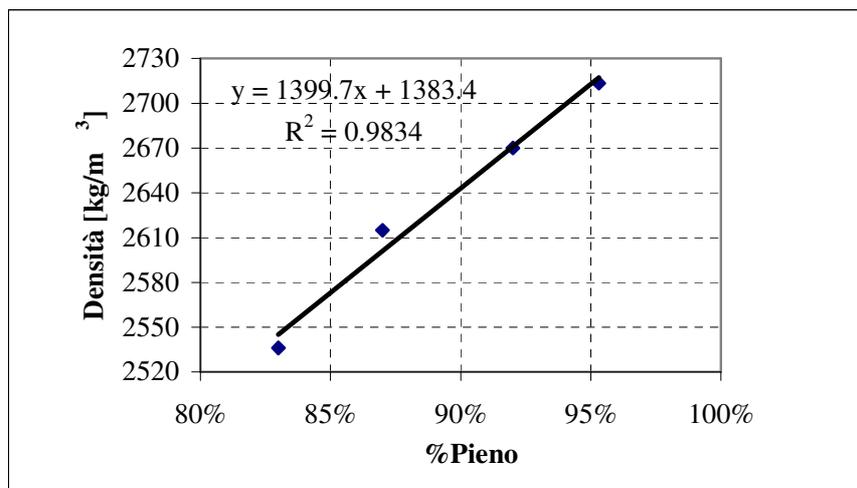


Fig.50bis: Densità media vs % Pieno con regressione lineare: Smalti colorati

Anche in questo caso si osserva l'esistenza di un legame diretto tra le due grandezze prese in considerazione, che associa agli smalti meno bollosi i valori maggiori di densità. Tra gli smalti bianchi, quelli ottenuti con tecnologia a liquido (SM002, SM003) sono più densi e meno bollosi dello smalto SM008 ottenuto con tecnologia a polvere. Stesse considerazioni si estendono agli smalti colorati, ove gli smalti ottenuti con tecnologia a liquido (i blu SM005, SM006, SM012 0.30%, il grigio SM001) sono più densi e meno bollosi dello smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere. Di natura contraria come è intuitivo attendersi il legame tra la densità e la densità % di bolle per gli smalti investigati, proposto nei grafici a seguire di fig 51 e 42.

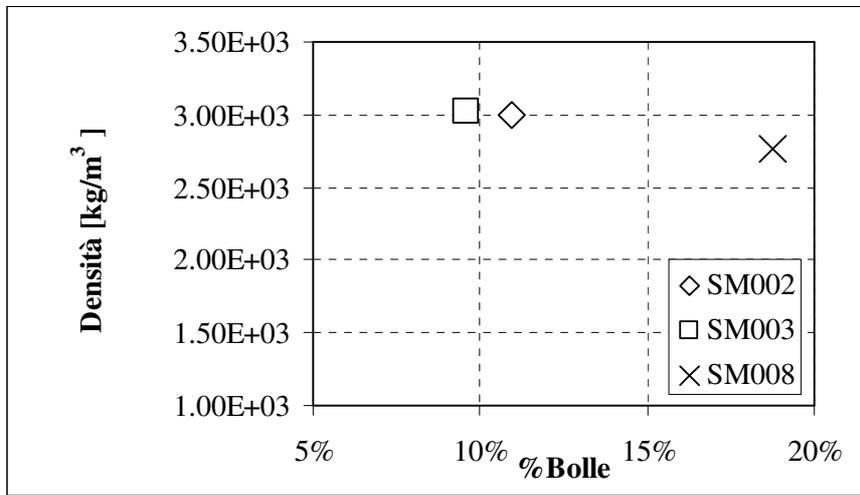


Fig.51: Densità sperimentale vs % Bolle: Smalti bianchi

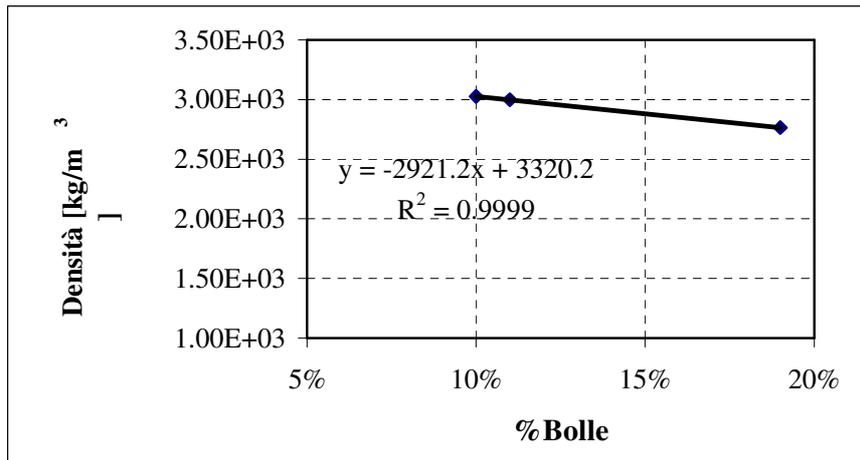


Fig.51bis: Densità sperimentale vs % Bolle con regressione lineare: Smalti bianchi

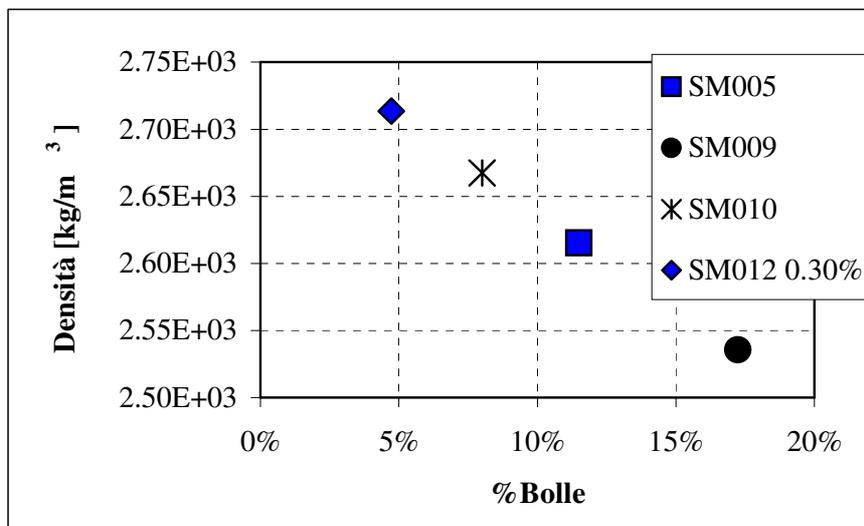


Fig.52: Densità media vs % Bolle : Smalti colorati

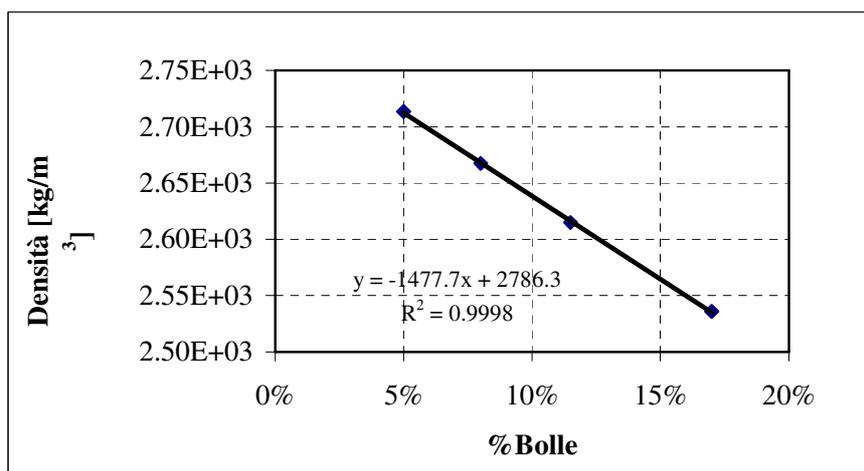


Fig.52bis: Densità media vs % Bolle con regressione lineare : Smalti colorati

Si considera infine il legame tra la densità e il diametro delle bolle nelle mappe di fig.53, proposto per gli smalti bianchi e colorati.

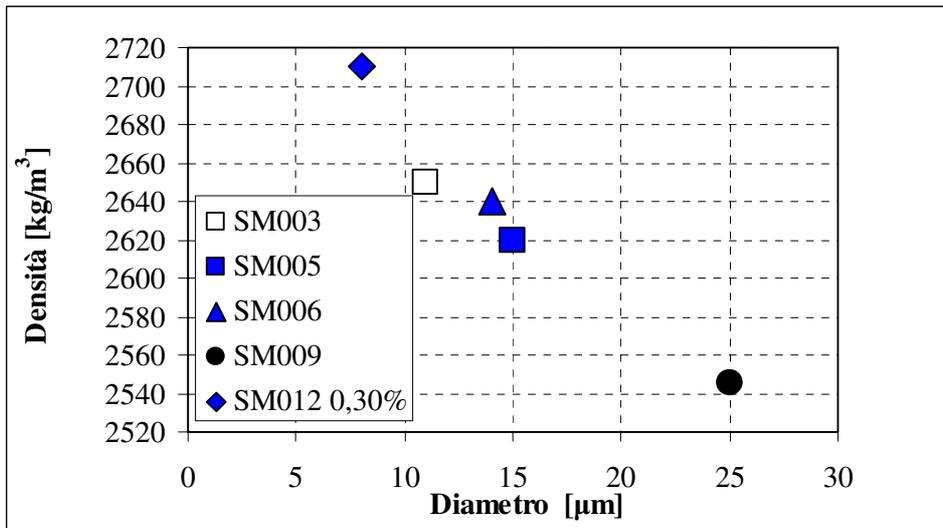


Fig.53: Densità media vs Diametro [μm]: Smalti bianchi e colorati

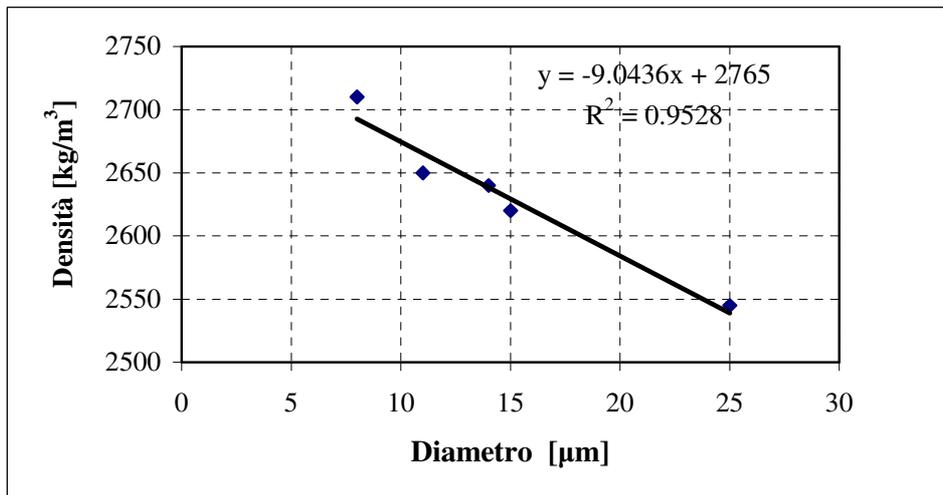


Fig.53bis: Densità media vs Diametro [μm] con regressione lineare : Smalti bianchi e colorati

Anche in questo caso si ravvisa un legame di natura inversa, che associa le densità più alte agli smalti con una distribuzione di bolle di piccolo diametro. In particolare gli smalti ottenuti con tecnologia a liquido sono caratterizzati da una distribuzione di bolle di diametro medio minore rispetto al diametro medio della distribuzione di bolle in seno allo smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere, che risulta decisamente più alto.

Si può dunque asserire che quanto minore è la densità delle bolle in seno allo smalto considerato, e quanto minore è il diametro medio della corrispondente distribuzione di bolle presente in seno allo smalto, tanto maggiori risultano i valori di densità e di microdurezza di quel particolare smalto studiato.

Si prendono infine in esame i legami esistenti tra la microdurezza e i parametri di microstruttura, anche deducibili dai precedenti tenuto conto del legame diretto che esiste tra la densità e la microdurezza dello smalto porcellanato. Si parte dal considerare il legame tra la microdurezza e la densità % di pieno, proposto nelle mappa a seguire fig. 54.

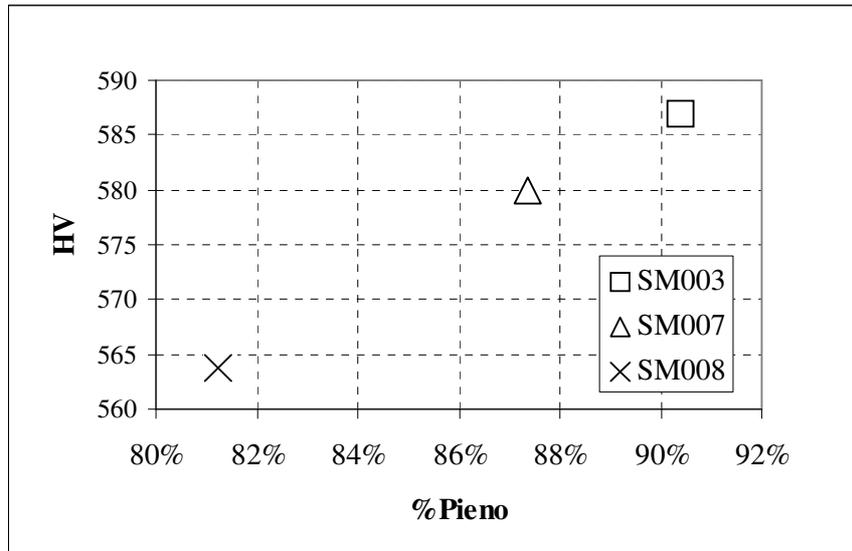


Fig.54: Microdurezza – Densità % di pieno: Smalti bianchi

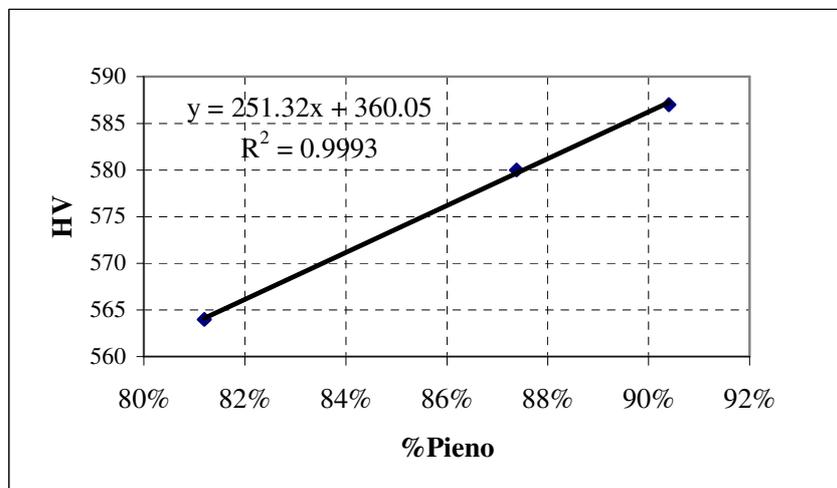


Fig.54bis: Microdurezza – Densità % di pieno con regressione lineare: Smalti bianchi

In particolare esiste un legame di tipo diretto tra le due grandezze prese in esame, che associa agli smalti meno bollosi i valori maggiori di microdurezza. Come si può osservare, gli smalti bianchi SM002 e SM003, ottenuti con tecnologia a liquido, hanno le microdurezze più alte essendo di fatto meno bollosi rispetto allo smalto SM008, ottenuto con tecnologia a polvere. Di natura contraria è il legame tra la microdurezza e la densità % di bolle, come osservato in fig.55 e 56.

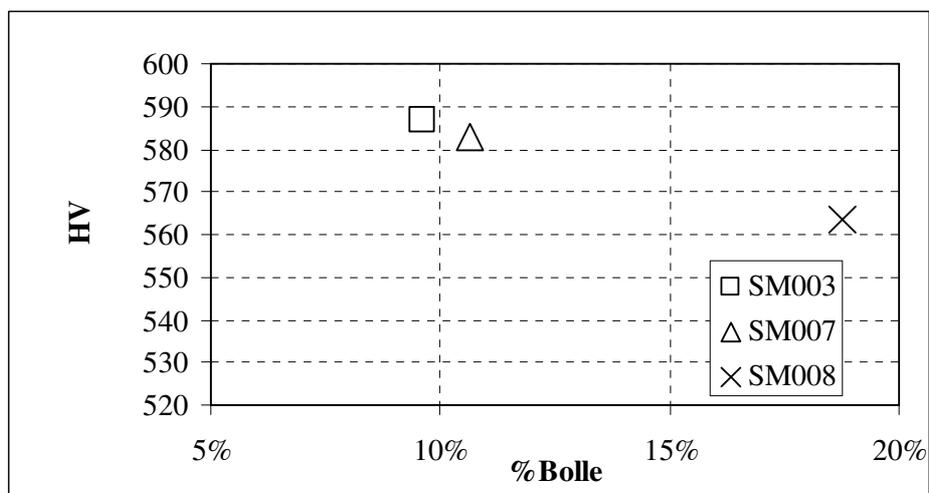


Fig.55: Microdurezza – Densità % di bolle: Smalti bianchi

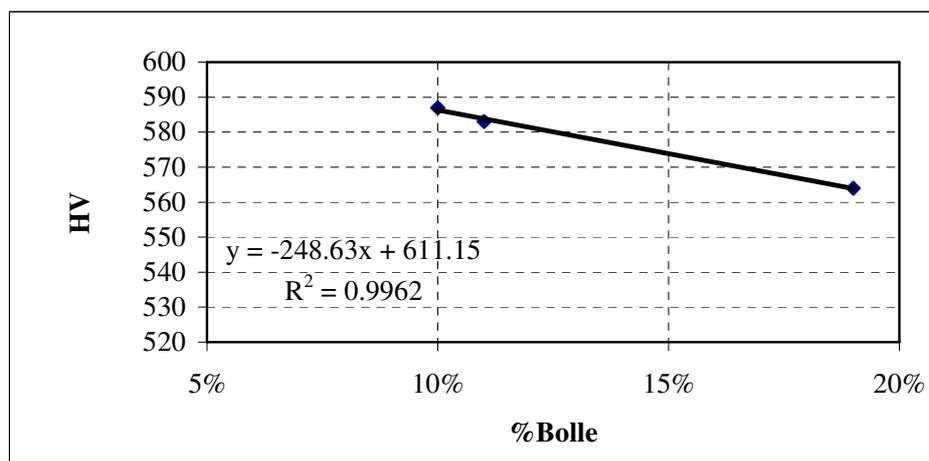


Fig.55bis: Microdurezza – Densità % di bolle con regressione lineare: Smalti bianchi

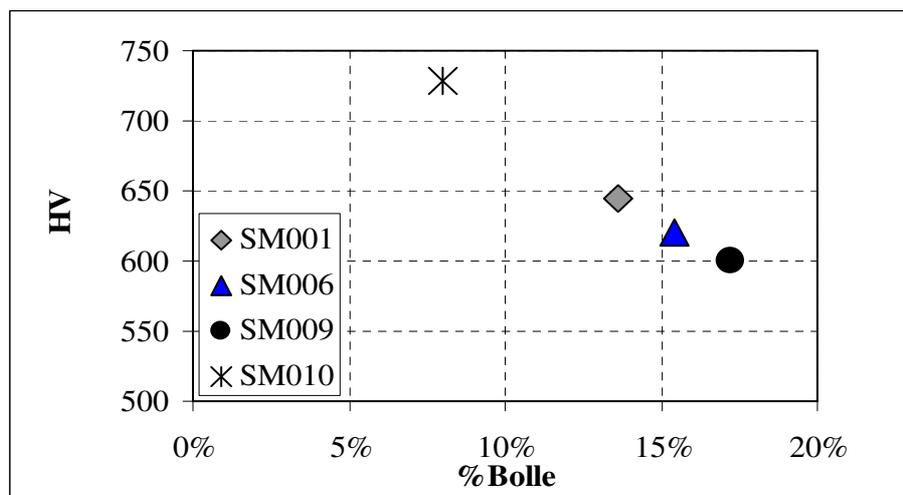


Fig.56: Microdurezza – Densità % di bolle : Smalti colorati

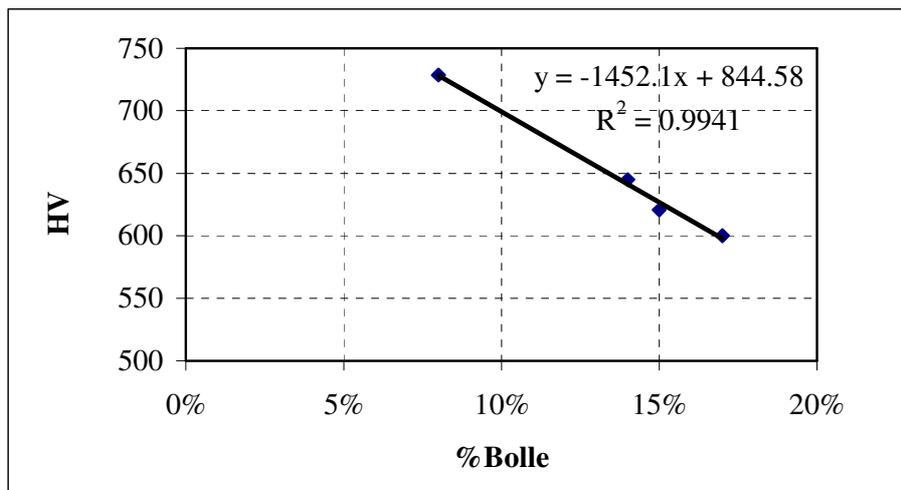


Fig.56bis: Microdurezza – Densità % di bolle con regressione lineare: Smalti colorati

In particolare tra gli smalti colorati, quelli ottenuti con tecnologia a liquido (il grigio SM001, il blu SM006) sono meno bollosi dello smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere, e in conseguenza possiedono valori maggiori di microdurezza rispetto a quest'ultimo.

Resta poi il legame tra la microdurezza e il diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ], proposto per gli smalti bianchi e colorati di fig.57,58 e 59.

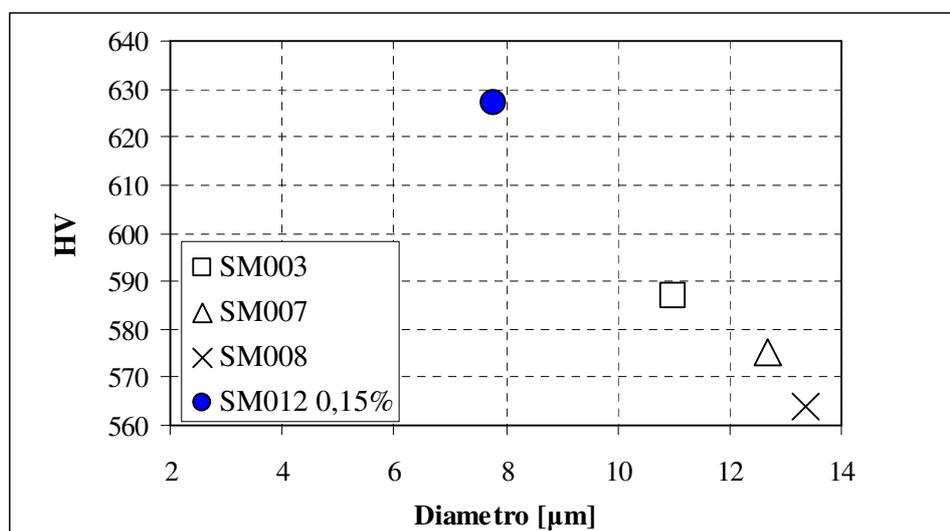


Fig.57: Microdurezza – Diametro [ $\mu\text{m}$ ]: Smalti Bianchi e Colorati

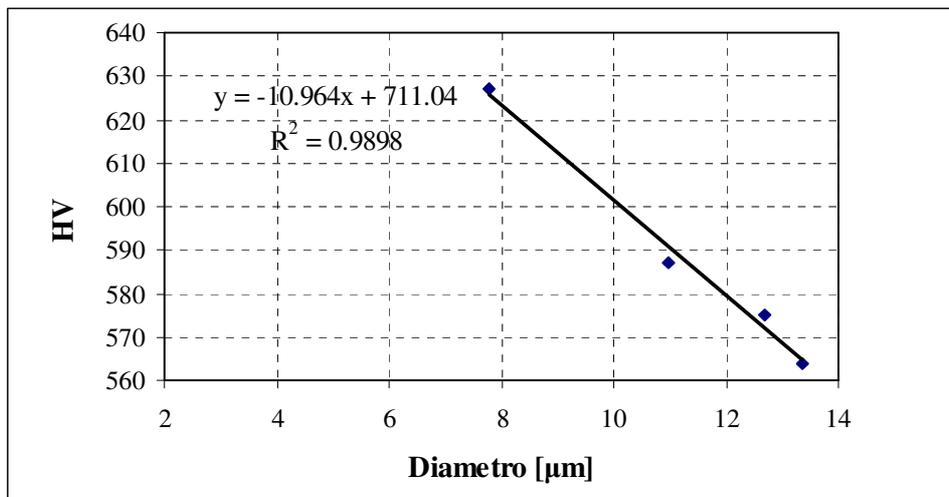


Fig.57bis: Microdurezza – Diametro [μm]: Smalti Bianchi e Colorati

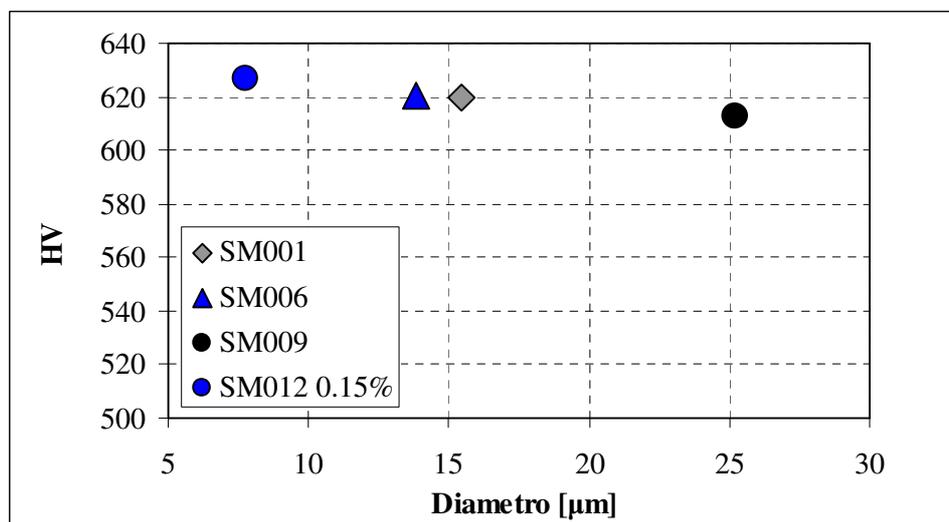


Fig.58: Microdurezza – Diametro [μm]: Smalti Colorati

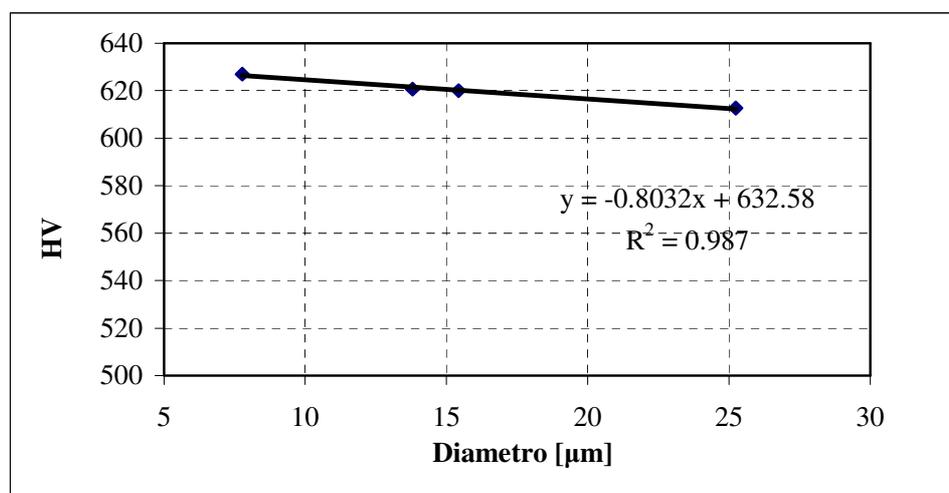


Fig.58bis: Microdurezza – Diametro [μm] con regressione lineare: Smalti Colorati

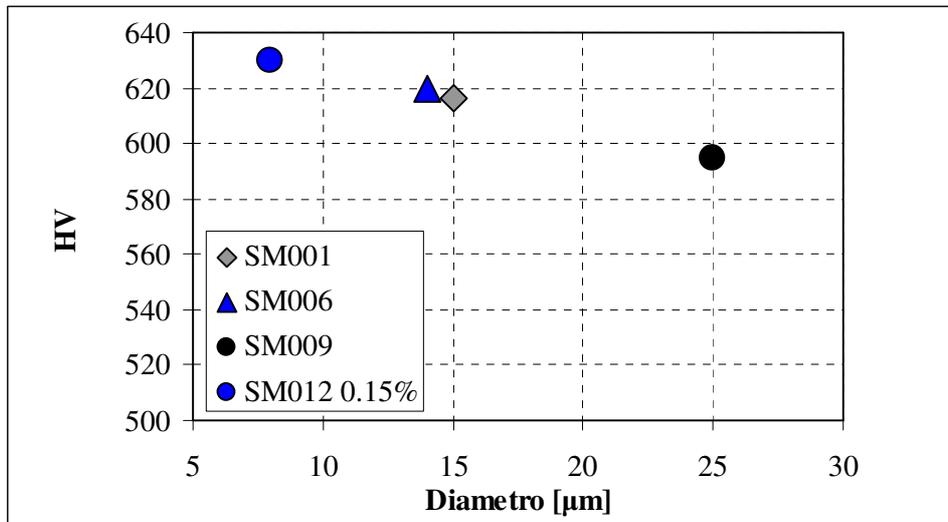


Fig.59: Microdurezza – Diametro [µm]: Smalti Colorati

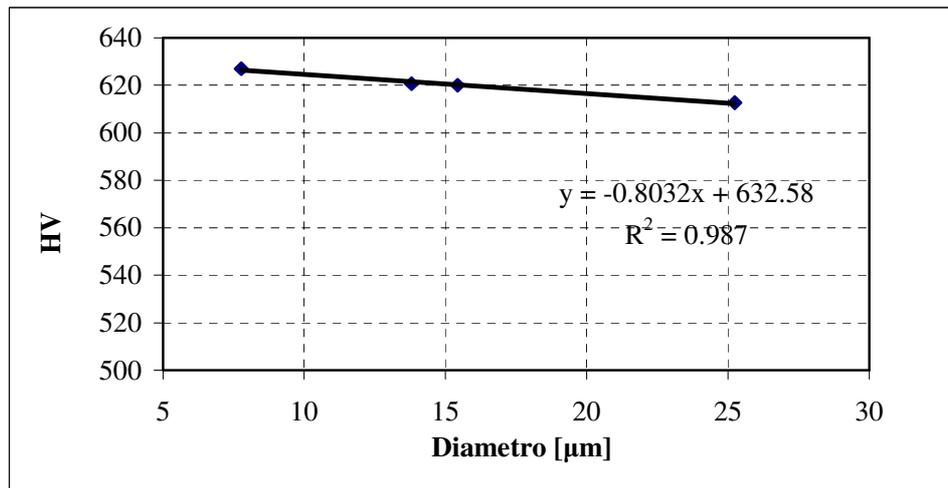


Fig.59bis: Microdurezza – Diametro [µm] con regressione lineare : Smalti Colorati

Esiste un legame indiretto tra le due grandezze in esame, che associa agli smalti con una distribuzione di bolle di piccolo diametro i valori maggiori di microdurezza. Tra gli smalti bianchi, lo smalto SM003 ottenuto con tecnologia a liquido è quello caratterizzato da una distribuzione di bolle di diametro medio minore rispetto allo smalto bianco SM008, ottenuto con tecnologia a polvere. Stesse considerazioni si estendono agli smalti colorati ottenuti con tecnologia a liquido (i blu SM006, SM012 0.15%; il grigio SM001) nel confronto con lo smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere.

Si può in generale asserire che gli smalti meno bollosi e con diametro medio delle bolle piccolo, sono quelli che possiedono i valori maggiori di densità e microdurezza, come evidenziato dalla natura diretta del legame tra queste ultime due grandezze.

Restano da studiare i legami esistenti tra la rugosità dello smalto e gli altri parametri di microstruttura.

Si parte dal considerare il legame tra la rugosità e la densità dello smalto, proposto nei grafici di fig.60.

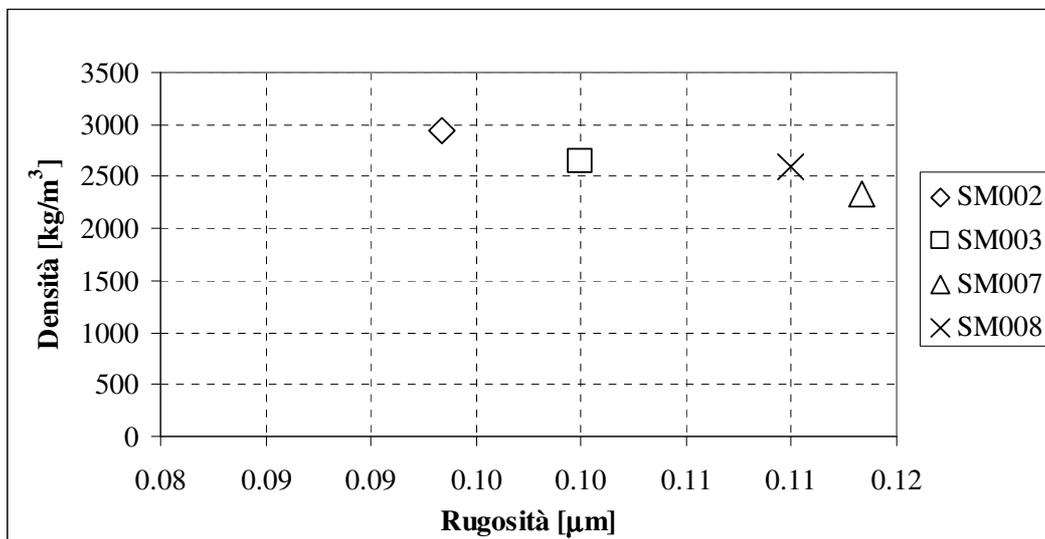


Fig.60: Densità [kg/m³] – Rugosità [μm]: Smalti bianchi

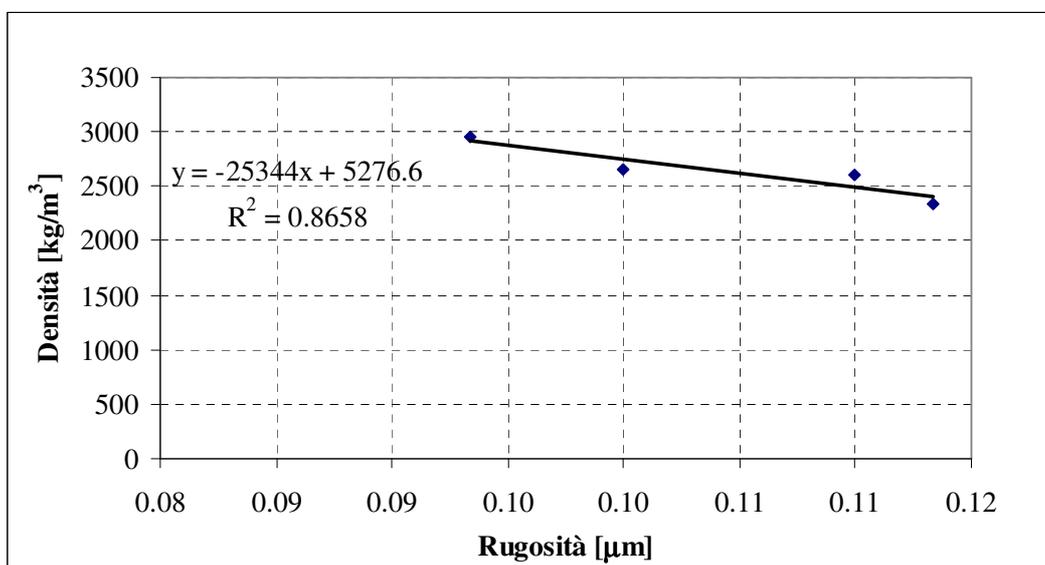


Fig.60bis: Densità [kg/m³] – Rugosità [μm] con regressione lineare: Smalti bianchi

Esiste un legame inverso tra le due grandezze investigate. In particolare gli smalti più densi, e conseguentemente con il minor numero di difetti, sono quelli che possiedono i maggiori valori di finitura superficiale. Tra gli smalti bianchi, gli smalti SM002, SM003, ottenuti con tecnologia a liquido sono più densi degli smalti SM007, SM008,

ottenuti con tecnologia a polvere. Pertanto i primi essendo quelli meno bollosi, mostrano i valori minori di rugosità superficiale.

A completamento di quanto asserito si propone il legame tra la densità % di pieno e la rugosità del rivestimento porcellanato, proposto nei grafici di fig.61.

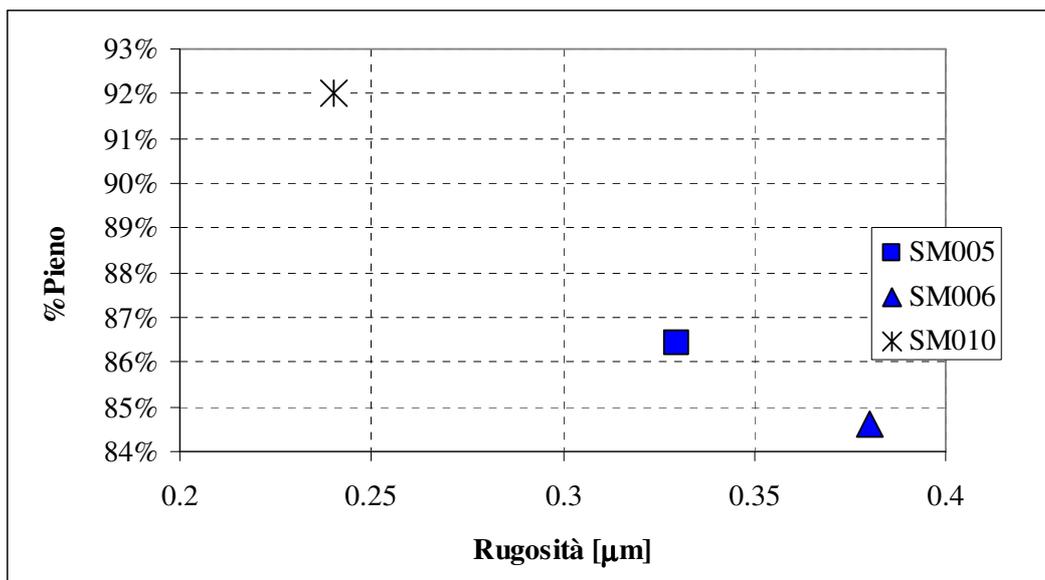


Fig.61: % Pieno – Rugosità [μm]: Smalti colorati

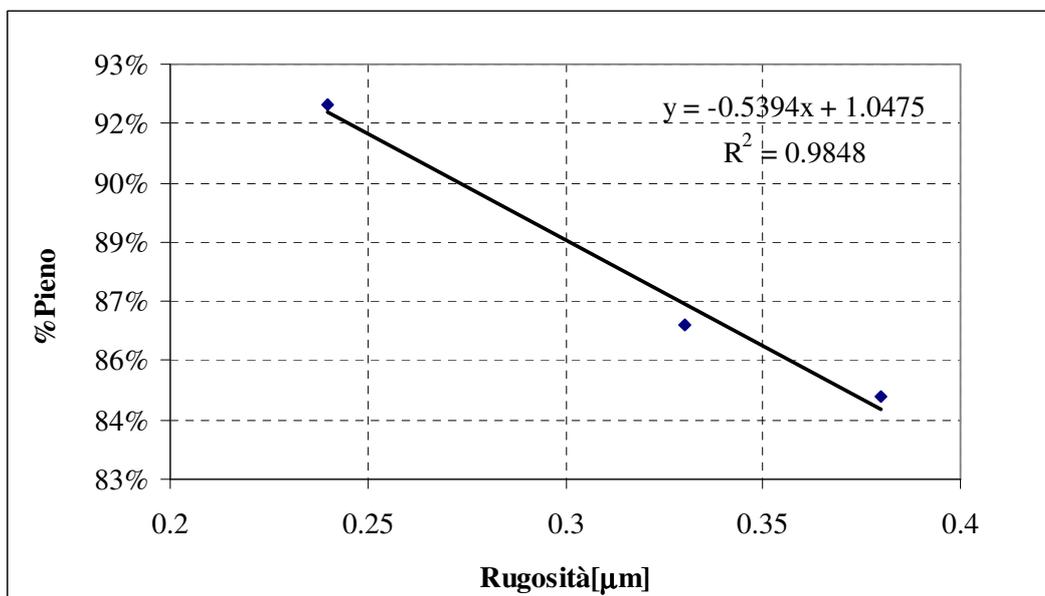


Fig.61bis: % Pieno – Rugosità [μm] con regressione lineare

Si evince come al crescere della densità % di bolle in seno allo smalto, diminuisca la finitura superficiale dello smalto corrispondente, risultando questi conseguentemente di densità minore, come si osserva dai grafici di fig.62.

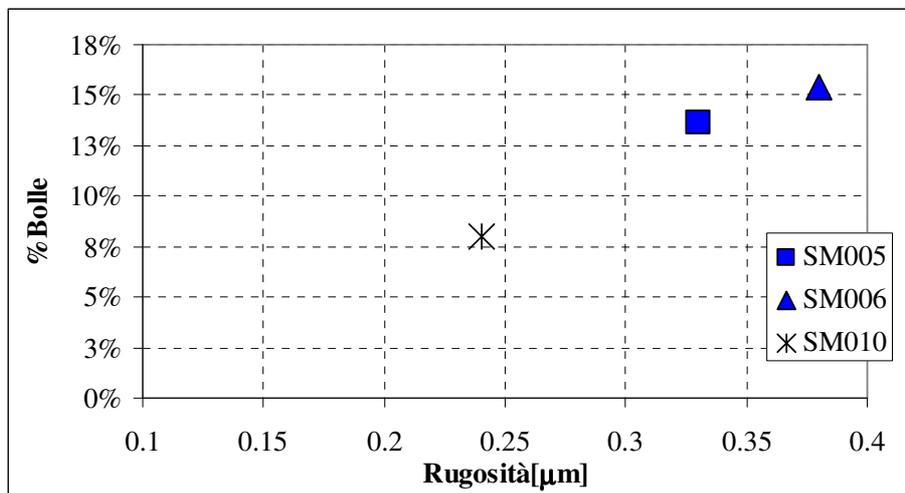


Fig.62: % Pieno – Rugosità [μm]: Smalti colorati

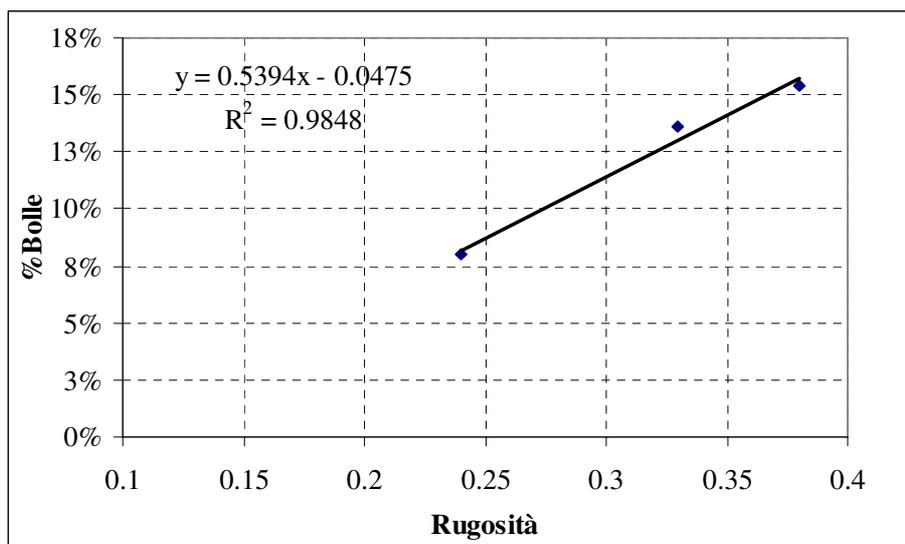


Fig.62bis: % Pieno – Rugosità [μm] con regressione lineare

Dall'esame condotto emerge la chiara esistenza di precisi legami tra i parametri di struttura determinati per gli smalti porcellanati investigati. In generale al diminuire della densità delle bolle in seno allo smalto, e del diametro medio della distribuzione di bolle in seno allo smalto, cresce la densità dello smalto considerato, assieme alla microdurezza, e alla finitura superficiale.

## Bibliografia

- [1] R. Akhter et al, “Porosity/bubble formation mechanism in laser surface enamelling”, Applied Surface Science 208-209 (2003) 447-452
- [2] L.Rossetti et al, “Caratterizzazione a flessione e a trazione di rivestimenti ceramico-vetrosi applicati a substrati metallici, Associazione Italiana per l’Analisi delle Sollecitazioni (AIAS) XXXVI Convegno Nazionale – 4-8 Settembre 2007 Università degli Studi di Napoli Federico II – Seconda Università degli Studi di Napoli
- [3] R.W.Nuske et al, “Resistenza al colpo d’unghia degli acciai da smaltatura”, “Smalto e smaltatura: tecnologia e mercati” Anno XXXIII n.1 1992
- [4] Guoping Ling et al, “The influence of nano- $Al_2O_3$  additive on the adhesion between enamel and steel substrate”, Materials Science and Engineering A 379 (2004) 432-436
- [5] M.Kamada et al, “Influenza degli oligoelementi nell’acciaio sull’aderenza degli smalti porcellanati”, C.I.S.P. n°1,1985
- [6] M.F.A Hoens, “Interazione fra pretrattamento e risultato del rivestimento”, C.I.S.P., n.3 1981
- [7] W.Warnecke et al, “Reazioni che intervengono all’interfaccia acciaio/smalto durante la smaltatura di acciai microlegati da profondissimo stampaggio”, C.I.S.P. n°2,1982
- [8] Angelo Sole, “ Caratterizzazione dello strato di aderenza tra acciaio IF e smalto”, C.I.S.P. n°3 2003
- [9] Andrea Manzini, “Smalto: Struttura bollosa”, C.I.S.P. n°1, 2005
- [10] X.Yang et al, “An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel-enamel interface” Institute of materials research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK, Thin Solid Films 443 (2003) 33-45
- [11] X. Yang et al, “The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels”, Institute of materials research, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, UK, Material Science and Engineering A366 (2004) 254-261
- [12] D.G.Moore et all, “The galvanic corrosion theory for adherence of porcelain-enamel ground coats to steel”, National Advisory Committee For Aeronautics, Technical Note 2935
- [13] M.T.Kim et al, “Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of vitreous enamel coatings on low carbon steel”, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 3281 – 3288
- [14] M.T.Kim et al, “Failure analysis of enamel-coated carbon steel heating elements of gas-gas heater for flue gas desulfurization system”, Engineering Failure Analysis xxx (2006) xxx-xxx
- [15] A.-H.I. Mourad et al, “Evaluation of porcelain enamels of directional signs used in the UAE”, Engineering Failure Analysis 12 (2005) 299 – 306
- [16] Fush – Sheng Shieu et al, “Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel”, Ceramics International 25 (1999) 27-34
- [17] Fush – Sheng Shieu et al, “Effect of surface pretreatments on the adherence of porcelain enamel to a type 316L stainless steel”, Journal of Materials Science 34 (1999) 5265-5272
- [18] J.M. Miguel et al, “Acoustic emission study on WC-Co thermal sprayed coatings” Materials Science and Engineering A352 (2003) 55-63

- [19] P.Bansal et al, “*Finite element modelling of the fracture behaviour of brittle coatings*”, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5318-5327
- [20] B.P.Romanov and V.I.Otmakhov, “*Elimination of defects on glass-enamel coating using laser radiation*”, Glass and Ceramics, Vol.61 Nos.3-4, 2004
- [21] G.I.Gorbunova et al, “*Improving the properties of enamel undercoats by the incorporation of certain additives into the slip*”, UDC 666.293.5, Brest Structural-Engineering Institute, Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Belorussian SSR, September, 1976
- [22] T.A.Chemleva et al, “*Use of the mathematical experiment planning method in the synthesis of a glass enamel coating*”, New Materials and Corrosion Control, UDC 666.293.55:66.02, October, 1984
- [23] V.I.Strel’nikov et al, “*Properties of low-clay enamel slips*”, UDC 666.293.5, Dnepropetrovsk Institute of Chemical Technology.Zaporozhe Hardware Factory, December, 1983
- [24] V.E.Gorbatenko et al, “*Influence of certain factor on the diameter of bubbles in glass enamel coatings*”, UDC 666.293.65.018, Novocherkass S. Ordzhonikidze Polytechnical Institute, No. 4 , pp. 14-15, April, 1980
- [25] Abhijit Mukherjee and Ritesh Samadhiya, “*Acoustic wave propagation through discretely graded materials*”, Department of Civil Engineering, Indian of Technology Bombay,Mumbai
- [26] A.J.Markworth et al, “*Review Modelling studies applied to functionally graded materials*”, Journal of Materials Science 30 (1995) 2183-2193
- [27] K. Shaw, “*Technology of Enamels*”, McLaren and Sons LTD, London, 1965
- [28] Andrew I. Andrews, Ph.D. “*Porcelain enamels: The Preparation, Application, and Properties of Enamels*”, vol. 1-2, The Garrard Press, 1985
- [29] M.D. Drory, “*Measurement of the Adhesion of a Brittle Film on a Ductile Substrate by Indentation*”, Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 452, No. 1953. (Oct. 8, 1996), pp. 2319-2341
- [30] I.J. McColm, “*Ceramic Hardness*” Plenum Press, New York and London
- [31] N. Tozzi, “*Smalti Ceramici*”, Gruppo editoriale Faenza editrice, 1992

## *Capitolo 4*

### *Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento*

#### 4.1 Stato dell'arte

La resistenza degli smalti porcellanati all'abrasione è una delle caratteristiche funzionali più qualificanti di questo materiale. Ciò ne ha favorito l'impiego su vasta scala in due importanti settori industriali: quello dell'elettrodomestico e quello dell'igienico-sanitario. Questa proprietà degli smalti porcellanati è in prevalenza influenzata dalla loro struttura, e in particolar modo dalla densità % di bolle in seno allo strato di smalto. Strati sotto pelle di smalto bollosi costituiscono di fatto una soluzione peggiorativa della resistenza all'abrasione dello smalto.

I metodi utilizzati in passato per lo studio di detta proprietà si basavano su una tecnica sperimentale d'indagine concepita per i corpi massivi, ed estesa impropriamente ai rivestimenti. Si trattava di valutare la resistenza all'abrasione del materiale in relazione alla perdita di peso[4] del campione di materiale, sotto l'azione di mezzi abrasivi di durezza elevata. Tuttavia dato l'ordine micrometrico dello spessore di smalto, questa tecnica fu ben presto abbandonata dati gli errori sperimentali osservati. Era di fatto complicato stimare accuratamente la perdita di peso del campione in seguito alla rottura dello strato superficiale di smalto, in quanto le particelle di abrasivo riempivano la porosità aperta dello smalto. In questa sede si è pervenuti alla determinazione del tasso d'usura dello smalto porcellanato, adottando una nuova metodologia di prova che supera i limiti propri di quella tradizionale. Si tratta della tecnica di usura abrasiva su microscala ("Ball - Cratering Abrasive Wear Test"), messa a punto dalla scuola di Cambridge di Rutherford & Hutchings[13,16]. Essa consiste nella determinazione del tasso di usura in relazione alla perdita locale di materiale del rivestimento, quando esso viene sottoposto ad un processo di abrasione a 3 corpi. Si utilizza la teoria dell'usura abrasiva di Archard, che determina il tasso d'usura dal calcolo del volume di materiale del rivestimento, asportato da una sfera premuta con una certa pressione contro la superficie del rivestimento. Essa viene posta in rotazione per un tempo determinato e

viene continuamente bagnata, facendo gocciolare una sospensione contenente l'abrasivo. Al termine del test sulla superficie del rivestimento si osserva la presenza di crateri di forma sferica (mezza calotta sferica), il cui volume è rappresentativo del volume abraso. Nei paragrafi successivi si presenta la varietà di rivestimenti porcellanati oggetto dell'indagine, si descrivono la macchina di prova e il metodo d'indagine, e si forniscono i risultati ottenuti mettendoli in relazione con i parametri di struttura e funzionali del materiale, riportati nei cap.3, 6, 7.

## 4.2 Materiali

La preparazione dei provini si è articolata nelle seguenti fasi di laboratorio:

- taglio della lamiera di acciaio decarburato (C 0.004%) di spessore pari a 0.8mm, secondo la geometria seguente: 50mm x 30mm mostrata in fig.1.
- pretrattamento dei lamierini in conformità alle specifiche richieste per ciascun tipo di smalto
- smaltatura dei lamierini.
- consolidamento termico in forno a tubi radianti ad una temperatura di 860°C, per un tempo di 6 minuti e 30 secondi in base allo standard della Smaltiflex.

Tutti i provini sono stati realizzati mediante una singola applicazione di smalto ed un solo ciclo di cottura(1A/1C).

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare nella tab.1 si riportano dette tipologie, con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3,4).

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà specifiche	Pre-trattamento della lamiera
SM001 <sup>1</sup>	3	Grigio	Liquido	ETC	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM002	1	Bianco	Liquido	Normale – A <sup>2</sup>	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM003	2	Bianco	Liquido	Normale – A	
SM005	2	Blu	Liquido	AA <sup>2</sup> – special	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM006	2	Blu	Liquido	AA	
SM007	2	Bianco	Polvere	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM008	1	Bianco	Polvere	Normale – A	
SM009	2	Nero	Polvere	ETC	Leggera pulitura meccanica
SM010	1	Nero	Polvere	ETC	

Tab. 1: Denominazione e tipologie degli smalti considerati

<sup>1</sup>La denominazione SM000 segue la classificazione interna della SMALTIFLEX, nella tabella.

<sup>2</sup>Le lettere “A” indicano la classe di antiacidità.

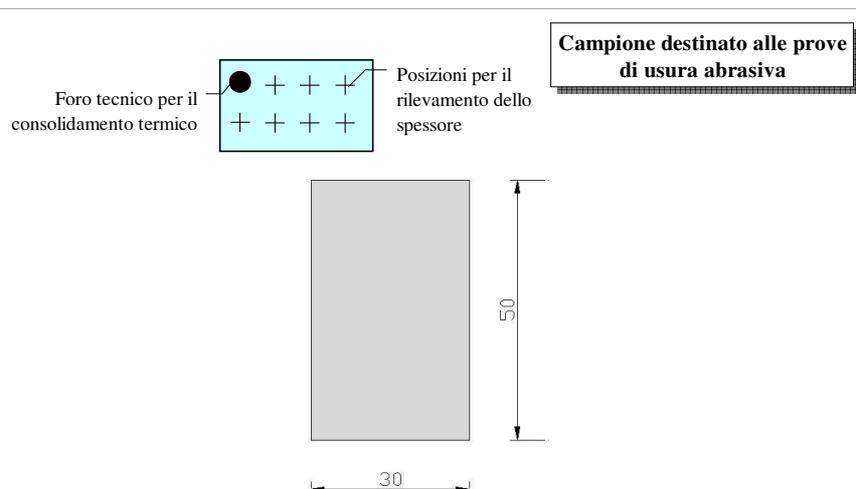


Fig.1: Caratteristiche geometriche del provino utilizzato

Dopo la preparazione dei provini sono stati rilevati gli spessori dello smalto mediante micrometro Helmut-Fischer dotato di sonda induttiva. Si riporta il valore medio degli spessori del rivestimento in tab.2.

Codice	Provino	$\delta[\mu m]$	Dev. St.	C.V.%
SM001	1	446	19.8	4
SM002	1	250	13.5	5
SM003	1	221	10.2	5
SM005	1	226	5.5	2
SM006	1	225	24.2	11
SM007	1	166	19.1	11
SM008	1	190	9.1	5
SM009	1	233	23.1	10
SM010	1	154	16.2	11

Tab.2: Spessore medio del rivestimento porcellanato

### 4.3 Apparato e metodo di prova [2]

Il test di usura abrasiva su scala micrometrica “Ball - Cratering Micro - Scale Abrasive Wear Test”, nato per quantificare la resistenza all’usura abrasiva delle vernici per auto, è una metodologia di prova che consente di produrre un danno di geometria imposto. La macchina impiegata per eseguire i test è la “Plint TE66” prodotta su licenza dalla Phoenix Tribology, rappresentata in fig. 2.

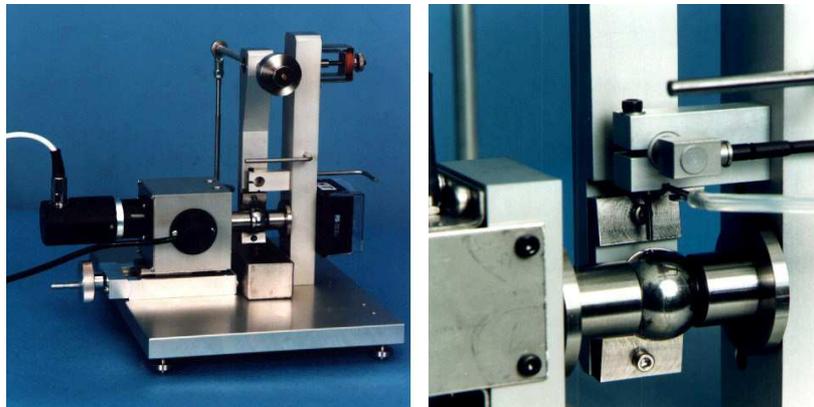


Fig.2: Strumentazione di prova: “Plint TE66”

Il presente apparato prevede l’impiego di una sfera in acciaio martensitico, avente diametro di 25.4mm e durezza superficiale pari a  $990 \pm 40$  HV, sulla quale sono state compiute preliminarmente più passate con panno abrasivo di granulometria controllata, al fine di impartire un certo grado di rugosità alla sfera. In tal modo si induce sulla sfera una morfologia superficiale adeguata a trattenere le particelle di abrasivo. Si blocca poi la sfera fra due assi motori coassiali, movimentati da un motorino elettrico assistito da un’apparecchiatura che consente di scegliere la velocità di rotazione in campo continuo, e di impostare il numero totale di giri cui si desidera sottoporla durante l’esecuzione

della prova. Il provino è montato verticalmente su un braccio incernierato a forma di “L” ed è premuto contro la sfera attraverso un carico di entità nota, applicato all’estremità non incernierata del braccio orizzontale della leva. Tale configurazione ha il vantaggio di un controllo accurato del carico normale agente: questo può essere variato in modo discreto applicando, come mostrato in fig.3, pesi di diversa entità da 0.01N a 2N.

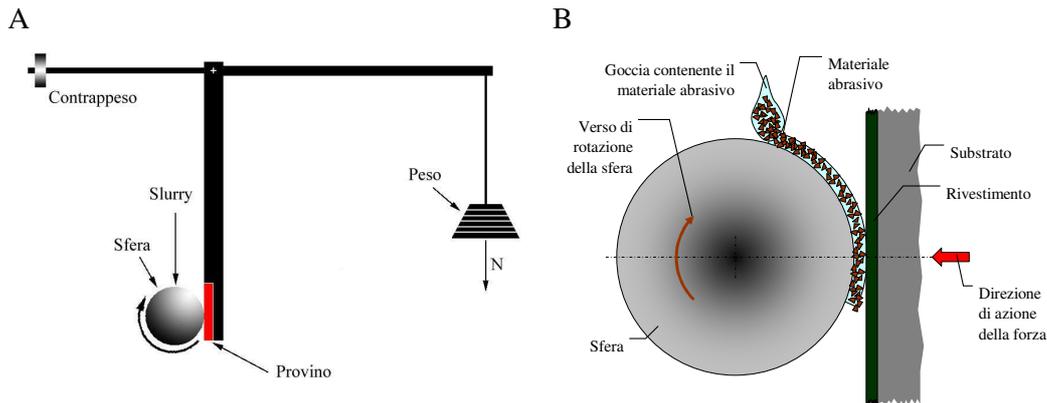


Fig.3: Schema del dispositivo per il test di usura abrasiva (A) e particolare relativo all’azione del materiale abrasivo sulla superficie da caratterizzare (B)

La sfera viene fatta ruotare contro il provino (30\*50mm), in presenza di un flusso di slurry costituito da una sospensione di particelle abrasive di SiC, a granulometria controllata, in acqua distillata con concentrazione di  $0.75 \text{ g/cm}^3$ , come illustrato in fig.3. Tale sospensione è fatta gocciolare in corrispondenza della zona di contatto sfera-campione con portata costante e prestabilita. Ciò è possibile attraverso il controllo della velocità di rotazione di una pompa peristaltica. Fra il rotore e lo statore di questa è inserito un tubicino di silicone entro il quale scorre la sospensione impiegata; due elementi solidali con il rotore, in posizioni diametralmente opposte, comprimono il tubo in due zone, isolando e trascinando un volume definito di slurry. Ad ogni giro del rotore corrisponde quindi un volume fisso di sospensione elaborata e, pertanto, variandone la velocità di rotazione è possibile agire sull’entità di questo. La sospensione impiegata è mantenuta in continua agitazione, per evitare che la sedimentazione delle particelle d’abrasivo alteri la concentrazione della stessa, invalidando i risultati delle prove sperimentali.

Nell’ipotesi che nella zona di contatto sfera-campione siano verificate le ipotesi previste da Archard per un meccanismo di abrasione su tre corpi, il volume abraso  $V[\text{mm}^3]$  può essere messo in relazione al percorso totale di strisciamento  $S[\text{mm}]$

(“sliding distance”) e al carico normale  $N[N]$  agente (“normal load”), attraverso la formulazione seguente:

$$V = K \cdot S \cdot N \quad (1)$$

ove  $K$  è il coefficiente d’usura o tasso d’usura espresso in  $[N \cdot mm^{-2}]^{-1}$ . Tale coefficiente di usura risulta inversamente proporzionale alla durezza del rivestimento secondo la legge:

$$K = \frac{k}{H} \quad (2)$$

ove  $H$  è la microdurezza  $[MPa]$  del rivestimento e  $k$  è una costante adimensionale, denominata “tasso di usura specifico”.

Per un danno di usura di geometria sferica, prodotto da un corpo sferico di raggio  $R$  su un provino inizialmente piano, il volume di usura  $V [mm^3]$  può essere determinato sia misurando il diametro “ $d$ ” del cratere, sia misurando la sua profondità “ $h$ ”.

Dal rilievo ottico del diametro “ $d$ ”  $[mm]$  del cratere, come illustrato in fig.4, si valuta il volume della calotta sferica secondo la relazione seguente:

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad d \ll R \quad (3)$$

Dalla misura della profondità “ $h$ ” del cratere mediante profilometro, si perviene alla stima del volume della calotta sferica secondo la relazione seguente:

$$V = \pi \cdot h^2 \cdot R \quad h \ll R \quad (4)$$

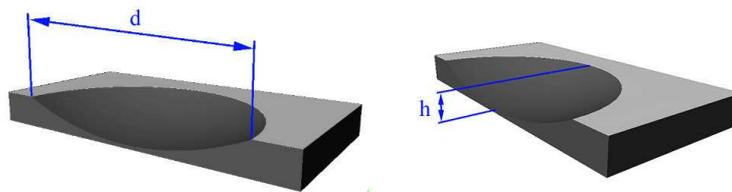


Fig.4: Diametro “ $d$ ”, Profondità “ $h$ ” del cratere

Eseguendo più cicli di prove di usura abrasiva su uno stesso campione di rivestimento, variando di volta in volta la distanza di strisciamento e lasciando inalterati i restanti parametri, si determina nel piano  $V-S \cdot N$  il tasso d’usura del rivestimento come coefficiente angolare della retta interpolante i vari punti.

#### 4.4 Messa a punto della metodologia di prova: principi teorici e sperimentali

Dopo aver fissato in modo univoco alcuni tra i parametri particolarmente influenti sull'esito del test di usura abrasiva su scala micrometrica, quali quelli fisici della sfera (materiale, durezza, rugosità), e quelli propri del mezzo abrasivo (natura, dimensione, forma delle particelle, concentrazione e portata di slurry), si passa all'impostazione dei restanti. In particolare si sceglie come già anticipato, di conservare costanti la velocità di rotazione della sfera e il carico applicato, e di variare il percorso di strisciamento S. Nella fattispecie sono stati generati più percorsi di strisciamento della sfera sulla superficie del provino, considerando differenti tempi di funzionamento. Si riporta in tab.3. e in fig.5 il dettaglio dei parametri di prova e dei livelli a cui sono stati impostati.

<b>Parametro di prova</b>	<b>Descrizione</b>
velocità di rotazione della sfera	37.6 rpm
tempo della prova	3min (cratere a 113giri) 4min (cratere a 150giri) 5min (cratere a 188giri) 6min (cratere a 226giri)
portata della pompa peristaltica	0.459 g/min
carico applicato	0.2N

Tab.3 : Parametri di prova e livelli rispettivi

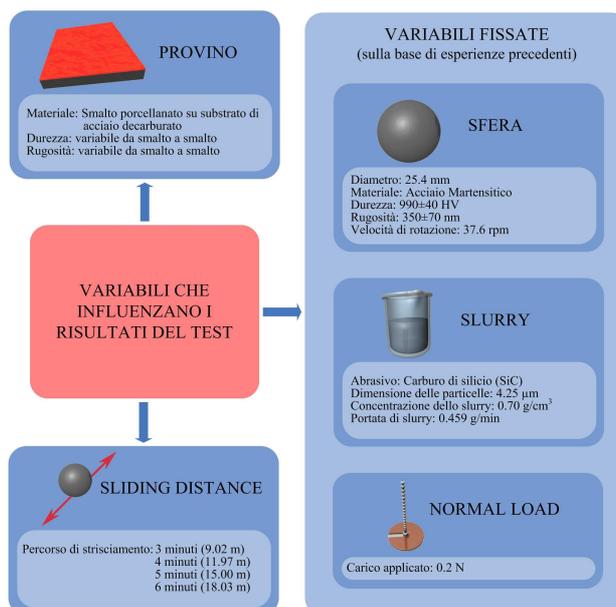


Fig.5: Schema parametri di prova

Per ciascuna tipologia di smalto sono state eseguite 7 serie (2 nella prima campagna e 5 nella seconda campagna di prove) di 4 crateri sulla superficie del singolo campione rivestito rappresentativo del tipo di smalto investigato, ai tempi riportati nella tabella precedente.

La procedura sperimentale si è articolata nelle seguenti fasi di laboratorio, come illustrato in fig.6.

- posizionamento del provino;
- bilanciamento del braccio a "L": il contrappeso, montato con un sistema di dado e controdado, viene fatto ruotare al fine di annullare le forze che spingono il provino contro la sfera;
- applicazione del carico;
- posizionamento del tubo che veicola lo slurry in prossimità della superficie della zona di contatto sfera-campione,
- impostazione del tempo di funzionamento e avvio del test.

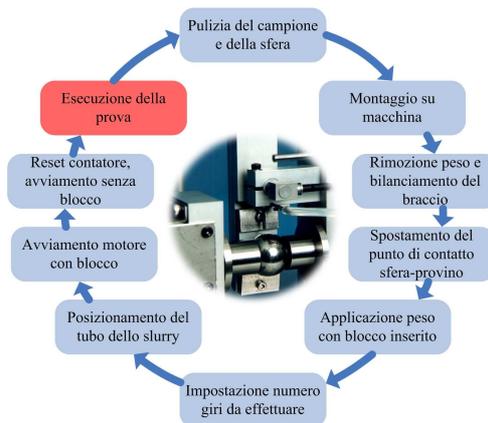


Fig.6: Fasi principali della prova

Prima dello svolgimento del piano prove completo, si è studiata la particolare natura del meccanismo d'usura abrasiva. In prima istanza si è voluto verificare che si trattasse proprio di un meccanismo di abrasione a tre corpi; ovvero di un processo di abrasione ove le particelle di abrasivo si mantengono disgiunte dai due corpi in contatto, andando a costituire quindi un terzo corpo.

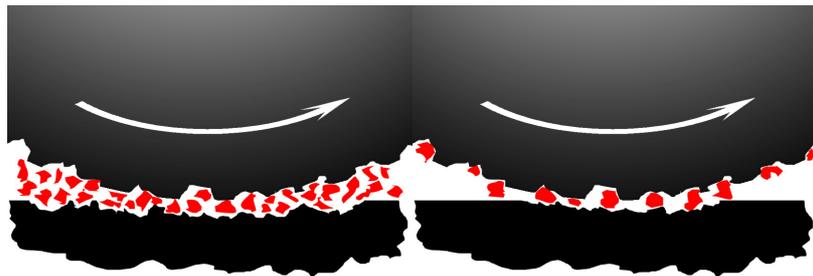


Fig.7: Usura a 3 corpi (lato sx) – Usura a 2 corpi (lato dx)

Ciò è stato verificato sperimentalmente in sede preliminare, esaminando al microscopio ottico la morfologia di superficie del particolare cratere d'usura generato. Fenomeni di usura a tre corpi sono caratterizzati da superfici abrasi all'aspetto isotrope, omogenee e senza direzioni d'usura preferenziali. Gli esami micrografici hanno verificato il possesso di questi requisiti da parte di ciascuna delle superfici dei crateri, e la spiccata circolarità degli stessi presupposto fondamentale nella determinazione del volume abraso, come illustrato in fig.8.

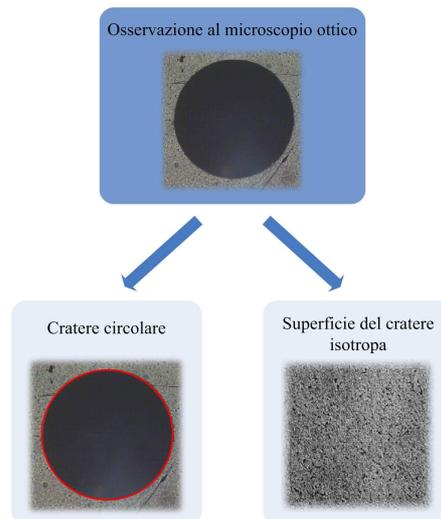


Fig.8: Circolarità del cratere e isotropia della superficie

In dettaglio si è constatato che:

- i crateri, ad eccezione di quelli della tipologia grigio "SM001", sono apparsi geometricamente ben definiti e dal contorno con buona approssimazione circolare;
- le superfici interne dei crateri sono isotrope, esenti da solchi o tracce di un meccanismo di usura a due corpi.

Confrontando gli esami micrografici effettuati per le due famiglie di smalti investigati si può asserire che:

- per gli smalti bianchi, all'esterno dei crateri le superfici mostrano una porosità superficiale compatta ed omogenea, mentre all'interno la superficie appare bollosa all'esame ottico;
- per gli smalti colorati, all'esterno dei crateri la superficie è più irregolare dal punto di vista morfologico, esibendo una porosità di tipo interconnesso. Come per i bianchi gli strati più interni risultano bollosi.

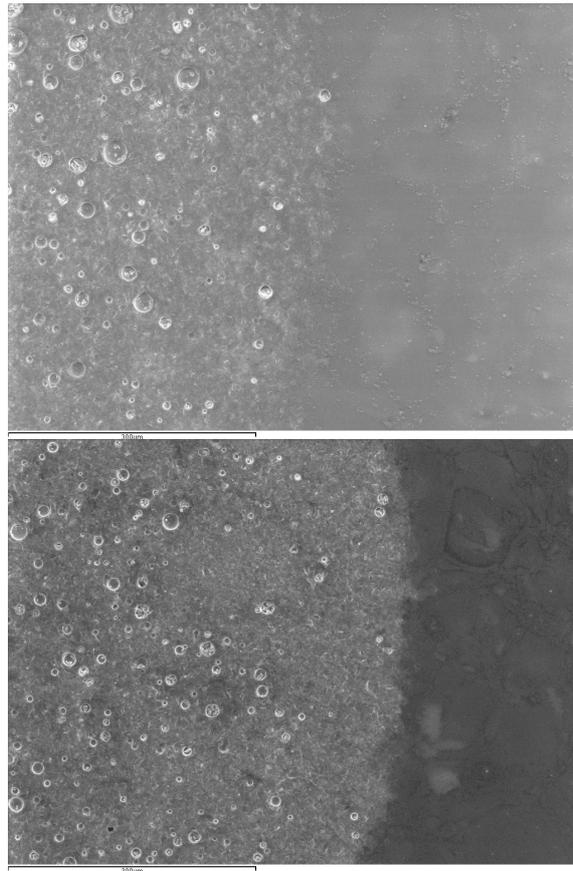


Fig.9: – Bordo del cratere, a 500X di ingrandimento (Cratere SM002, SM007)

A scopo illustrativo si forniscono gli esami di fig.11,così riassunti.

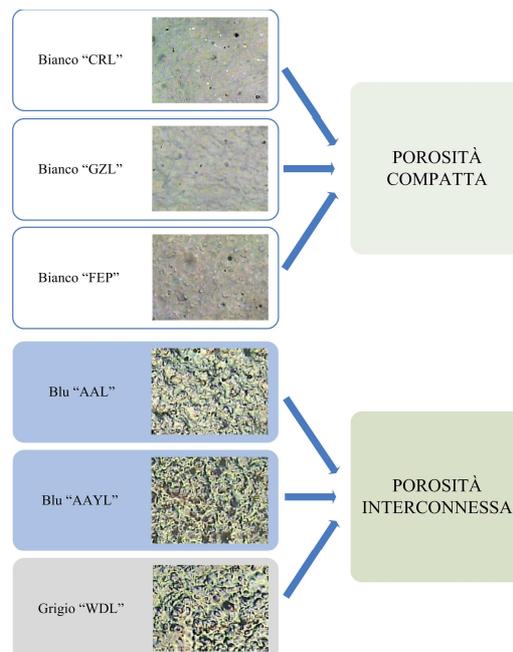


Fig.11:Tipologie smalti:SM002,SM003,SM004,SM006,SM005,SM001.

Dall'esame al microscopio ottico si è constatato che non si giungeva alla perforazione del coating nemmeno per la prova di maggiore durata (durata pari a 6min), a conferma del carattere non perforante dei test di usura effettuati.

Pertanto, essendo quindi verificate le ipotesi di Archard, si è potuto affermare che esiste una proporzionalità diretta tra il volume abraso  $V[\text{mm}^3]$ , ed il prodotto tra la distanza di strisciamento  $S[\text{mm}]$  ed il carico applicato  $N [\text{N}]$ .

## 4.5 Risultati

In questa sede l'esame dei dati ottenuti ha avuto una finalità duplice. In prima istanza si è condotto uno studio statistico sul volume abraso, allo scopo di attestare la bontà della metodologia utilizzata attraverso la ripetibilità delle misure ottiche effettuate. Si è poi fornito il tasso di usura medio di ciascuna tipologia di smalto, oggetto della presente indagine.

### 4.5.1 Volume abraso

Concluso il piano delle prove si è condotta una valutazione preliminare dei dati ottenuti, in termini di volume di smalto abraso. In particolare a parità di tempo di funzionamento si è determinato il volume medio di smalto abraso per ogni tipologia di smalto. Risulta evidente dall'entità delle deviazioni standard e dei corrispondenti errori %, che a parità di tempo e per più cicli di prova il volume di smalto abraso si conserva, dato il carattere ripetibile del rilievo ottico del diametro dei corrispondenti crateri generati. Si riportano per ogni tipologia le tabelle di dettaglio tab.4 e tab.5.

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

Tipologia Smalto	t(s)	Prima campagna			Seconda campagna		
		V (mm <sup>3</sup> )	Dev. St	CV%	V (mm <sup>3</sup> )	Dev. St	CV%
SM002	180	5.8E-02	2.5E-03	4%	7.0E-02	1.1E-03	2%
	240	8.2E-02	8.1E-04	1%	9.4E-02	4.4E-03	5%
	300	1.0E-01	4.6E-03	4%	1.2E-01	4.2E-03	4%
	360	1.3E-01	3.4E-03	3%	1.5E-01	3.5E-03	2%
SM003	180	7.4E-02	1.3E-03	2%	8.9E-02	5.5E-03	6%
	240	1.1E-01	8.1E-04	1%	1.2E-01	4.1E-03	3%
	300	1.4E-01	2.7E-03	2%	1.5E-01	4.5E-03	3%
	360	1.7E-01	3.1E-03	2%	1.5E-01	3.5E-03	2%
SM007	180	6.7E-02	1.8E-03	3%	1.0E-01	8.5E-03	8%
	240	9.1E-02	4.4E-03	5%	1.4E-01	9.1E-03	7%
	300	1.2E-01	4.6E-03	4%	1.8E-01	2.5E-03	1%
	360	1.4E-01	3.4E-03	2%	2.2E-01	3.6E-03	2%
SM008	180	6.6E-02	1.7E-04	0.25%	7.3E-02	2.2E-03	3%
	240	9.0E-02	2.8E-03	3%	1.0E-01	2.4E-03	2%
	300	1.2E-01	7.9E-05	0.07%	1.3E-01	4.0E-03	3%
	360	1.4E-01	7.3E-04	1%	1.6E-01	3.5E-03	2%

Tab.4 : Volume abraso medio a parità di tempo: Smalti Bianchi (1° e 2° campagna)

Tipologia Smalto	t(s)	Prima campagna			Seconda campagna		
		V (mm <sup>3</sup> )	Dev. St	CV%	V (mm <sup>3</sup> )	Dev. St	CV%
SM001	180	7.1E-02	5.8E-04	1%	8.0E-02	1.7E-03	2%
	240	1.0E-01	4.9E-04	0.5%	1.1E-01	2.9E-03	3%
	300	1.E-01	7.E-04	1%	1.4E-01	3.6E-03	3%
	360	1.5E-01	4.2E-03	3%	1.7E-01	4.2E-03	2%
SM005	180	7.3E-02	1.8E-03	2%	8.1E-02	2.2E-03	3%
	240	1.0E-01	3.1E-03	3%	1.1E-01	1.8E-03	2%
	300	1.3E-01	1.5E-03	1%	1.5E-01	3.8E-03	3%
	360	1.7E-01	4.3E-03	3%	1.9E-01	4.3E-03	2%
SM006	180	6.6E-02	8.9E-04	1%	6.7E-02	3.0E-03	4%
	240	9.4E-02	4.3E-03	5%	9.5E-02	3.3E-03	4%
	300	1.2E-01	7.7E-03	6%	1.2E-01	5.3E-03	4%
	360	1.5E-01	5.4E-03	4%	1.4E-01	5.6E-03	4%
SM009	180	6.6E-02	1.5E-03	2%	8.2E-02	2.4E-03	3%
	240	9.1E-02	1.5E-04	0.2%	1.1E-01	2.6E-03	2%
	300	1.2E-01	7.3E-04	0.63%	1.4E-01	2.5E-03	2%
	360	1.4E-01	1.6E-03	1%	1.7E-01	5.9E-03	3%
SM010	180	7.3E-02	8.6E-04	1%	8.4E-02	1.8E-03	2%
	240	1.0E-01	1.1E-03	1%	1.2E-01	1.4E-03	1%
	300	1.3E-01	1.3E-03	0.97%	1.5E-01	3.4E-03	2%
	360	1.6E-01	2.8E-03	2%	1.8E-01	3.9E-03	2%

Tab.5 : Volume abraso medio a parità di tempo: Smalti colorati (1° e 2° campagna)

Alla stessa stima del volume di smalto abraso si è pervenuti mediante il metodo delle altezze, per uno scopo di confronto. Da un punto di vista sperimentale – operativo questa valutazione del volume abraso sottostima il valore del tasso d’usura di valori % piccoli. Ciò è dovuto alla difficoltà operativa dell’operatore nell’individuare il vero diametro della calotta, mediante il tastatore del profilometro, come schematizzato in fig.12.

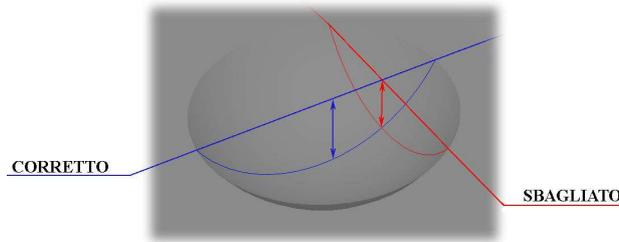


Fig.12: Rilievo della morfologia dell’ impronta di usura a morfologia di calotta sferica

t [min]	h [mm]	S*N [m*N]	V <sub>1</sub> [mm <sup>3</sup> ]	V <sub>2</sub> [mm <sup>3</sup> ]	Scarto %
4	4.18E-02	2.4	7.50E-02	6.90E-02	9%
5	4.78E-02	3	9.40E-02	9.10E-02	3%
6	5.29E-02	3.6	1.16E-01	1.11E-01	5%

Tab.6: Calcolo del volume abraso: V<sub>1</sub> (determinato dal diametro del cratere),  
V<sub>2</sub> (determinato dalla profondità del cratere)

Si rimanda all’appendice A per un’illustrazione completa dei rilievi di profondità dei crateri d’usura effettuati.

#### 4.5.2 Tasso d’usura

##### 4.5.2.1 Curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]”

Si parte dal considerare i grafici “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relativi ai test di usura abrasiva effettuati sui campioni di acciaio decarburato, rivestiti mediante gli smalti appartenenti alla famiglia dei bianchi. In particolare si esamina dapprima il comportamento all’usura abrasiva del rivestimento porcellanato bianco, di codice SM002 ottenuto con tecnologia a liquido. Dall’esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.13, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna appare compatta e poco bollosa.

Si riportano poi in fig.14.a,b,c, le curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva “ $K [MPa]^{-1}$ ”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

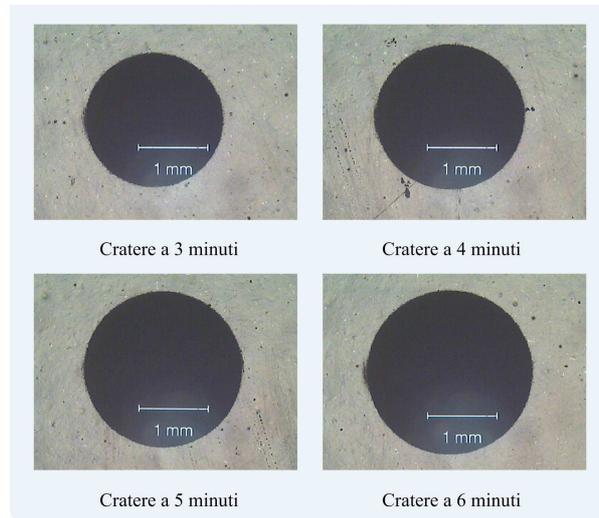


Fig.13: Sequenza dei crateri d'usura (SM002)

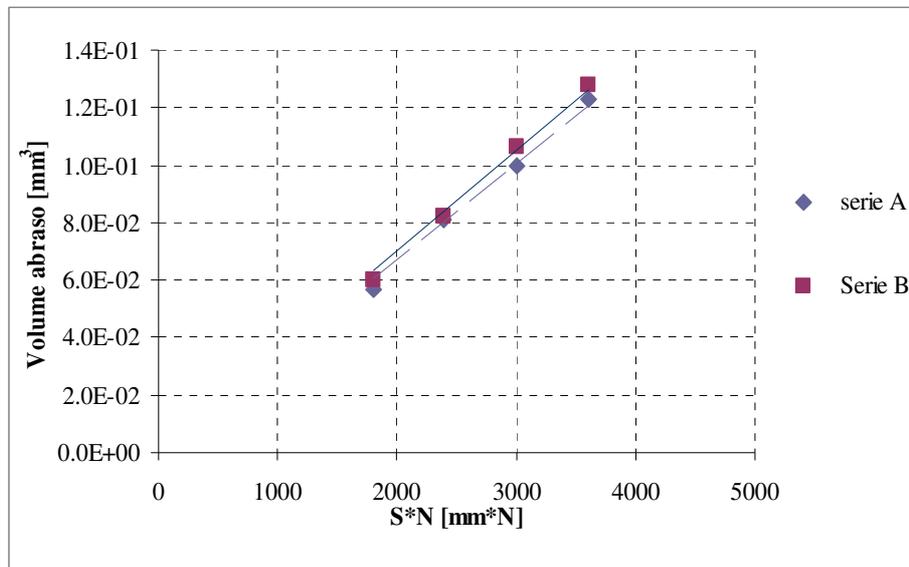


Fig.14.a: Curva Volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

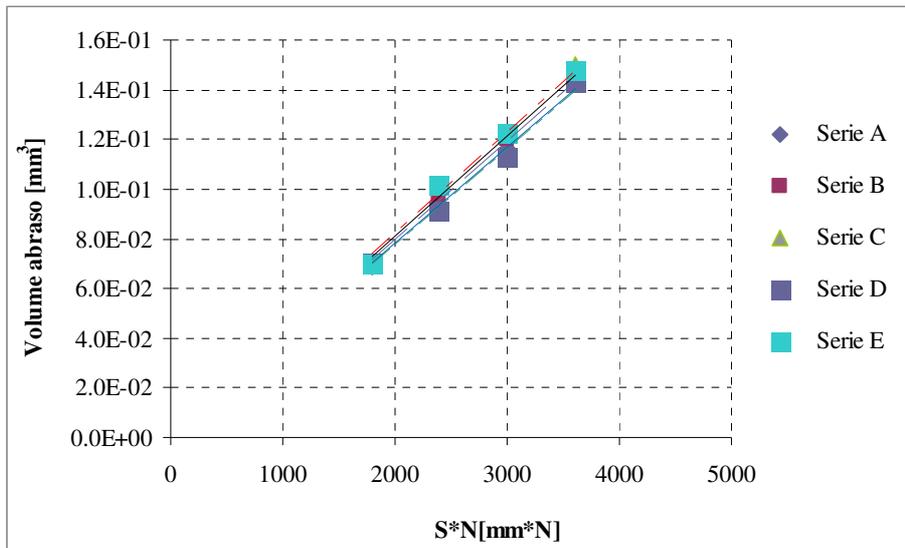


Fig .14.b: Curva Volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

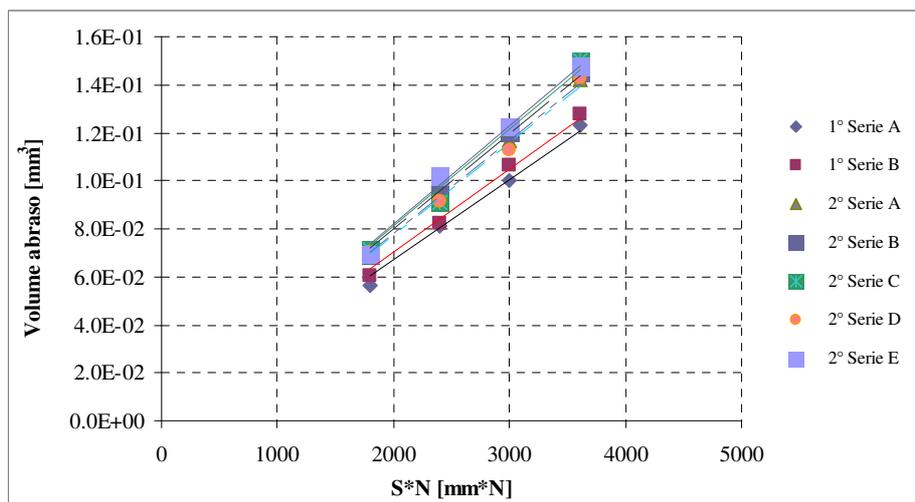


Fig .14.c: Curva Volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Totale

Si studia poi il comportamento all'usura abrasiva del rivestimento porcellanato bianco, di codice SM003 ottenuto con tecnologia a liquido. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.15, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi realizzatosi. La superficie esterna appare compatta e poco bollsosa

Si riportano in fig.16. le curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva “K [MPa]<sup>-1</sup>”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di

interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

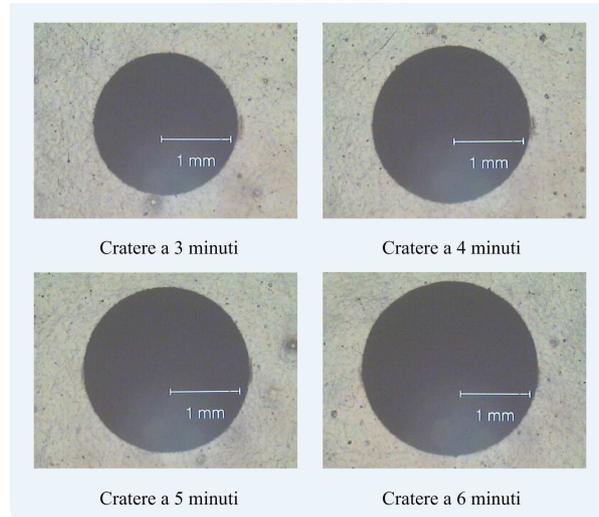


Fig.15: Sequenza dei crateri d'usura (SM003)

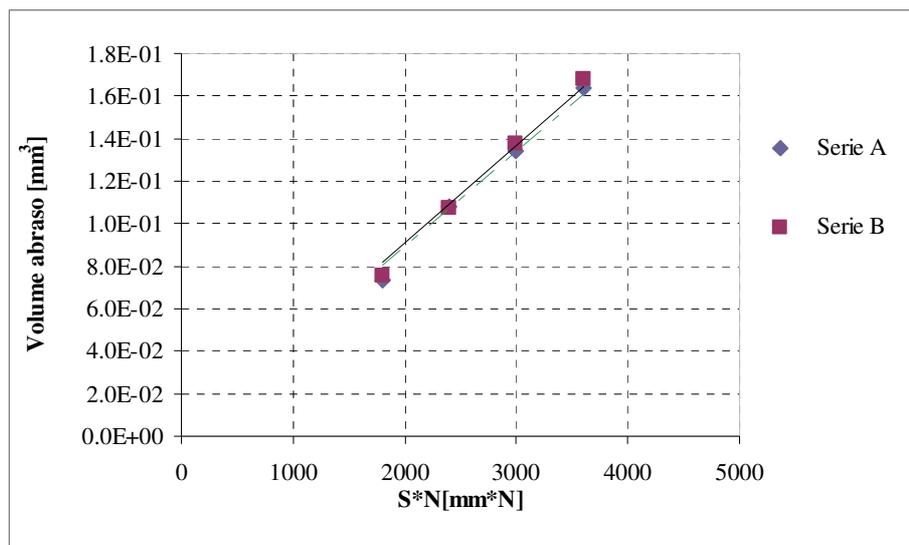


Fig .16.a: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

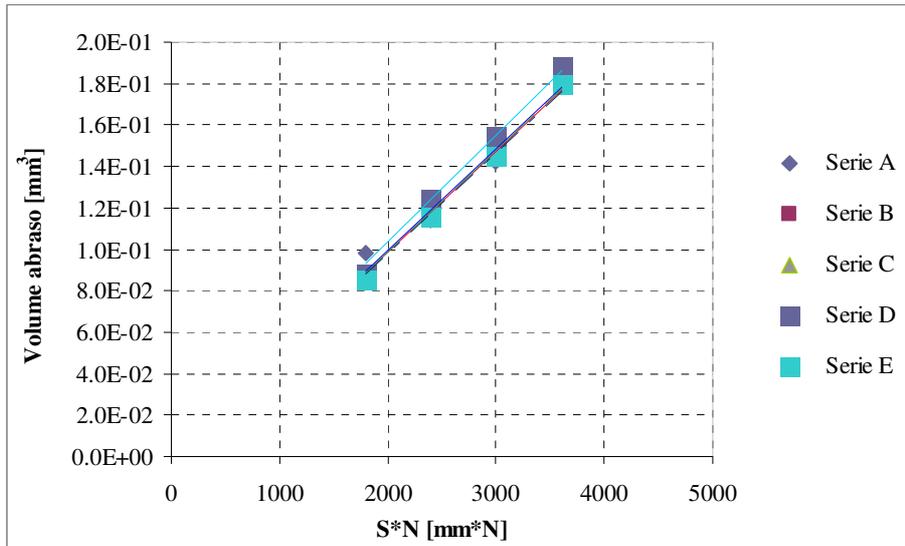


Fig . 16.b : Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

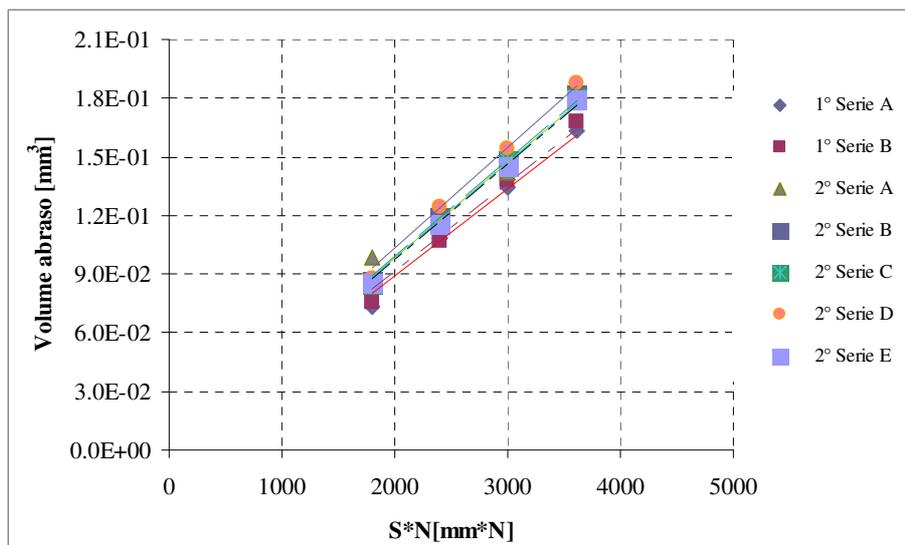


Fig .16.c: Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Totale

Si studia poi il comportamento all'usura abrasiva del rivestimento porcellanato bianco, di codice SM004 ottenuto con tecnologia a polvere. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.17, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi realizzatosi. La superficie esterna risulta meno compatta rispetto alle superfici prima investigate, con una presenza di rilievo di bolle collassate in superficie (porosità aperta)

Si riportano in fig.18. le curve “Volume abraso [mm³] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative all'unica campagna di prove effettuata per la tipologia in esame.

Nella seconda serie di prove non si è tenuto conto dei dati relativi al cratere a 6 minuti, in quanto non di forma rigorosamente circolare.

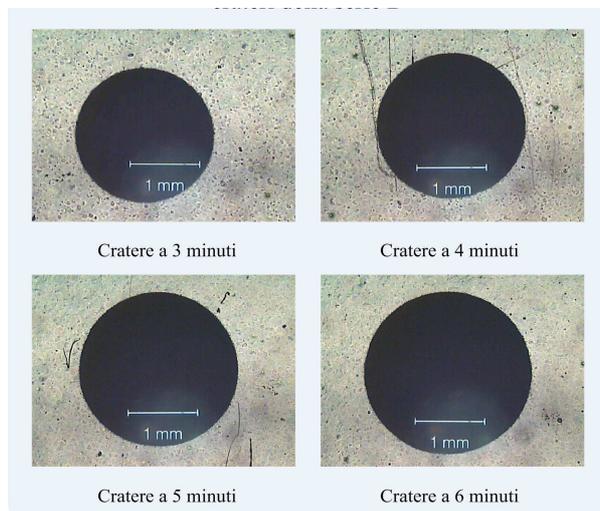


Fig. 17: Sequenza dei crateri d'usura (SM004)

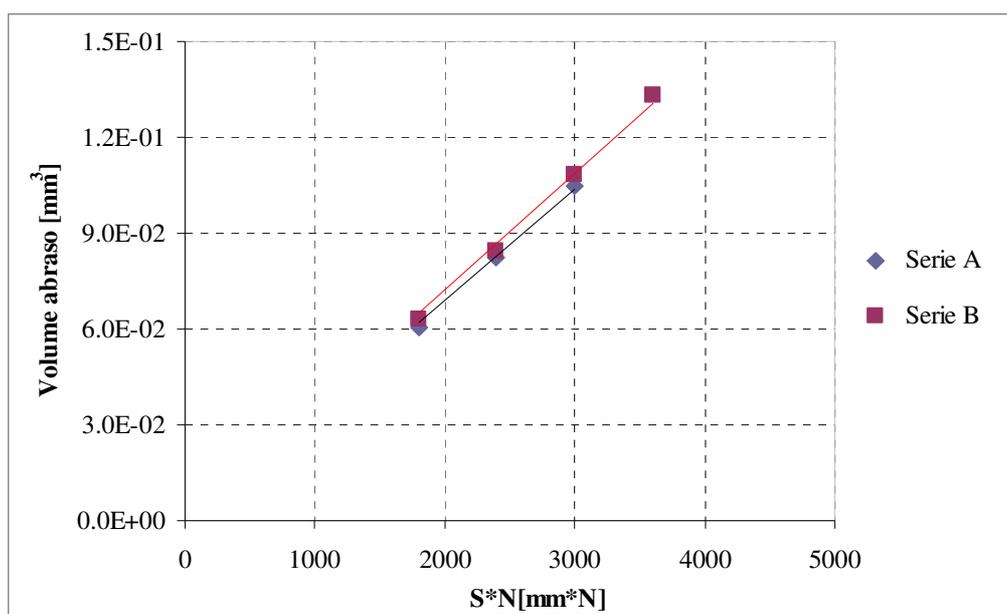


Fig. 18: Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm²\*N] Prima campagna

Si esamina poi il comportamento all'usura abrasiva del rivestimento porcellanato bianco, di codice SM007 ottenuto con tecnologia a polvere. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.19, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna appare poco compatta, esibendo una porosità di tipo interconnesso.

#### Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

Si riportano poi in fig.20, le curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, relative alla seconda campagna. Non si è tenuto conto dei dati relativi alla prima campagna, ove sono state effettuate solo due serie di prove, in quanto non sono risultati coerenti con la qualità statistica di quelli forniti dalla seconda campagna.

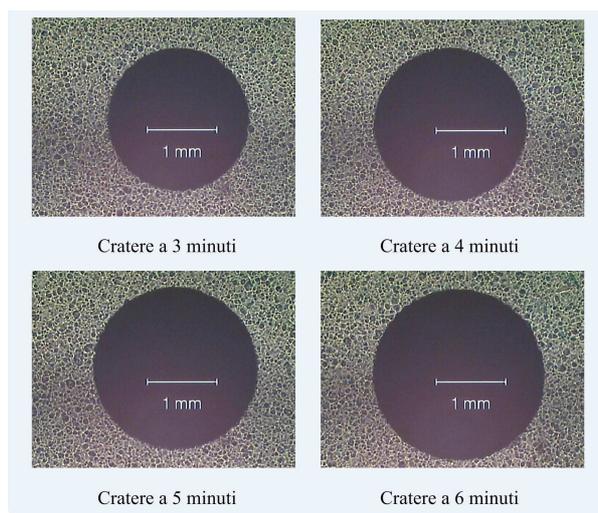


Fig. 19: Sequenza dei crateri d'usura (SM007)

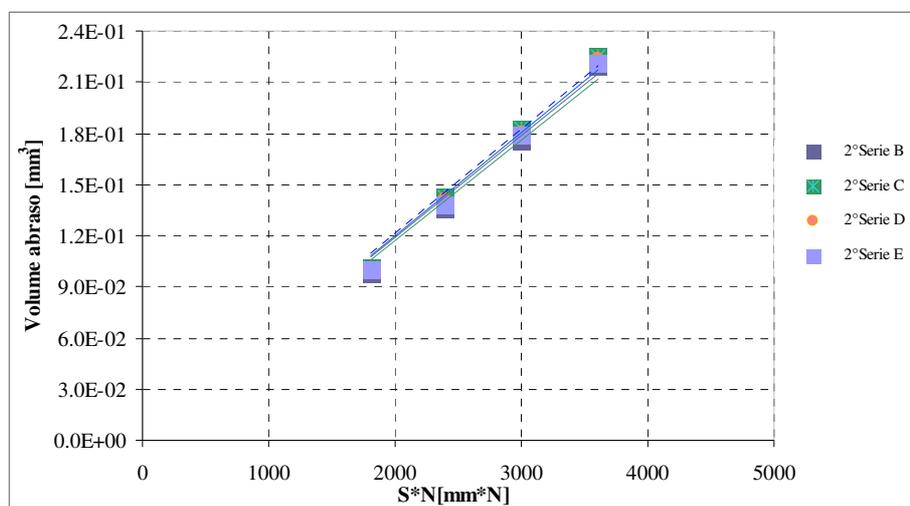


Fig. 20: Curva volume abraso [mm<sup>3</sup>]-S\*N [mm\*N] Seconda campagna

Si considera infine tra la famiglia degli smalti bianchi, il rivestimento porcellanato di codice SM008 ottenuto con tecnologia a polvere. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.21, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna appare maggiormente compatta rispetto a quella dello smalto SM007, e in minor

#### Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

misura rispetto a quello dello smalto SM007, pur manifestando tracce consistenti di bolle collassate in superficie. Si riportano in fig.22.a,b,c, le curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva “K [MPa]<sup>-1</sup>”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

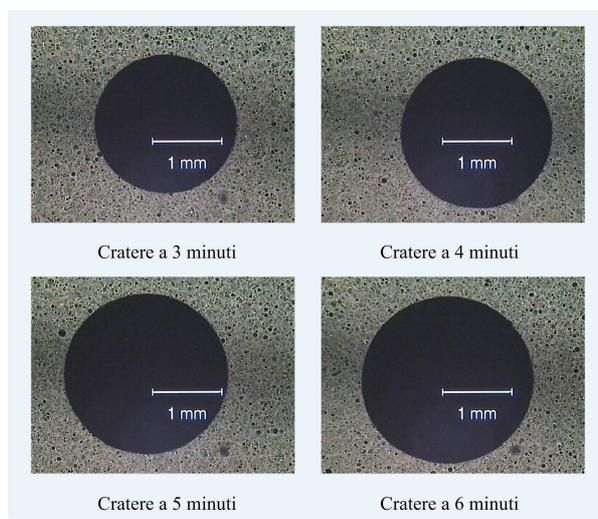


Fig.21: Sequenza dei crateri d'usura (SM008)

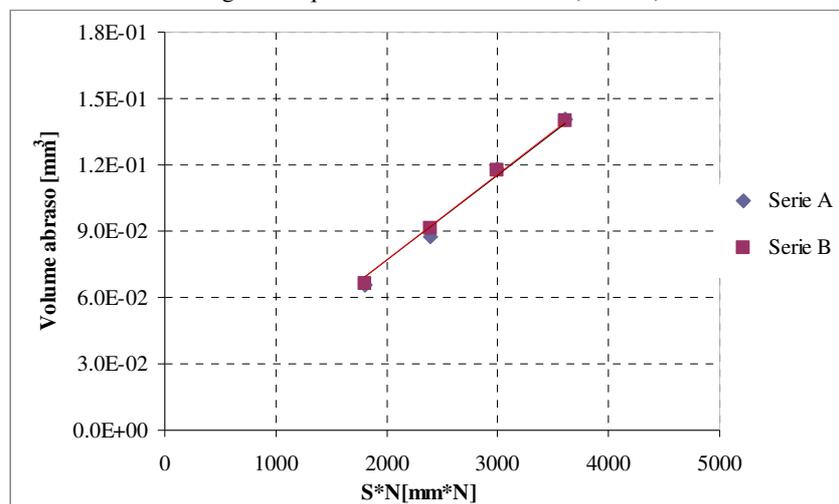


Fig.22.a : Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

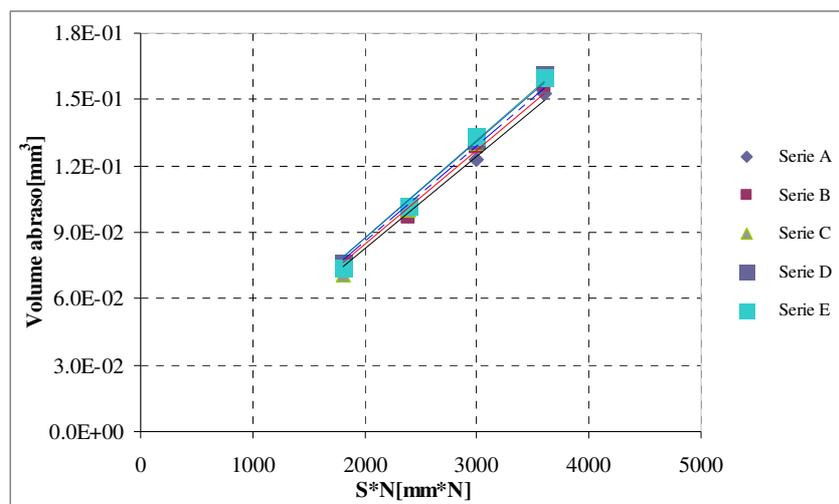


Fig. 22.b : Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

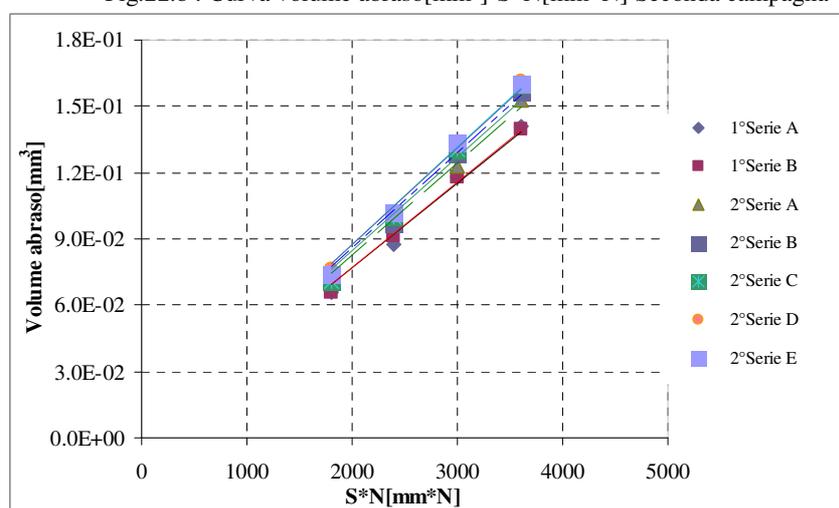


Fig. 22.c: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Totale

Si parte dal considerare i grafici “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relativi ai test di usura abrasiva effettuati sui campioni di acciaio decarburato, rivestiti mediante gli smalti appartenenti alla famiglia dei colorati. In particolare si esamina dapprima il comportamento all’usura abrasiva del rivestimento porcellanato di colore blu, di codice SM005 ottenuto con tecnologia a liquido. Dall’esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.23, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna manifesta un grado notevole di porosità di tipo interconnesso, peculiarità di tutte le tipologie di smalto colorato investigate, che a volte compromette la circolarità perfetta del cratere, seppur con un errore di scarso rilievo.

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

Si riportano poi in fig.24.a,b,c, le curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva “K [MPa]<sup>-1</sup>”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

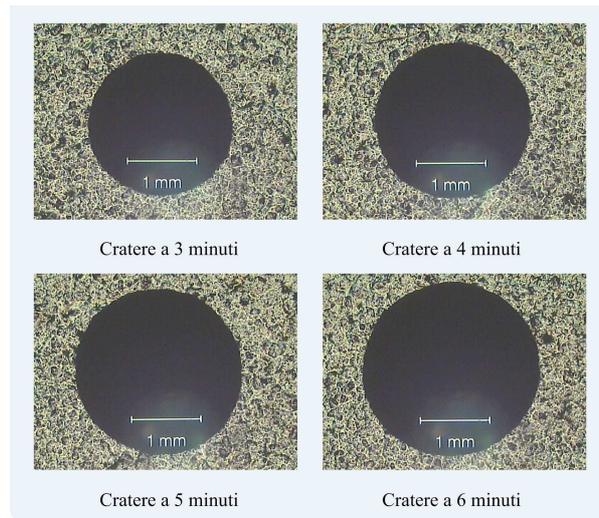


Fig.23: Sequenza dei crateri d'usura (SM005)

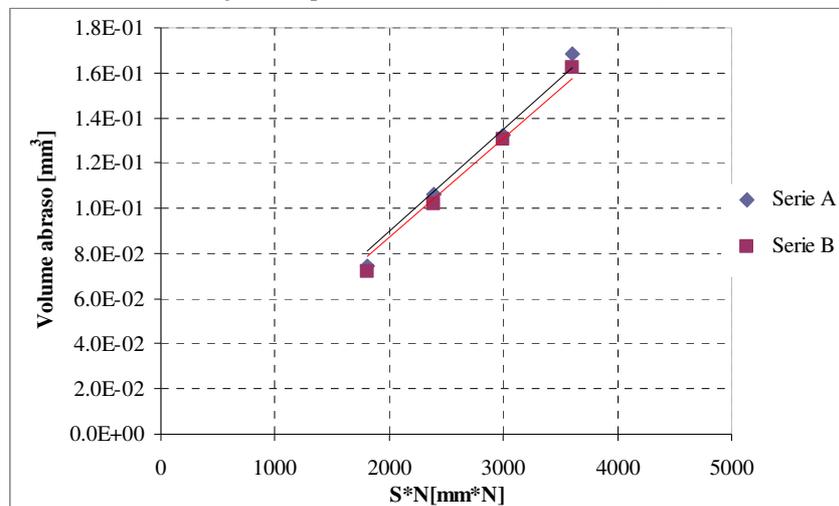


Fig. 24.a: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

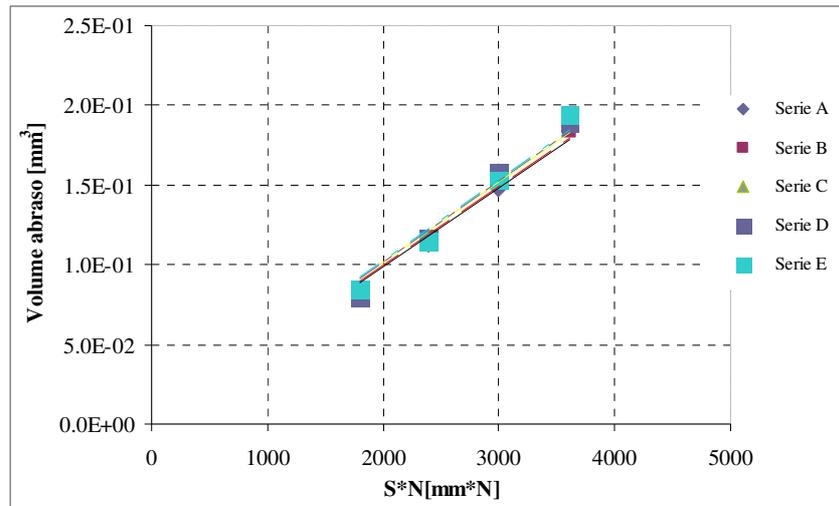


Fig. 24.b: Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

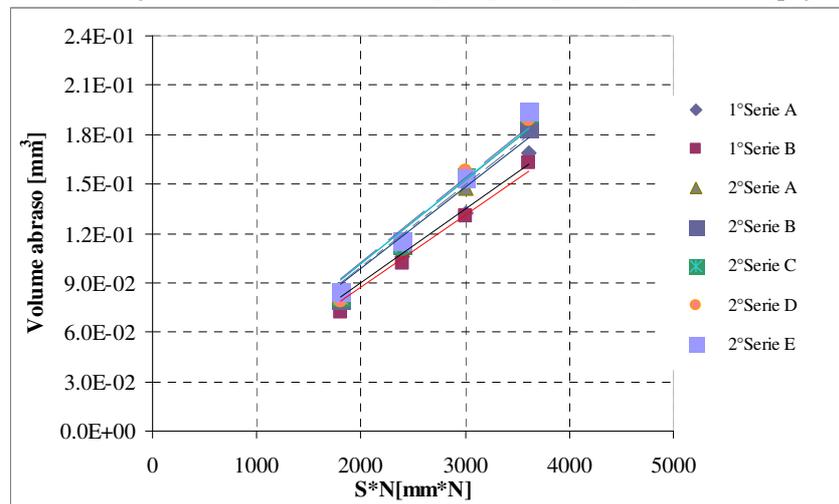


Fig. 24.c: Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Totale

Si studia poi il comportamento all'usura abrasiva del rivestimento porcellanato di colore blu, di codice SM006 ottenuto con tecnologia a liquido. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.25, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna manifesta un grado notevole di porosità di tipo interconnesso, peculiarità di tutte le tipologie di smalto colorato investigate, che a volte compromette la circolarità perfetta del cratere, seppur con un errore di scarso rilievo. Non si scorgono differenze di rilievo rispetto alla qualità morfologia della serie di crateri ottenuti per la tipologia SM005.

Si riportano poi in fig.26.a,b,c, le curve “Volume abraso [mm³] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva “ $K [MPa]^{-1}$ ”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

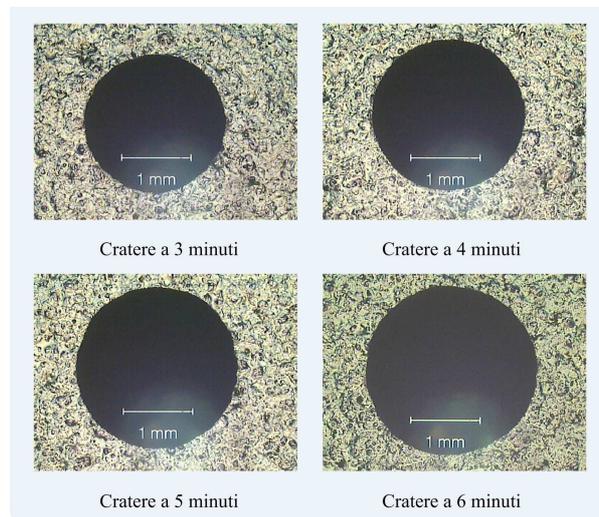


Fig.25: Sequenza dei crateri d'usura (SM006)

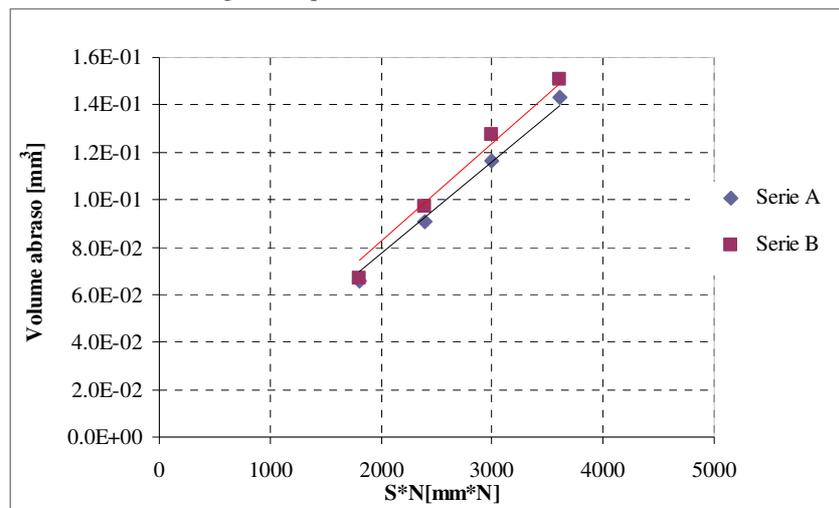


Fig. 26.a: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

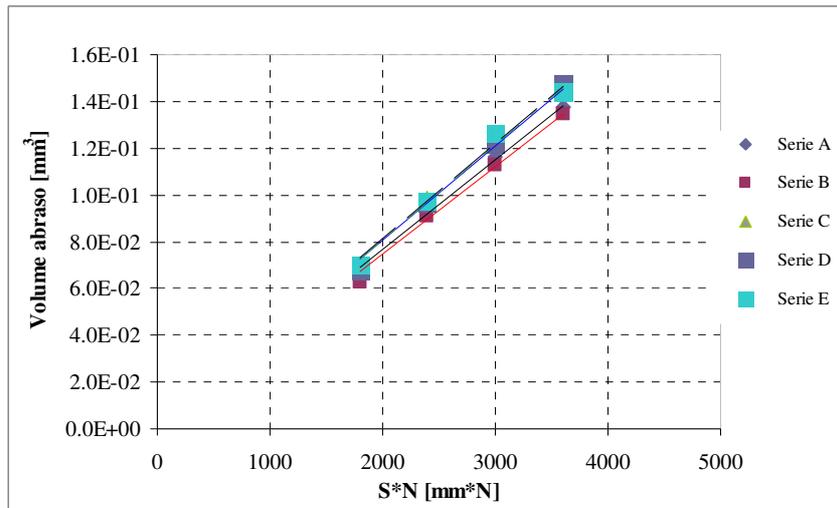


Fig. 26.b: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

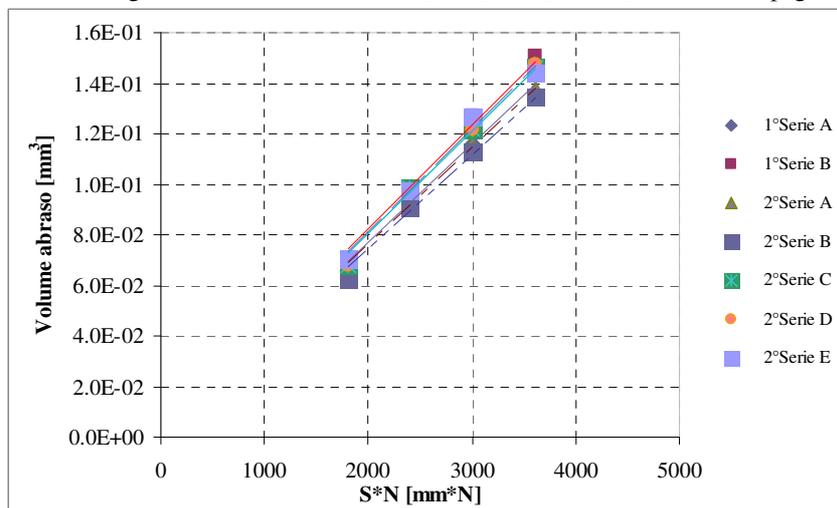


Fig. 26.c: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Totale

Si studia poi il comportamento all'usura abrasiva del rivestimento porcellanato di colore nero, di codice SM009 ottenuto con tecnologia a polvere. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.27, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna manifesta la porosità di tipo interconnesso, caratteristica degli smalti colorati, in misura meno marcata rispetto agli smalti blu, e con un carattere decisamente più regolare. Si riportano poi in fig.28.a,b,c, le curve "Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]" relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva "K [MPa]<sup>-1</sup>", denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della

retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

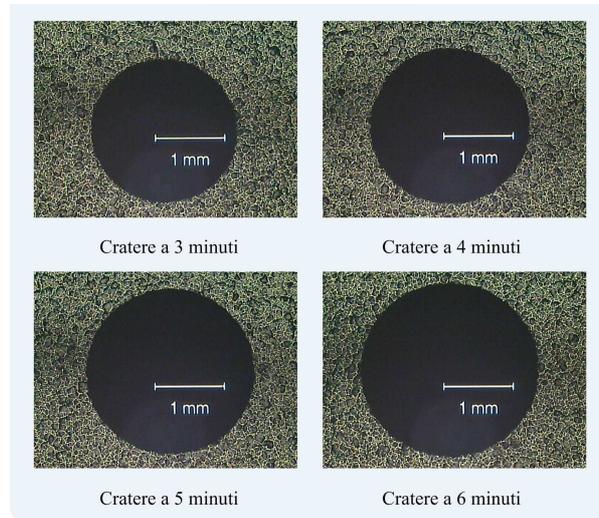


Fig.27: Sequenza dei crateri d'usura (SM009)

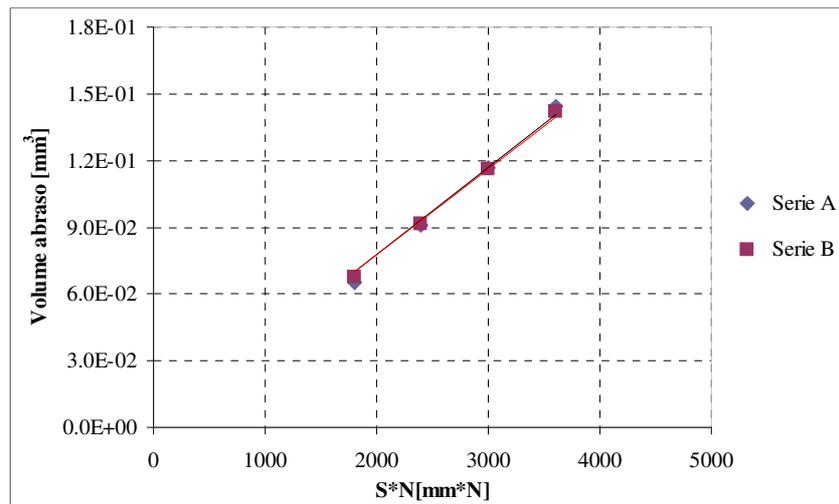


Fig .28.a : Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

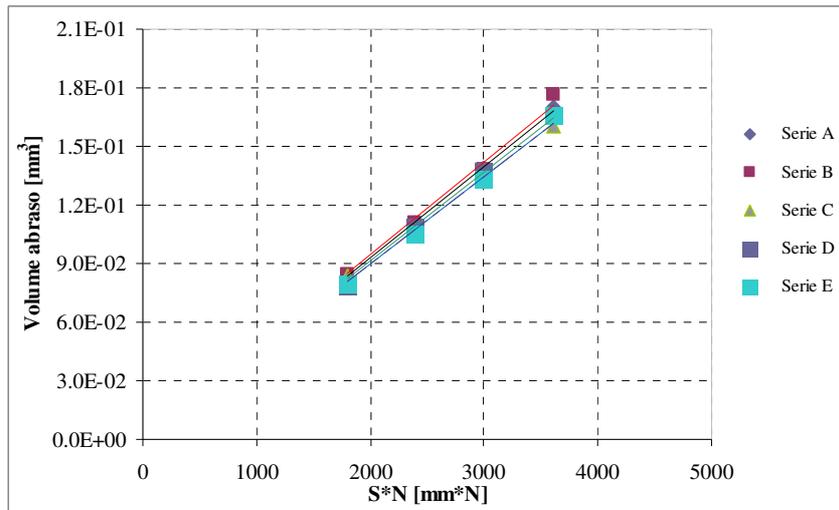


Fig.28.b : Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

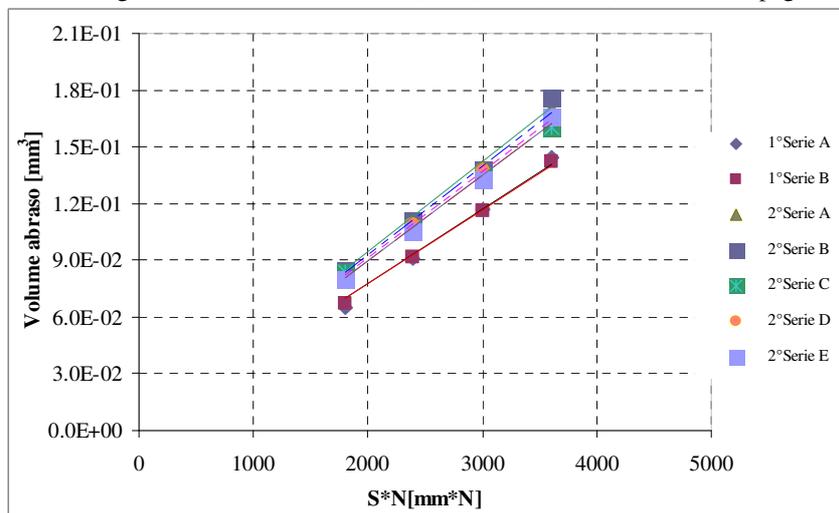


Fig. 28.c: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Totale

Nella famiglia dei neri, resta da considerare lo smalto nero di codice SM010 ottenuto con tecnologia a polvere. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.29, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna manifesta la porosità di tipo interconnesso, caratteristica degli smalti colorati, in misura meno marcata rispetto agli smalti blu, e con un carattere decisamente più regolare. Non si scorgono differenze di rilievo rispetto alla qualità morfologia della serie di crateri ottenuti per la tipologia SM009.

Si riportano poi in fig.30.a,b,c, le curve "Volume abraso [mm<sup>3</sup>] - Percorso di strisciamento [mm\*N]" relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

abrasiva “K [MPa]<sup>-1</sup>”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

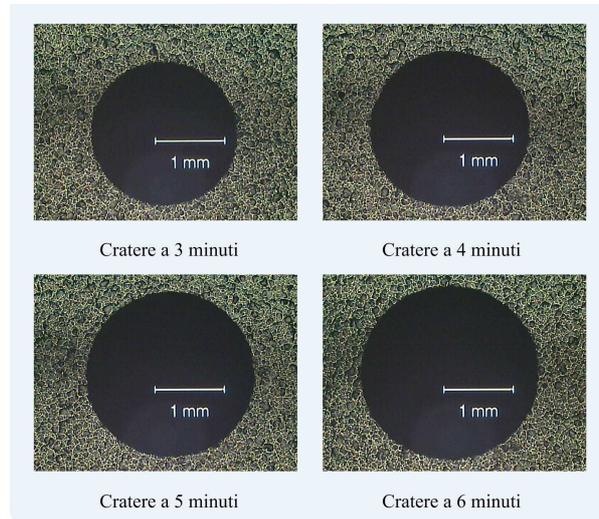


Fig.29 : Sequenza dei crateri d'usura (SM010)

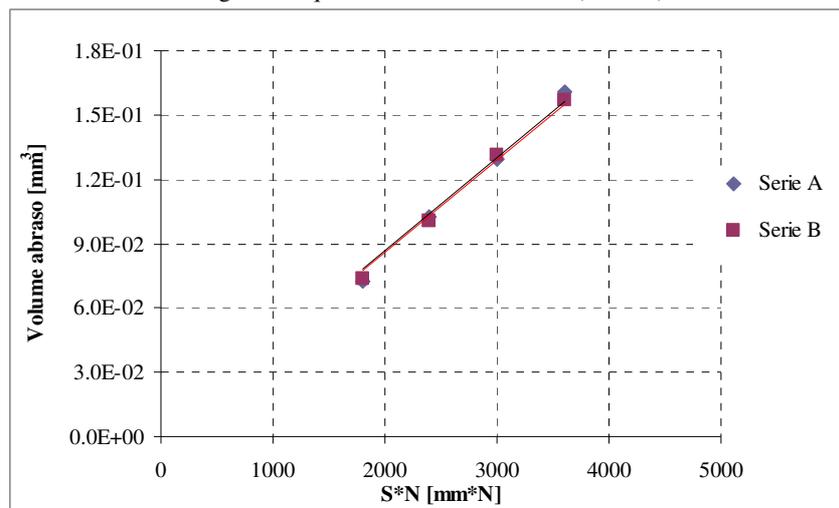


Fig. 30.a: Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

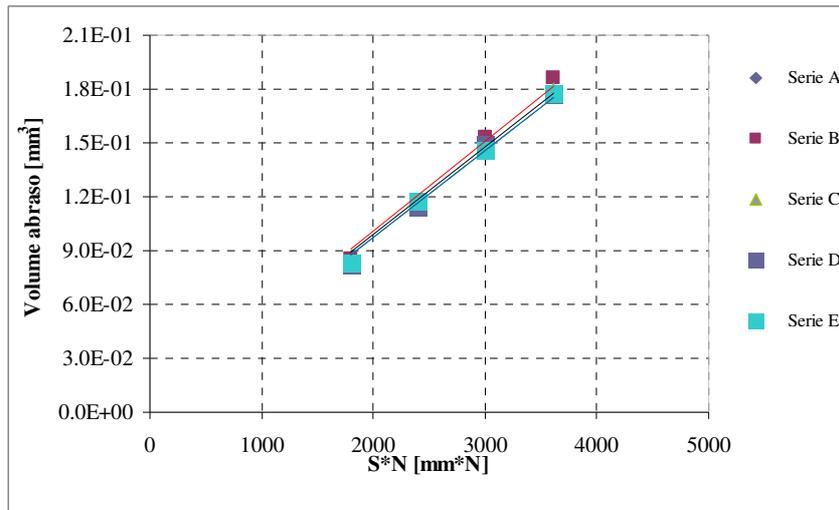


Fig. 30.b: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

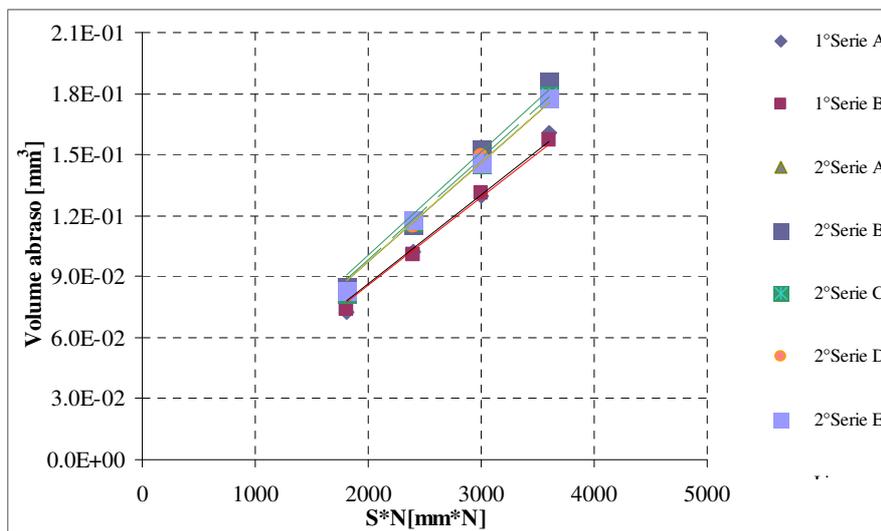


Fig. 30.c: Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Totale

Infine si considera il comportamento all'usura abrasiva del rivestimento porcellanato di colore grigio, di codice SM001, ottenuto con tecnologia a liquido. Dall'esame della forma e delle caratteristiche di superficie (interna ed esterna) del cratere, come mostrato in fig.31, emerge il carattere circolare assieme a quello isotropo della superficie interna del cratere, a conferma del meccanismo di usura a tre corpi instauratosi. La superficie esterna manifesta un grado notevole di porosità di tipo interconnesso, di carattere irregolare, anche con piccole tracce in superficie di bolle collassate di grande diametro. Ai fini del test si sono ripetute più serie di prove, isolando poi quelle ottimali in quanto non si sono sempre ottenuti crateri di forma rigorosamente circolare.

Si riportano poi in fig.32.a,b,c, le curve “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]” relative a ciascuna serie di prove effettuate, distintamente per

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

la prima e seconda campagna, e per la totalità di queste. Si ha che la costante di usura abrasiva “ $K [MPa]^{-1}$ ”, denominata tasso di usura specifico, coefficiente angolare della retta di interpolazione lineare delle coppie di punti (Volume abraso, Percorso di strisciamento) relativi a ciascuna serie di prove, risulta statisticamente significativa.

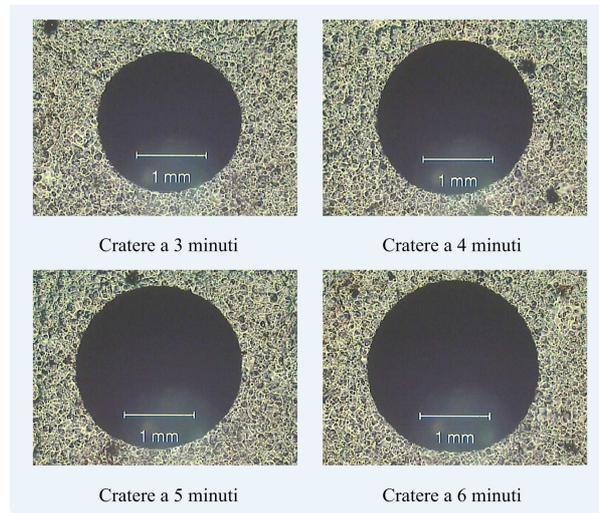


Fig .31: Sequenza dei crateri d'usura (SM001)

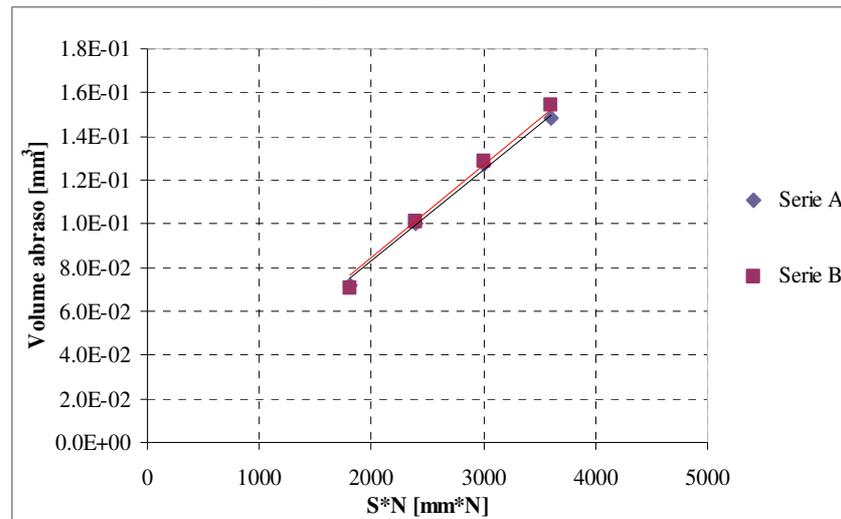


Fig.32 : Curva volume abraso[mm<sup>3</sup>]-S\*N[mm\*N] Prima campagna

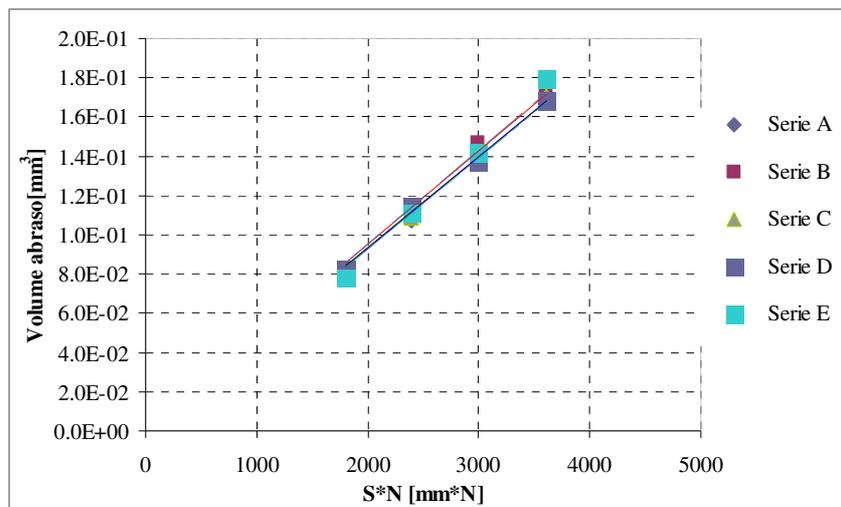


Fig.32b : Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Seconda campagna

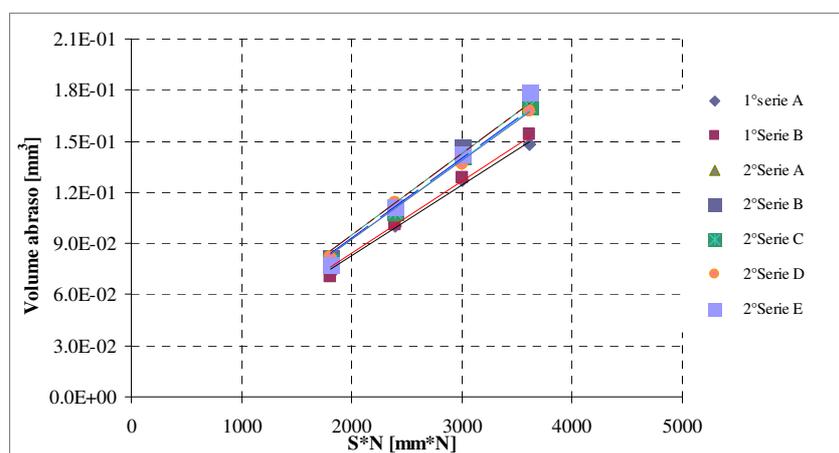


Fig. 32.c: Curva volume abraso[mm³]-S\*N[mm\*N] Totale

Al fine di estrapolare dai dati ottenuti il tasso di usura specifico medio per tipologia, sono stati calcolati i volumi medi abrasivi a parità di durata della prova, per tutte le serie di prove effettuate tra la prima e seconda campagna. Questi sono stati poi posti in relazione con i valori del percorso di strisciamento corrispondente al tempo di prova preso in considerazione. Si riportano a seguire le tabelle (7, 8) dei volumi abrasivi medi a parità di durata della prova, per ciascuna delle tipologie di rivestimento porcellanato investigate.

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

Codice	t [s]	V [mm <sup>3</sup> ]	Dev.St	C.V%
SM002	180	6.65E-02	5.73E-03	9%
	240	9.06E-02	7.18E-03	8%
	300	1.14E-01	8.66E-03	8%
	360	1.40E-01	1.03E-02	7%
SM003	180	8.45E-02	8.23E-03	10%
	240	1.15E-01	6.02E-03	5%
	300	1.44E-01	6.78E-03	5%
	360	1.77E-01	8.40E-03	5%
SM007	180	1.03E-01	8.50E-03	8%
	240	1.36E-01	9.11E-03	7%
	300	1.80E-01	2.47E-03	1%
	360	2.21E-01	3.55E-03	2%
SM008	180	7.12E-02	4.00E-03	6%
	240	9.67E-02	5.40E-03	6%
	300	1.26E-01	6.50E-03	5%
	360	1.53E-01	9.12E-03	6%

Tab.7: Volume abraso medio: Smalti bianchi

Codice	t (s)	V [mm <sup>3</sup> ]	Dev.St	C.V%
SM001	180	7.74E-02	4.49E-03	6%
	240	1.07E-01	5.03E-03	5%
	300	1.38E-01	7.42E-03	5%
	360	1.67E-01	1.12E-02	5%
SM005	180	7.91E-02	4.33E-03	5%
	240	1.12E-01	5.39E-03	5%
	300	1.47E-01	1.10E-02	8%
	360	1.83E-01	1.23E-02	7%
SM006	180	6.68E-02	2.47E-03	4%
	240	9.50E-02	3.33E-03	3%
	300	1.20E-01	5.43E-03	5%
	360	1.43E-01	5.54E-03	4%
SM009	180	7.72E-02	7.75E-03	10%
	240	1.04E-01	8.77E-03	8%
	300	1.31E-01	1.00E-02	8%
	360	1.61E-01	1.29E-02	8%
SM010	180	8.06E-02	5.38E-03	7%
	240	1.12E-01	7.42E-03	7%
	300	1.44E-01	9.53E-03	7%
	360	1.73E-01	1.06E-02	6%

Tab.8: Volume abraso medio: Smalti colorati

Pertanto si è costruito per ciascuna tipologia la curva “Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]”, il cui coefficiente angolare forniva la costante di usura “K” [MPa]<sup>-1</sup> media della tipologia presa in considerazione. Si presentano dapprima le curve relative agli smalti bianchi e colorati, ed agli smalti ottenuti con tecnologia a liquido ed a polvere distintamente, nei grafici di fig.33,34,35.

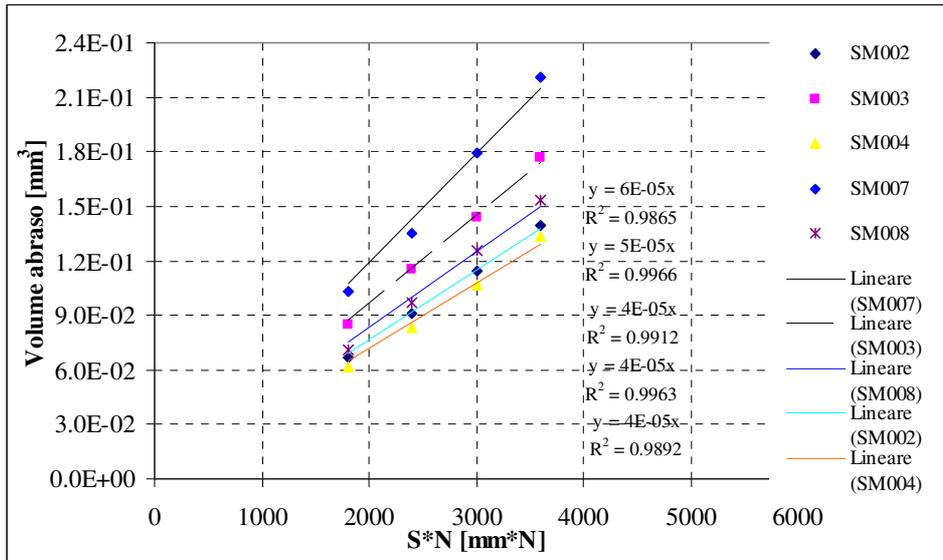


Fig.33 : Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]: Smalti bianchi

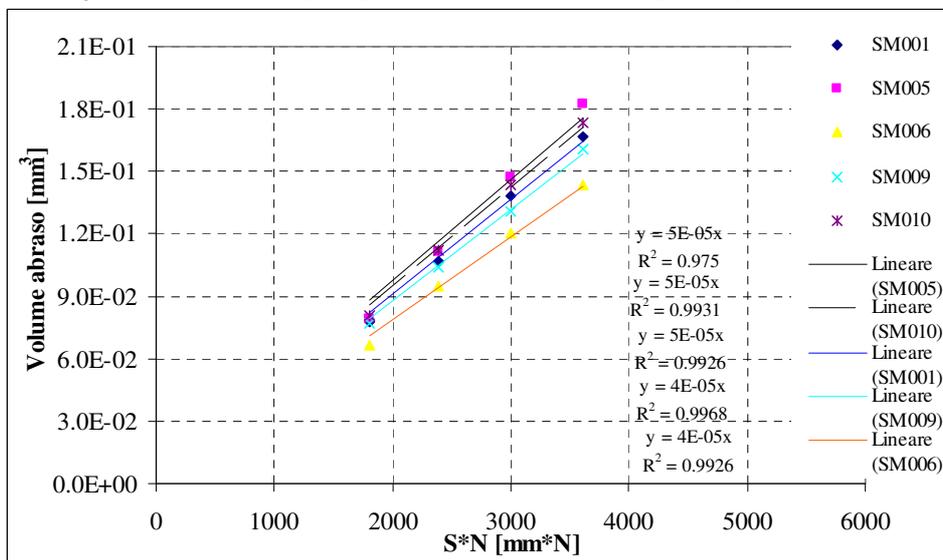


Fig.34: Volume abraso [mm<sup>3</sup>] – Percorso di strisciamento [mm\*N]: Smalti colorati

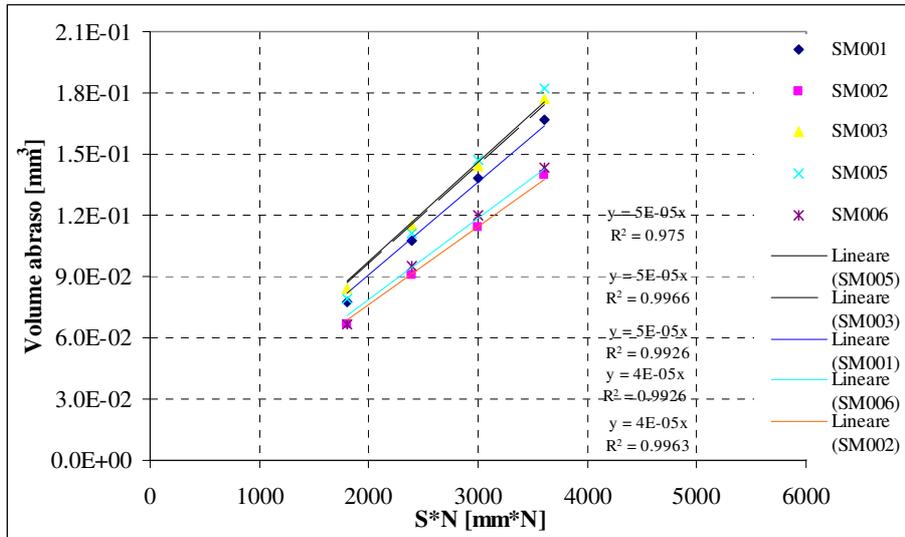


Fig.35.a: Smalti a liquido

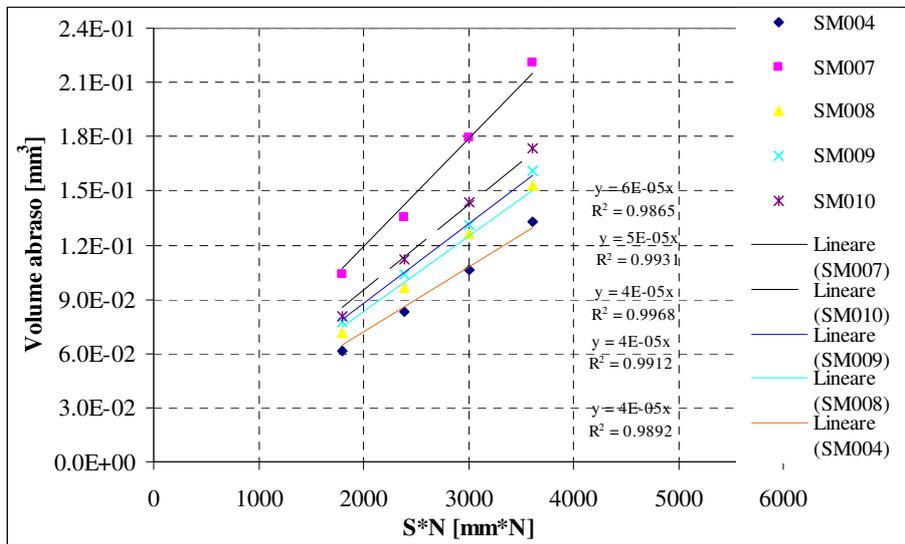


Fig.35.b: Smalti a polvere

#### 4.5.2.2 Costanti di usura abrasiva

Si considerano dapprima i dati relativi al tasso di usura specifico medio determinato per ciascuna tipologia di smalto porcellanato. Esso viene calcolato dalla media dei  $K$  [MPa]<sup>1</sup> ottenuti per ogni serie di prove effettuate per la tipologia di smalto considerata, o anche determinato dalla pendenza della retta interpolante i volumi medi abrasati a ciascuno tempo di prova per la tipologia di smalto considerata, come illustrato in precedenza. Si presentano in tab.9, i dati relativi agli smalti della famiglia dei bianchi e nelle tabelle 10 e 11, quelli relativi agli smalti colorati, ed agli smalti bianchi e colorati, fornendo anche la stima dell'incremento % del tasso di usura specifico medio rispetto alla tipologia di smalto che risulta più resistente all'usura abrasiva.

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

Codice	K [MPa] <sup>-1</sup>	Dev. St.	CV%	Scarto %
SM002	3.70E-05	3.91E-06	11%	–
SM003	4.74E-05	3.21E-06	7%	28%
SM007	5.96E-05	–	–	61%
SM008	4.06E-05	3.10E-06	8%	10%

Tab.9: Tasso di usura specifico medio [MPa]<sup>-1</sup>: Smalti bianchi

Codice	K [MPa] <sup>-1</sup>	Dev. St.	CV%	Scarto %
SM001	4.44E-05	3.59E-06	8%	12%
SM005	4.74E-05	4.33E-06	9%	20%
SM006	3.96E-05	4.15E-07	1%	–
SM009	4.24E-05	4.98E-06	12%	7%
SM010	4.62E-05	4.22E-06	9%	17%

Tab.10: Tasso di usura specifico medio [MPa]<sup>-1</sup>: Smalti colorati

Codice	K [MPa] <sup>-1</sup>	Dev. St.	CV%	Scarto %
SM001	4.44E-05	3.59E-06	8%	20%
SM002	3.70E-05	3.91E-06	11%	–
SM003	4.74E-05	3.21E-06	7%	28%
SM005	4.74E-05	4.33E-06	9%	28%
SM006	3.96E-05	4.15E-07	1%	7%
SM007	5.96E-05	–	–	61%
SM008	4.06E-05	3.10E-06	8%	10%
SM009	4.24E-05	4.98E-06	12%	14%
SM010	4.62E-05	4.22E-06	9%	25%

Tab.11: Tasso di usura specifico medio [MPa]<sup>-1</sup>: Smalti bianchi e colorati

Tra gli smalti bianchi, lo smalto SM002 del fornitore 1 ottenuto con tecnologia a liquido, risulta quello più resistente all'usura abrasiva. In particolare gli smalti ottenuti con tecnologia a liquido, SM002, SM003, sono più resistenti all'usura abrasiva dei corrispondenti smalti SM007, SM008, ottenuti con tecnologia a polvere. Di entità consistente risultano gli incrementi % del tasso d'usura specifico per le tipologie SM003, SM007, al contrario più contenuta è la variazione % del tasso di usura abrasiva specifico per lo smalto SM008. Ciò è ulteriormente confermato dalla natura morfologica della superficie dei rivestimenti porcellanati SM002, SM003, significativamente più compatta e con tracce quasi inesistenti di bolle collassate in superficie. Tra gli smalti colorati è lo smalto blu SM006 del fornitore 2, che possiede il tasso di usura abrasiva specifico minore. In particolare lo smalto nero SM009 ottenuto con tecnologia a polvere risulta meno resistente all'usura abrasiva degli smalti colorati ottenuti con tecnologia a polvere. Risultano di bassa entità gli incrementi % del tasso di usura abrasiva degli smalti porcellanati SM001, SM005, SM009, SM010 rispetto allo smalto SM006, che è il rivestimento porcellanato più resistente all'usura abrasiva. Si

riporta la distribuzione della costante di usura  $K$  [ $\text{MPa}^{-1}$ ], mediante gli istogrammi di fig.36.

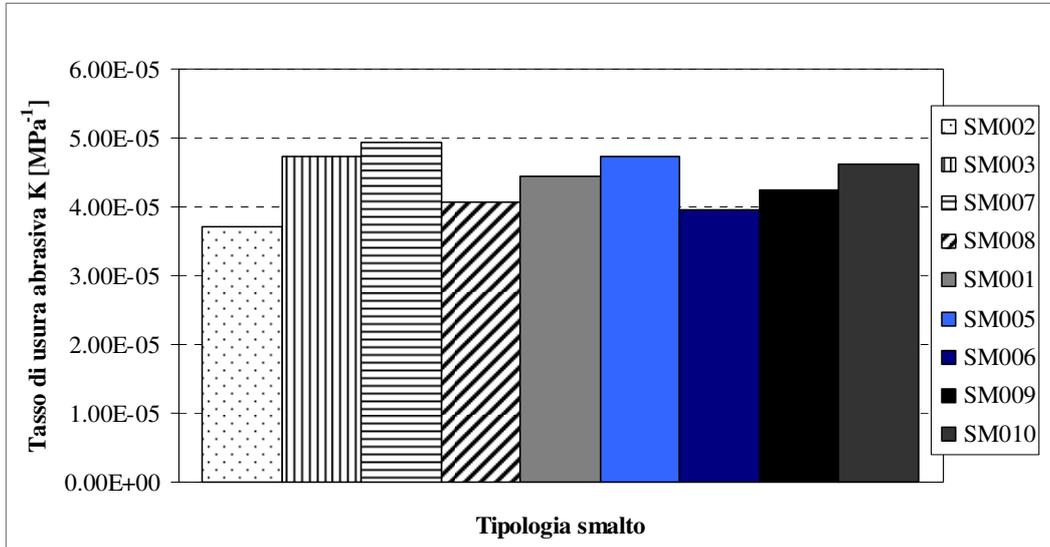


Fig.36 : Tasso di usura specifico medio [ $\text{MPa}^{-1}$ ]: Smalti bianchi e colorati

A corredo delle informazioni fornite si è pure determinato il tasso d'usura specifico pesato, considerando come peso la radice quadrata del coefficiente “ $R^2$ ” di ciascuna interpolazione lineare eseguita nella analisi dei dati. Per ciascun smalto preso in esame, si è determinato il volume ponderato medio a parità di durata della prova, secondo la formulazione seguente:

$$\overline{V}_t = \frac{\sum_{i=1}^7 V_{it} * r_i}{\sum_{i=1}^7 r_i} \quad (2)$$

ove con  $t$  si indica la durata della prova pari a 3, 4, 5, 6 minuti, ed “ $r_i$ ” il coefficiente di regressione lineare della retta interpolante la serie  $i$ -esima di prove effettuata per la tipologia di smalto investigata. Si determina poi il tasso di usura specifico medio ponderato, attraverso la relazione illustrata a seguire:

$$\overline{K}_p = \frac{\sum_{i=1}^7 K_i r_i}{\sum_{i=1}^7 r_i} \quad (2)$$

Si riportano dunque in tab.12, i valori medi calcolati per le tipologie di smalto considerate.

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

Codice	Colore	Tecnologia	K[MPa] <sup>-1</sup>	K <sub>p</sub> [MPa] <sup>-1</sup>	Scarto %
SM001	Grigio	Liquido	4.44E-05	4.55E-05	2%
SM002	Bianco	Liquido	3.70E-05	3.82E-05	3%
SM003	Bianco	Liquido	4.74E-05	4.83E-05	2%
SM005	Blu + Y	Liquido	4.74E-05	4.87E-05	3%
SM006	Blu	Liquido	3.96E-05	3.96E-05	0%
SM007	Bianco	Polvere	5.96E-05	5.96E-05	0%
SM008	Bianco	Polvere	4.06E-05	4.16E-05	2%
SM009	Nero	Polvere	4.24E-05	4.39E-05	4%
SM010	Nero	Polvere	4.62E-05	4.75E-05	3%

Tab.12: Confronto “K” [MPa]<sup>-1</sup>, “K<sub>p</sub>” [MPa]<sup>-1</sup>: Smalti bianchi e colorati

Data la piccolezza degli scarti %, si ritengono equivalenti entrambe le informazioni fornite sul tasso di usura specifico K [MPa]<sup>-1</sup>.

Considerata poi la microdurezza del rivestimento porcellanato considerato, si è calcolata la costante d’usura “k” adimensionale, definita dal prodotto delle quantità “K” (tasso di usura specifico medio) e della quantità “HV”(microdurezza del rivestimento porcellanato). Si riportano in tab.13, i dati relativi al tasso d’usura “k” per ciascuna tipologia di rivestimento porcellanato.

Codice	Colore	Tecnologia	HV	K [MPa] <sup>-1</sup>	k
SM001	Grigio	Liquido	599	4.44E-05	2.66E-02
SM002	Bianco	Liquido	631	3.70E-05	2.34E-02
SM003	Bianco	Liquido	587	4.74E-05	2.78E-02
SM005	Blu + Y	Liquido	712	4.74E-05	3.38E-02
SM006	Blu	Liquido	621	3.96E-05	2.46E-02
SM007	Bianco	Polvere	575	5.96E-05	3.43E-02
SM008	Bianco	Polvere	564	4.06E-05	2.29E-02
SM009	Nero	Polvere	613	4.24E-05	2.60E-02
SM010	Nero	Polvere	729	4.62E-05	3.36E-02

Tab.13: Tasso di usura “k”: Smalti porcellanati

Dall'esame dei dati ottenuti risultano più resistenti all'usura abrasiva gli smalti bianchi SM002 ottenuto con tecnologia a liquido, ed SM008 ottenuto con tecnologia a polvere, assieme allo smalto blu SM006, ed allo smalto nero SM009 ottenuto con tecnologia a polvere. D'altro canto tra le tipologia di smalto porcellanato più sensibili all'usura abrasiva, si considerano lo smalto bianco SM007 ottenuto con tecnologia a polvere, lo smalto nero SM010 ottenuto con tecnologia a polvere, e lo smalto blu SM005 ottenuto con tecnologia a liquido. Si riporta nel grafico di fig.37, la distribuzione della costante di usura "k".

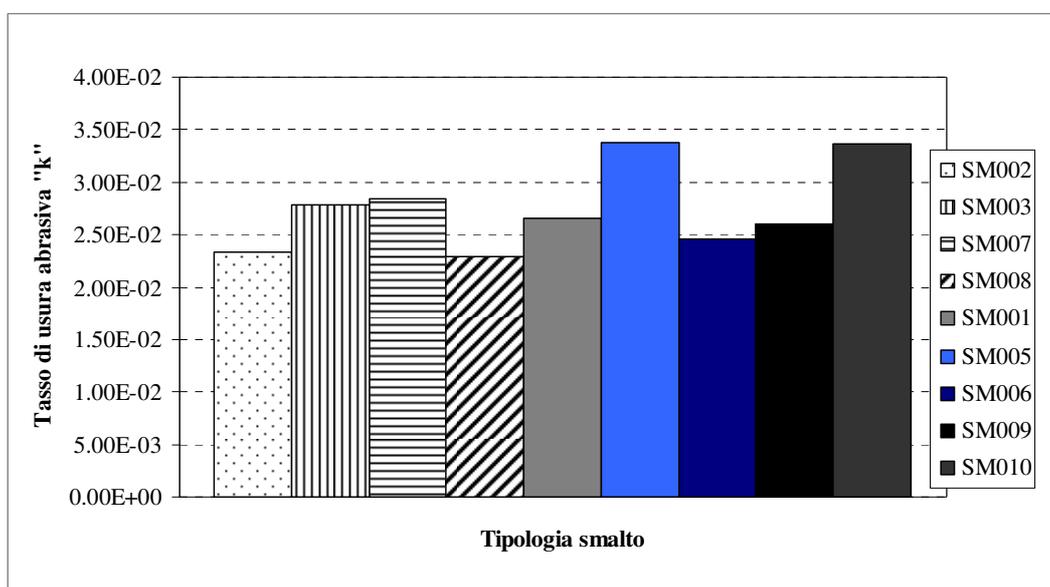


Fig.37 : Tasso di usura abrasiva "k": Smalti porcellanati

#### 4.6 Mappe di relazione e conclusioni

Le indagini fin qui esposte consentono di costruire delle mappe che pongono in relazione alcuni dei parametri misurati. Si presentano pertanto le mappe di relazione tra il tasso di usura specifico e i parametri di struttura (densità [ $\text{kg/m}^3$ ], microdurezza [MPa], rugosità [ $\mu\text{m}$ ], densità % di pieno, densità % di bolle, diametro [ $\mu\text{m}$ ]); e gli altri parametri funzionali (modulo elastico [MPa], first crack failure). Nella fattispecie si presentano le mappe di relazione seguenti:

- Tasso di usura specifico [ $\text{MPa}^{-1}$ ] - Densità [ $\text{kg/m}^3$ ]
- Tasso di usura specifico [ $\text{MPa}^{-1}$ ] - Microdurezza [MPa]
- Tasso di usura specifico [ $\text{MPa}^{-1}$ ] - Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]
- Tasso di usura - Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]

Capitolo 4: Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento

- Tasso di usura specifico [MPa]<sup>-1</sup>– Densità % di pieno
- Tasso di usura specifico [MPa]<sup>-1</sup>– Densità % di bolle
- Tasso di usura specifico [MPa]<sup>-1</sup>- Diametro [μm]
- Tasso di usura specifico [MPa]<sup>-1</sup>- Modulo elastico [MPa]
- Tasso di usura specifico [MPa]<sup>-1</sup>- First Crack Failure

Si propongono a seguire le relazioni tra i vari parametri determinati, fornendo per ciascun legame proposto la retta di regressione lineare al fine di apprezzare la bontà del fitting lineare eseguito. Si parte dal considerare il legame tra la costante di usura “K”[MPa]<sup>-1</sup> e la densità [kg/m<sup>3</sup>] dello smalto porcellanato, presentandolo prima per gli smalti bianchi , poi per quelli colorati, come illustrato in fig.38,39.

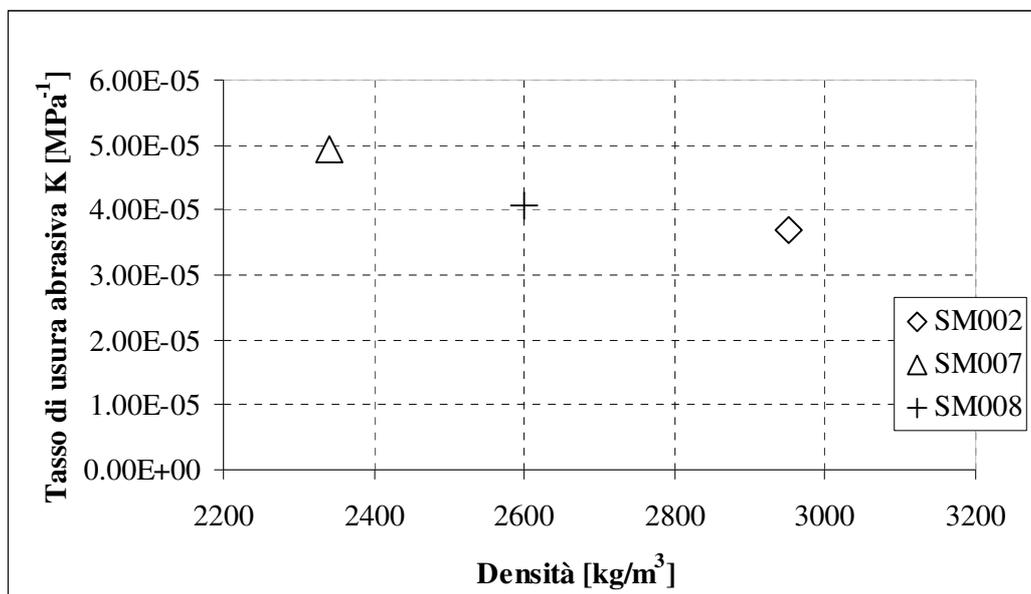


Fig.38: K [MPa]<sup>-1</sup> – Densità media [kg/m<sup>3</sup>]: Smalti bianchi

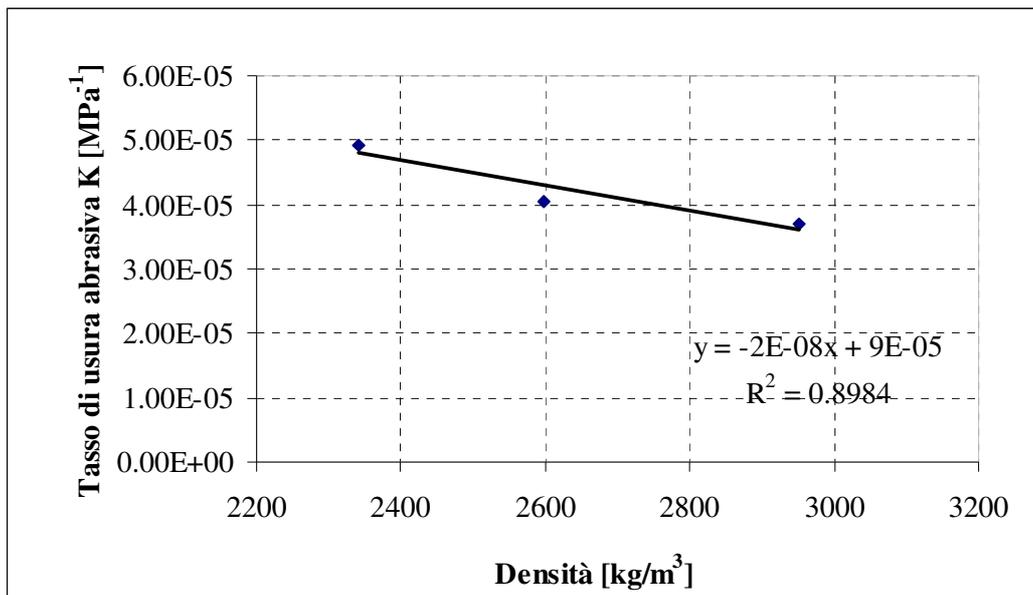


Fig.38 bis: K [MPa]<sup>-1</sup> – Densità media [kg/m<sup>3</sup>] con retta di regressione lineare: Smalti bianchi

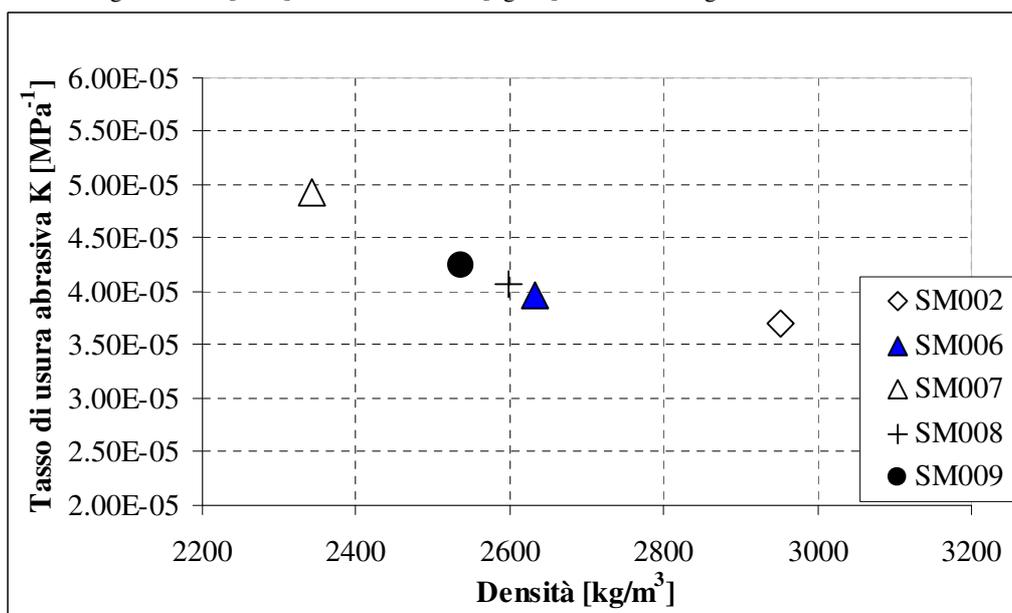


Fig.39: K [MPa]<sup>-1</sup> – Densità media [kg/m<sup>3</sup>] con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

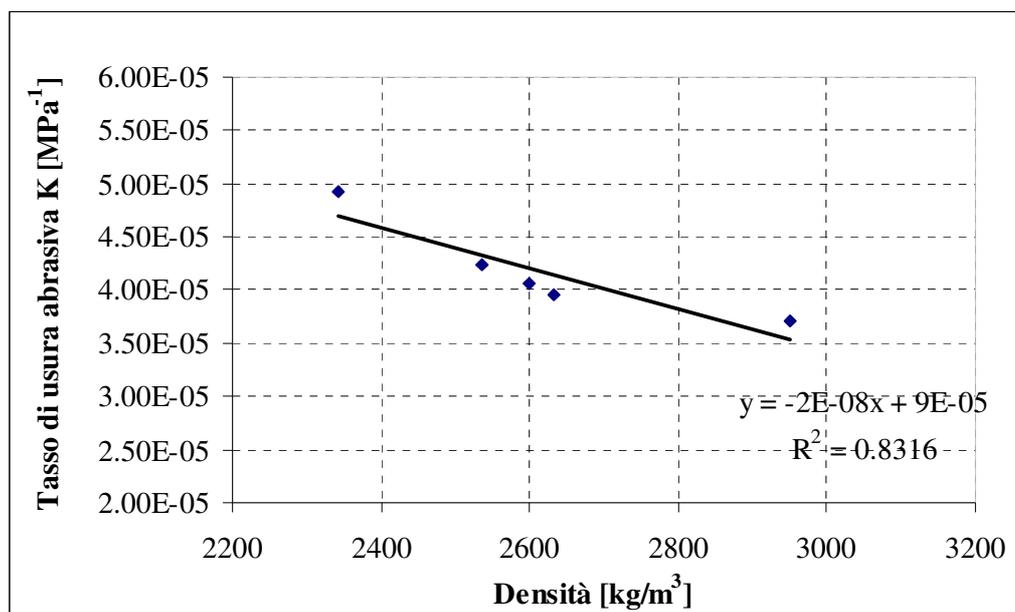


Fig.39 bis : K [MPa]<sup>-1</sup> – Densità media [kg/m<sup>3</sup>] con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

Si riconosce un legame indiretto tra le due grandezze investigate. Alle maggiori densità corrispondono le durezze più alte, ed in conseguenza i tassi di usura specifici minori. Tra gli smalti bianchi, lo smalto SM002 del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a liquido, all'esame ottico di superficie compatta, manifesta maggiore resistenza all'usura abrasiva rispetto ai corrispondenti smalti bianchi, SM007, SM008, ottenuti con tecnologia a polvere, di superficie poco compatta con evidenti tracce di bolle collassate all'esame ottico. Tra gli smalti colorati, essendo lo smalto blu SM006, ottenuto con tecnologia a liquido, di densità maggiore dello smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere, risulta in conseguenza meno sensibile all'usura abrasiva. Si presenta poi un legame complementare al precedente, che mette in relazione il tasso di usura specifico del rivestimento porcellanato e la microdurezza del rivestimento. Si propongono allo scopo i grafici di fig.40,41.

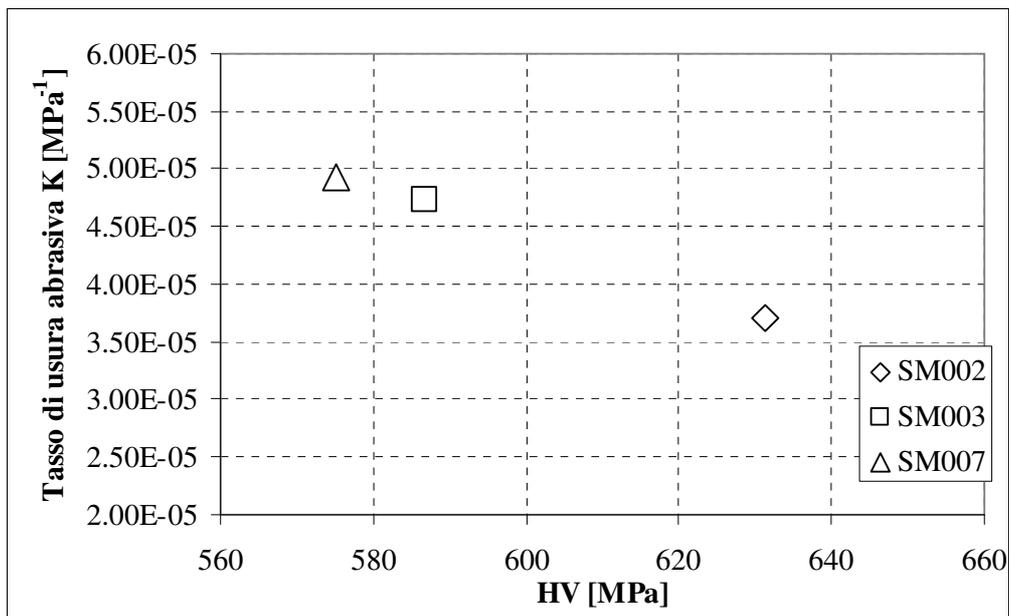


Fig.40:  $K$  [ $\text{MPa}^{-1}$ ] –  $HV$  [MPa]: Smalti bianchi

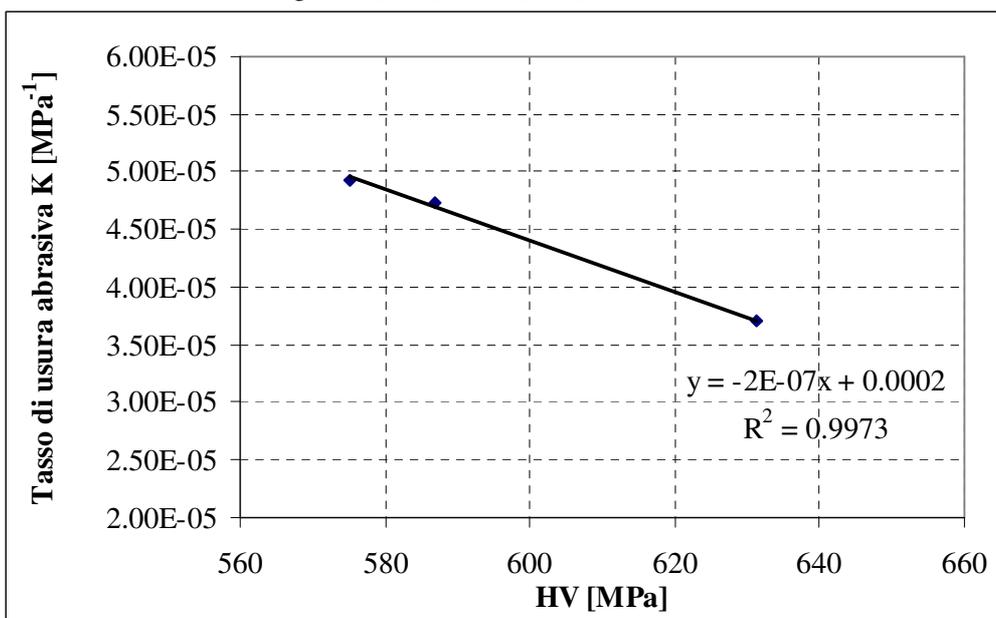


Fig.40 bis :  $K$  [ $\text{MPa}^{-1}$ ] –  $HV$ [MPa]: Smalti bianchi

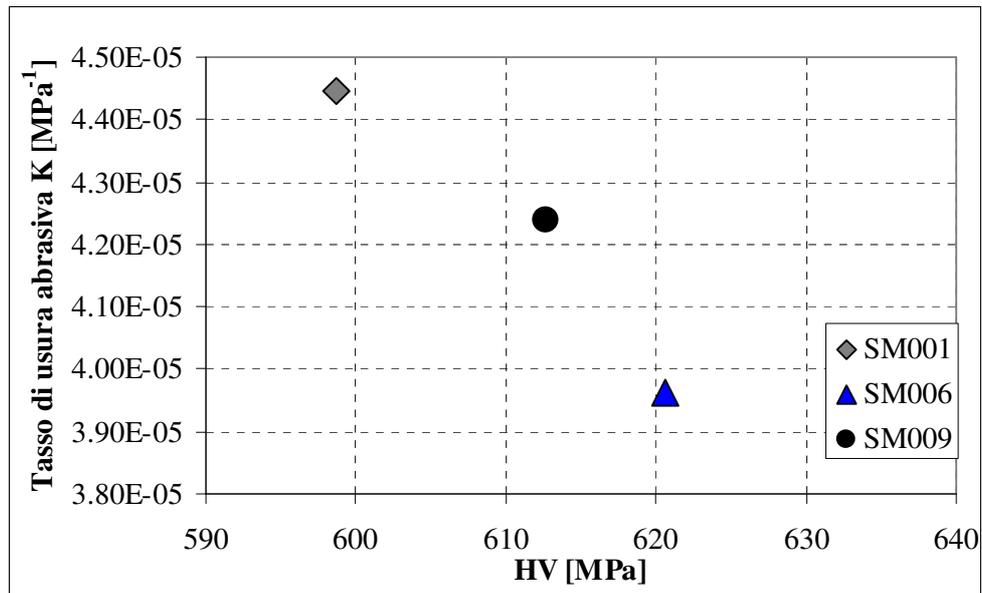


Fig.41:  $K [MPa]^{-1} - HV [MPa]$ : Smalti colorati

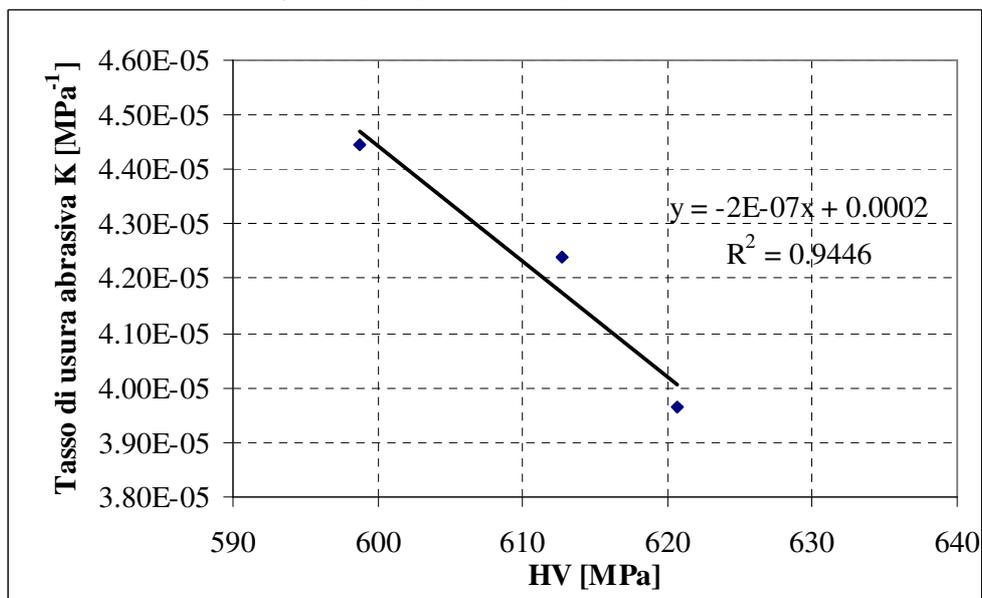


Fig.41bis :  $K [MPa]^{-1} - HV [MPa]$  con retta di regressione lineare: Smalti colorati

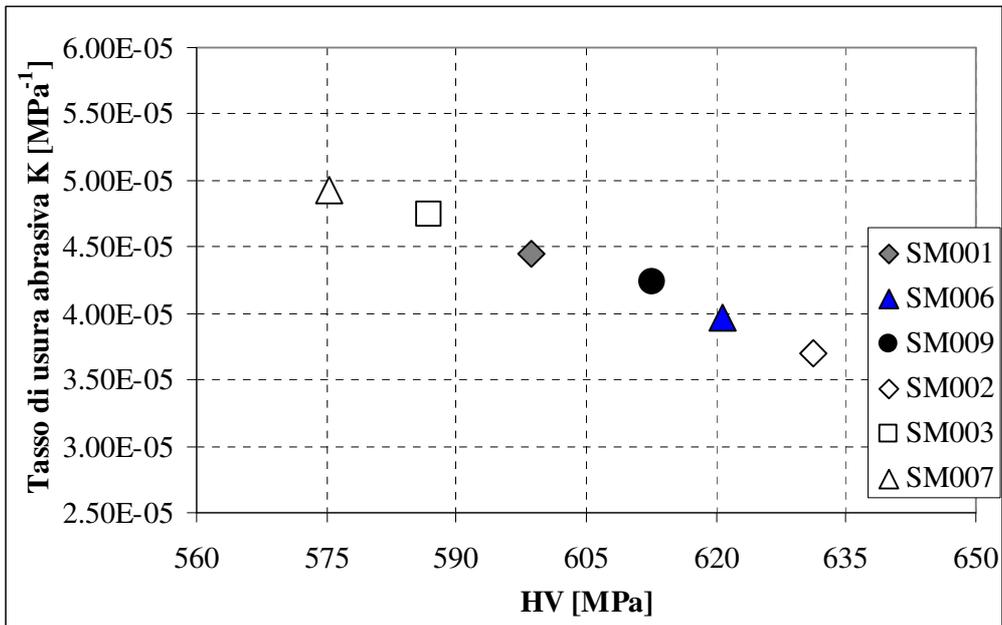


Fig.42: K [MPa]<sup>-1</sup> – HV [MPa]: Smalti bianchi e colorati

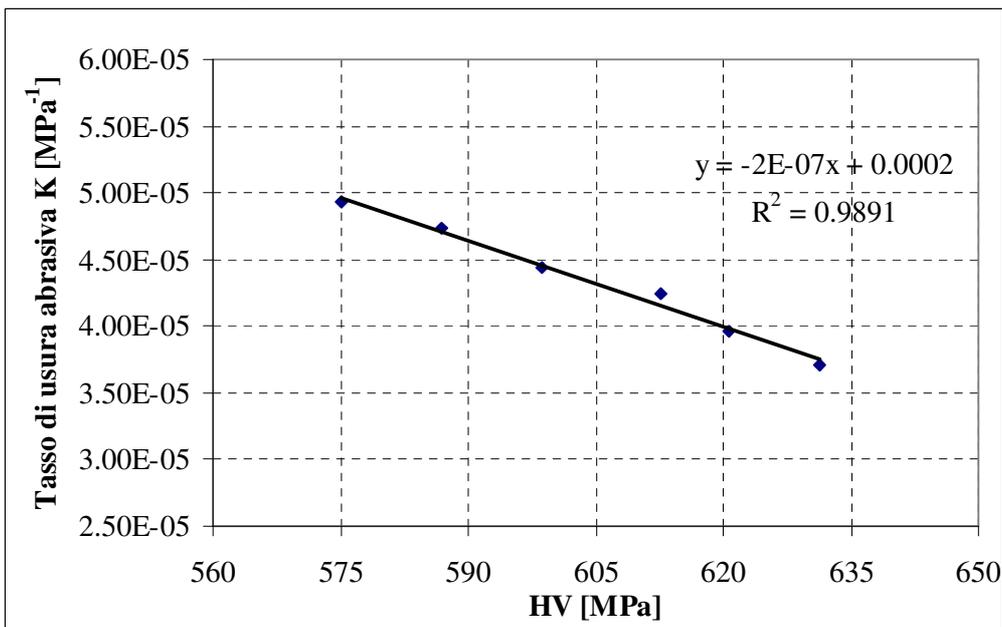


Fig.42 bis : K [MPa]<sup>-1</sup> – HV [MPa]: Smalti bianchi e colorati

Considerata la mappa complessiva di fig.42, si conferma sperimentalmente il legame inverso esistente tra la costante di usura “K”, e la microdurezza del rivestimento porcellanato, in coerenza con la formulazione di Archard[]. Si può in generale asserire che gli smalti di microdurezza maggiore, sono propriamente quelli meno sensibili all’usura abrasiva. Tra gli smalti considerati lo smalto bianco SM002, ottenuto con tecnologia a liquido, possiede il tasso di usura specifico minore, mentre lo smalto

SM007, ottenuto con tecnologia a polvere, risulta il rivestimento maggiormente sensibile all'usura abrasiva.

Si esamina poi il legame tra la costante di usura "K" [ $\text{MPa}^{-1}$ ] e la rugosità [ $\mu\text{m}$ ] del rivestimento porcellanato. Come già risulta dall'esame ottico, gli smalti colorati, di porosità aperta, sono i rivestimenti più rugosi. Caratteristica della superficie è la presenza di un'elevata densità di bolle collassate, che infragiliscono la superficie rendendola meno compatta, e maggiormente sensibile all'usura abrasiva. Pertanto come si evince dalle mappe di fig.43,44, più un rivestimento è rugoso, maggiore è il suo grado superficiale di porosità aperta, minore è la sua resistenza all'usura abrasiva.

Tra gli smalti bianchi, lo smalto bianco SM002, ottenuto con tecnologia a liquido, è più compatto superficialmente, del corrispondente smalto bianco SM008, ottenuto con tecnologia a polvere. Tra gli smalti colorati, tutti contraddistinti da un grado evidente di porosità interconnessa, lo smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere, risulta il rivestimento meno rugoso e più resistente all'usura abrasiva, esibendo una porosità aperta con distribuzione omogenea.

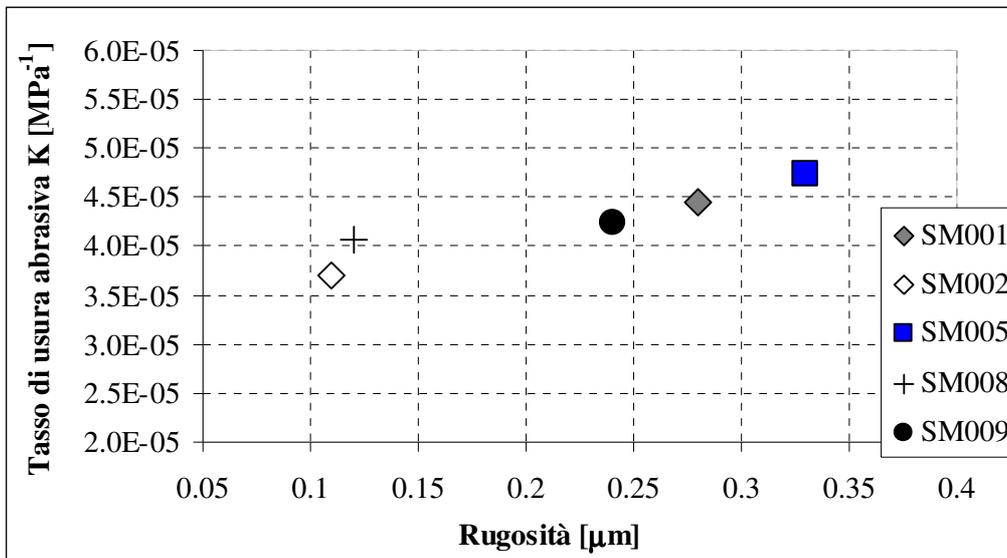


Fig.43: K [ $\text{MPa}^{-1}$ ] – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]: Smalti bianchi e colorati

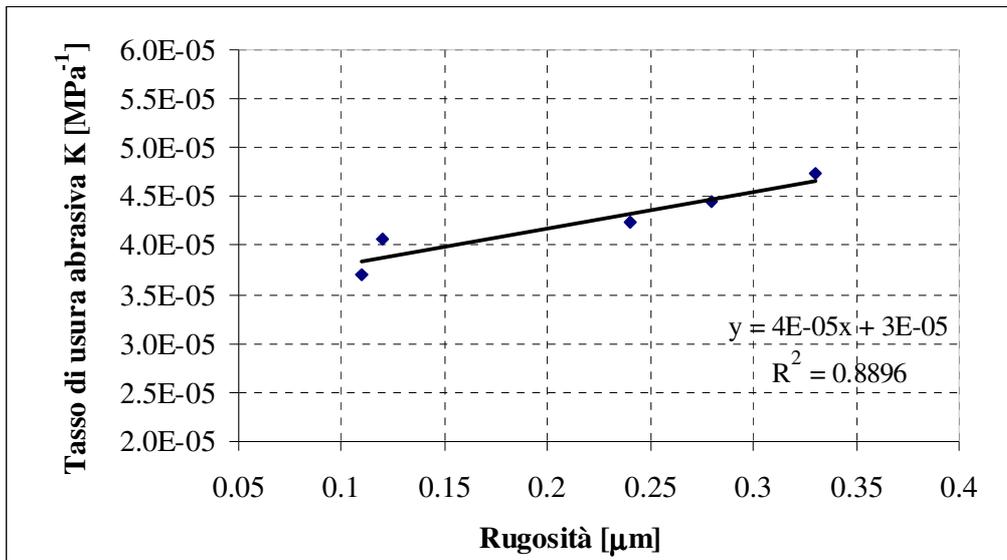


Fig.43 bis: K [MPa]<sup>-1</sup> – Rugosità [μm] con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

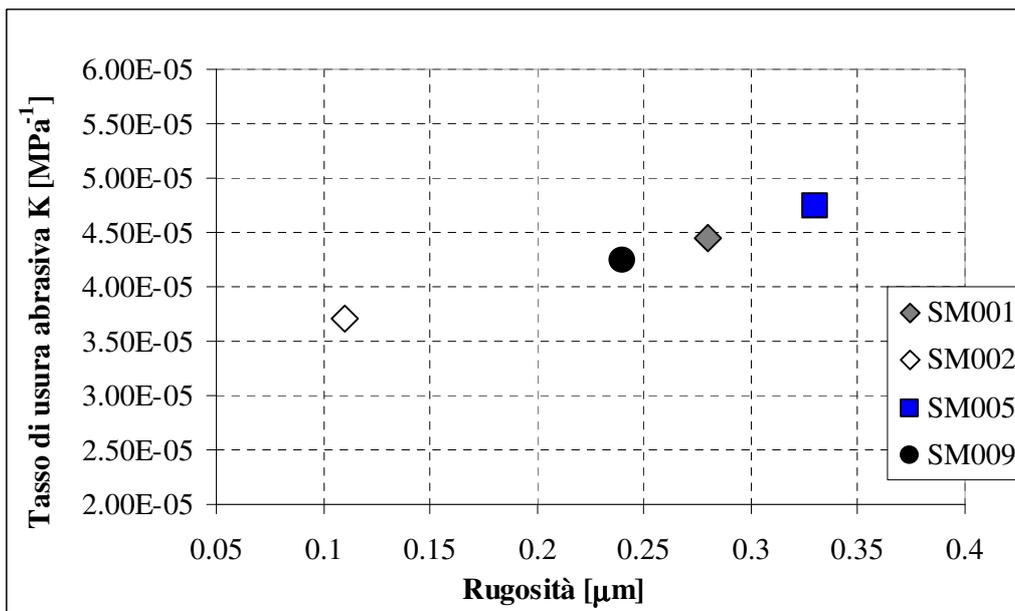


Fig.44: K [MPa]<sup>-1</sup> – Rugosità [μm]: Smalti bianchi e colorati

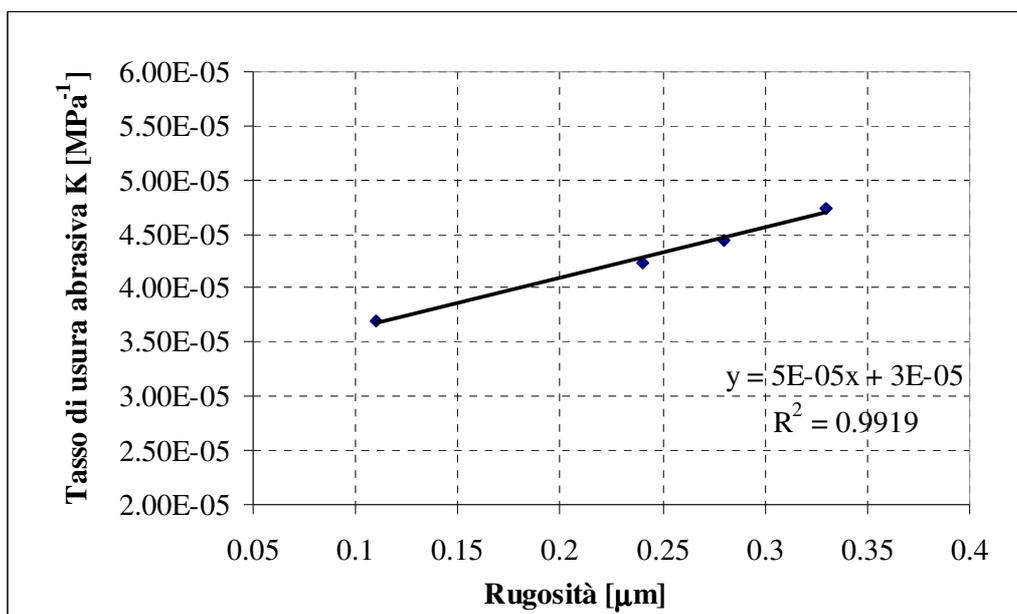


Fig.44 bis: K [ $\text{MPa}^{-1}$ ] – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

Alle stesse conclusioni si perviene considerando il legame tra il tasso di usura “k” e la rugosità [ $\mu\text{m}$ ] del rivestimento porcellanato, proposto nelle mappe di fig.45,46,47.

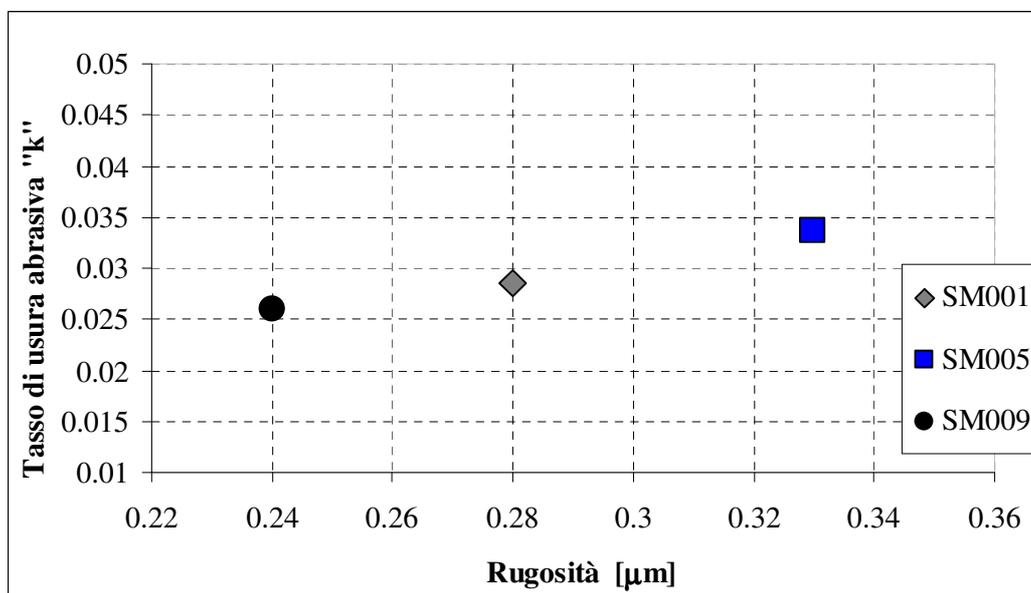


Fig.45: k– Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]: Smalti colorati

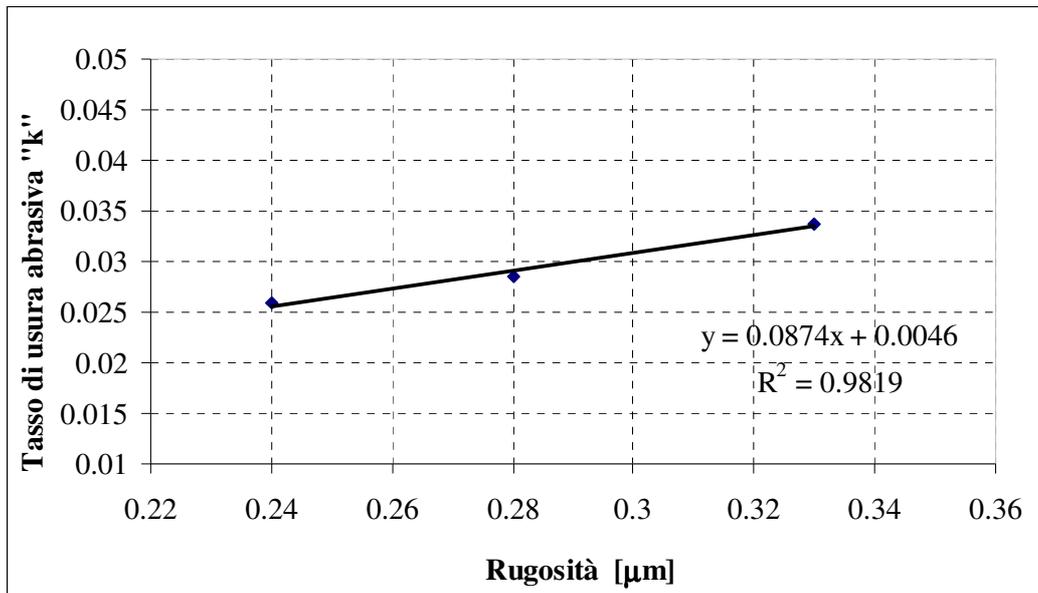


Fig.45 bis : k- Rugosità [μm] con retta di regressione lineare: Smalti colorati

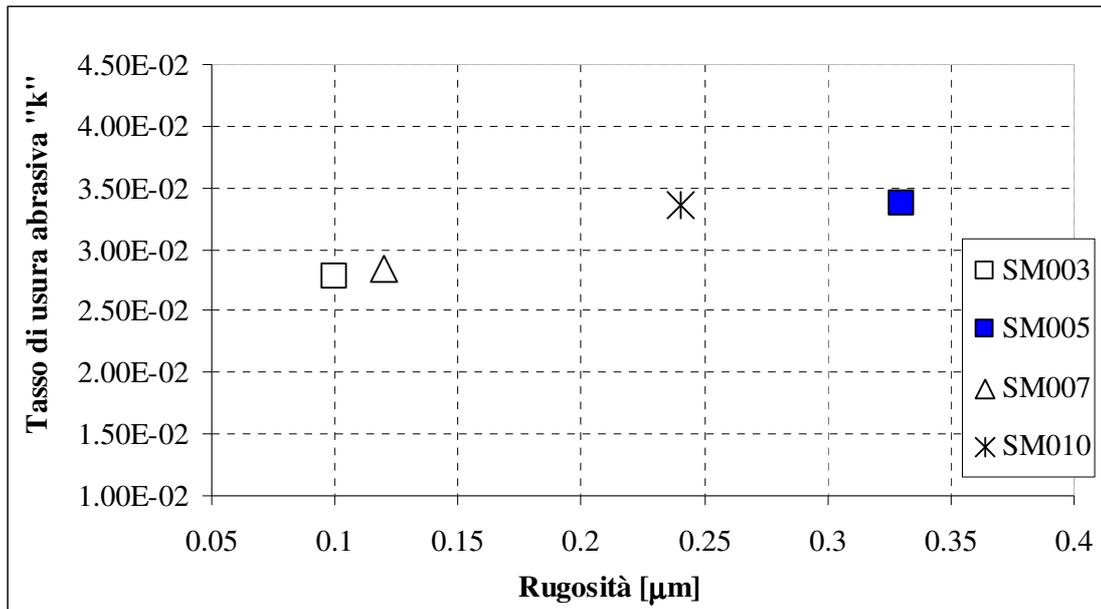


Fig.46: k – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]: Smalti bianchi e colorati

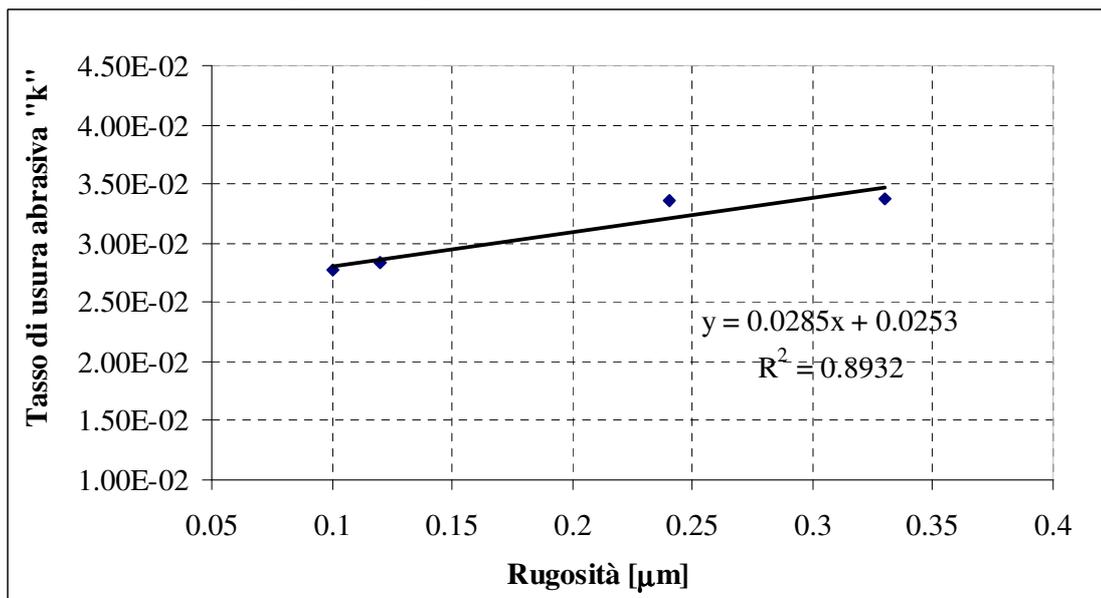


Fig.46 bis : k – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

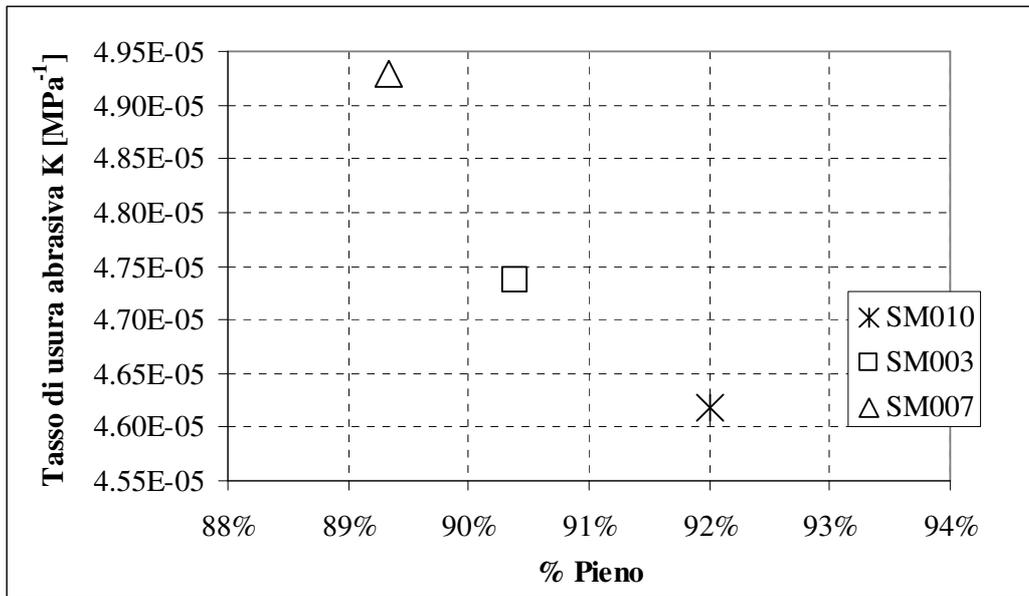


Fig.47: K[MPa]<sup>-1</sup> - % Pieno: Smalti bianchi

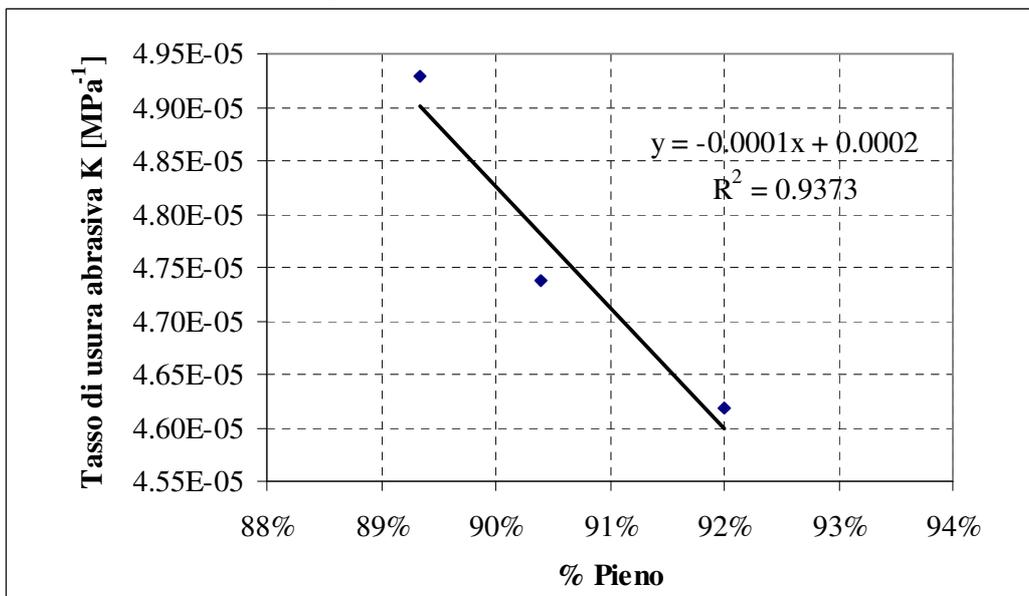


Fig.47 bis : K[MPa]<sup>-1</sup> - % Pieno con retta di regressione lineare: Smalti bianchi

Si considerano poi i legami tra il tasso di usura specifico “K” [MPa]<sup>-1</sup> e la densità % di pieno, e quello complementare tra la costante di usura abrasiva “K” [MPa]<sup>-1</sup> e la densità % di bolle, nelle mappe di fig.48,49,50. In coerenza con quanto osservato in precedenza, il primo tra i due legami considerati è di natura inversa, in quanto gli smalti più bollosi, sono quelli meno densi, più rugosi, ed in conseguenza meno resistenti all’usura abrasiva. Tra gli smalti bianchi, lo smalto SM002, ottenuto con tecnologia a liquido, che risulta lo smalto con bollosità minore, è il rivestimento meno sensibile

all'usura abrasiva. Tra gli smalti colorati, considerazioni simili si estendono allo smalto blu SM006, ottenuto con tecnologia a liquido.

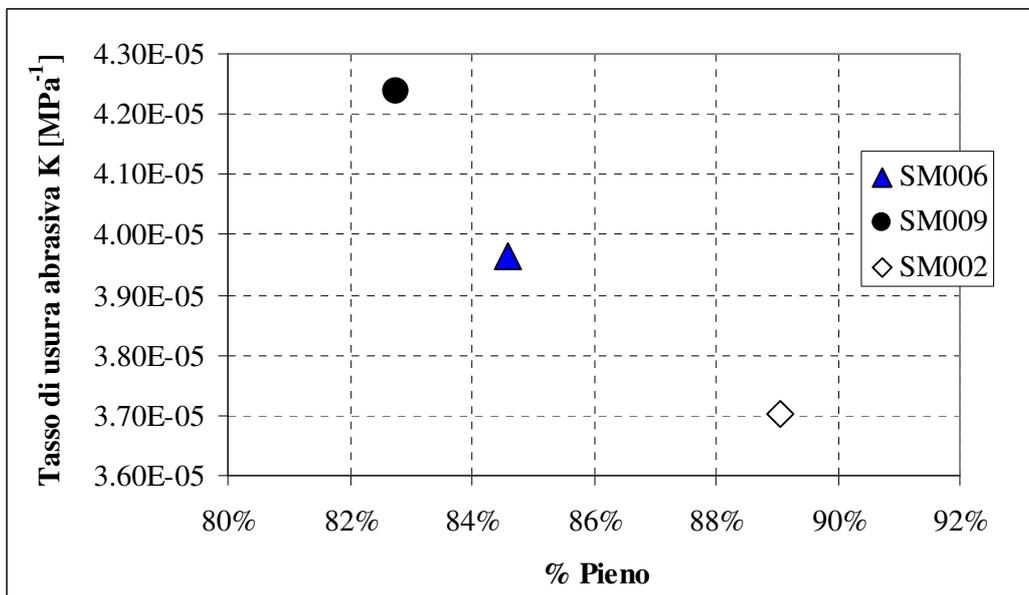


Fig.48: K[MPa]<sup>-1</sup> - % Pieno: Smalti bianchi e colorati

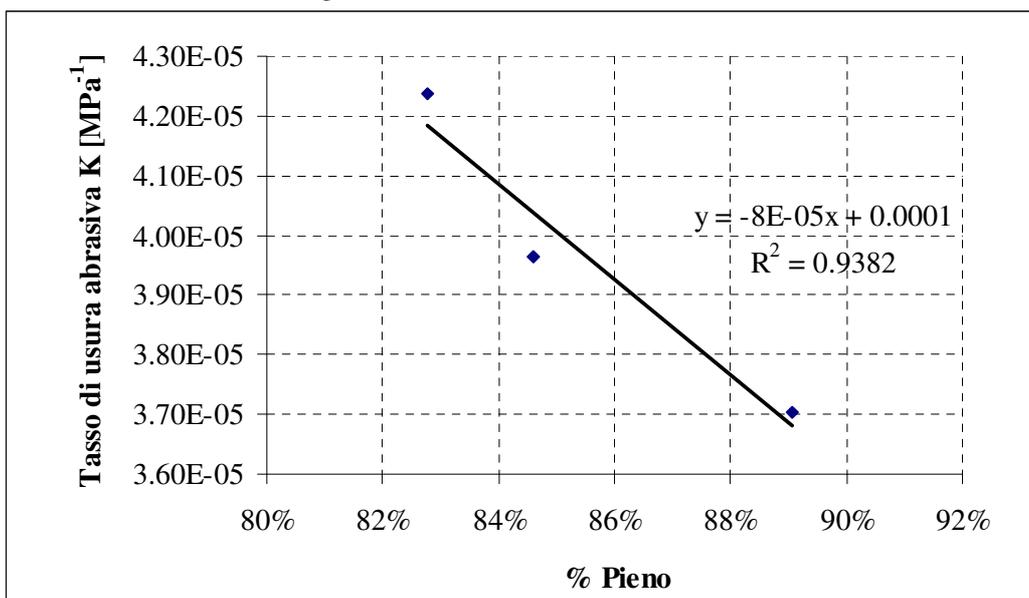


Fig.48 bis : K[MPa]<sup>-1</sup> - % Pieno: Smalti bianchi e colorati

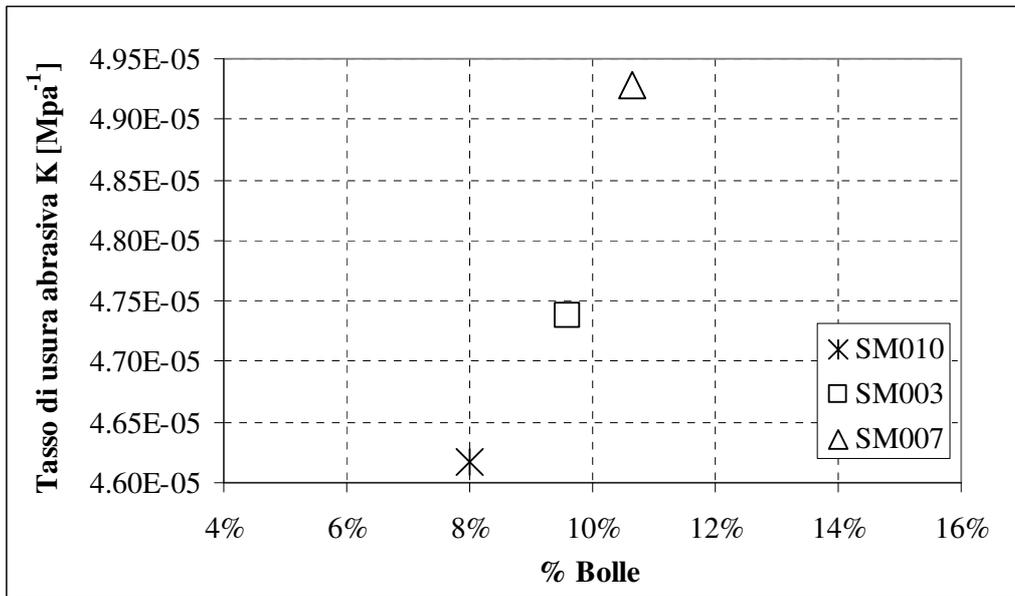


Fig.49: K[MPa]<sup>-1</sup> - % Bolle: Smalti bianchi

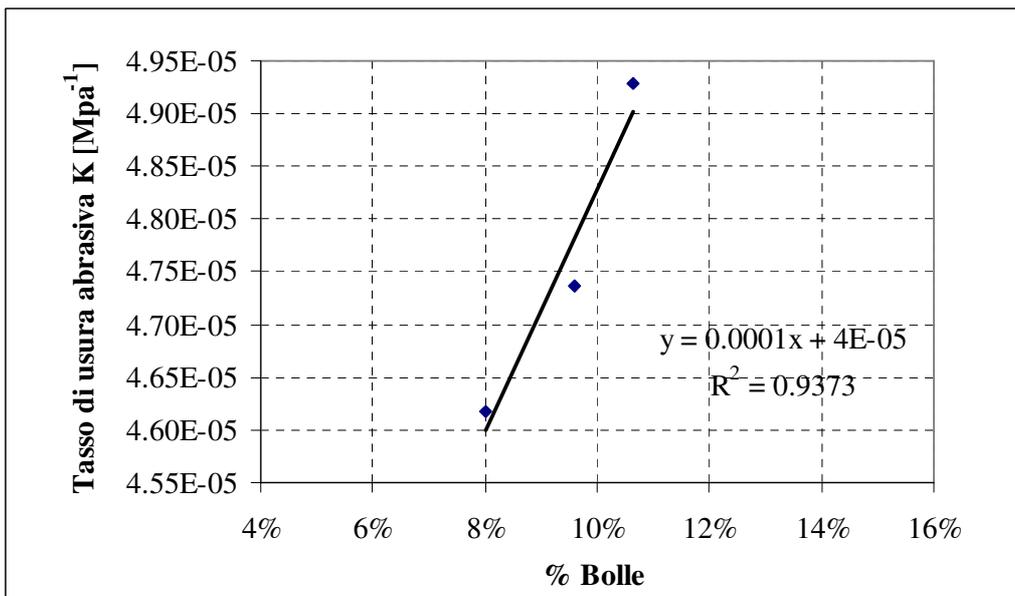


Fig.49 bis : K[MPa]<sup>-1</sup> - % Bolle con retta di regressione lineare: Smalti bianchi

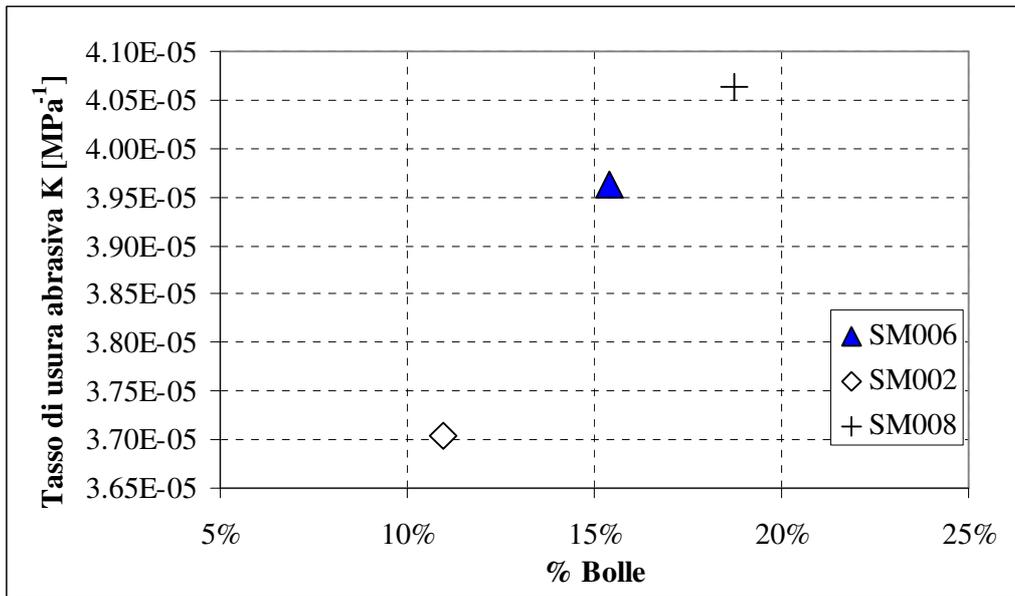


Fig.50: K[MPa]<sup>-1</sup> - % Bolle: Smalti bianchi e colorati

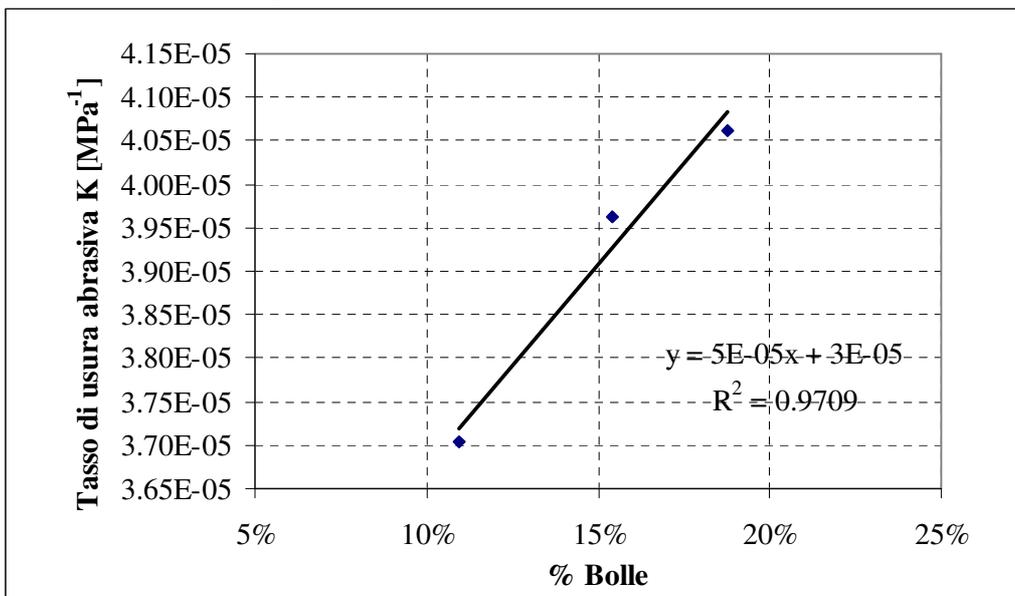


Fig.50 bis: K[MPa]<sup>-1</sup> - % Bolle con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

Resta da considerare il legame tra la costante di usura “K” e il diametro delle bolle. Quanto maggiore è la concentrazione di bolle collassate in superficie (porosità di tipo interconnesso), e quanto maggiore è il diametro delle bolle, tanto più sensibile all’usura abrasiva risulta il rivestimento porcellanato considerato. Risultati coerenti con quanto esposto in precedenza, come illustrato nel grafico di fig.51, confermano la bontà dello smalto porcellanato SM002.

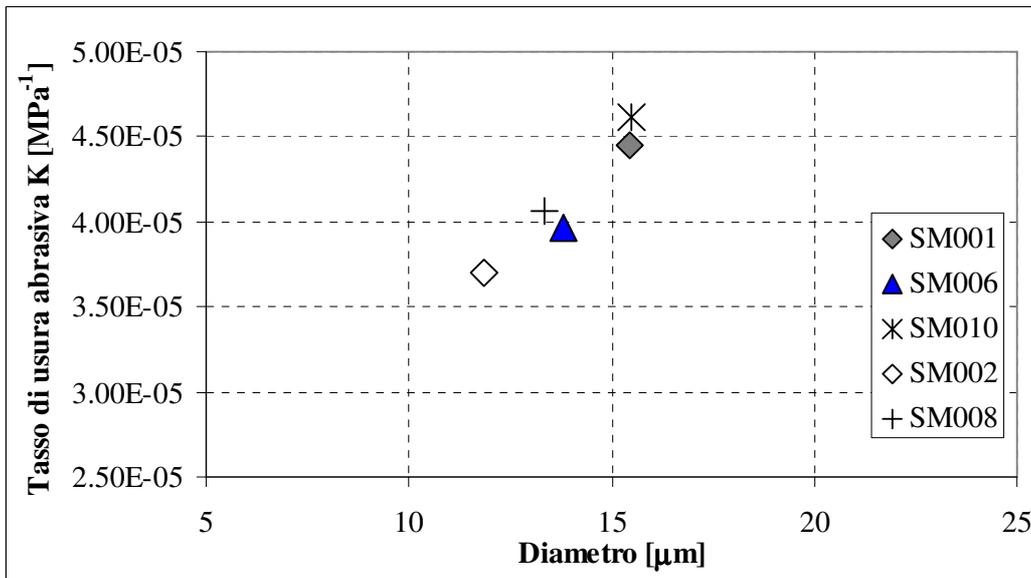


Fig.51:  $K[\text{MPa}^{-1}] - \text{Diametro} [\mu\text{m}]$ : Smalti bianchi e colorati

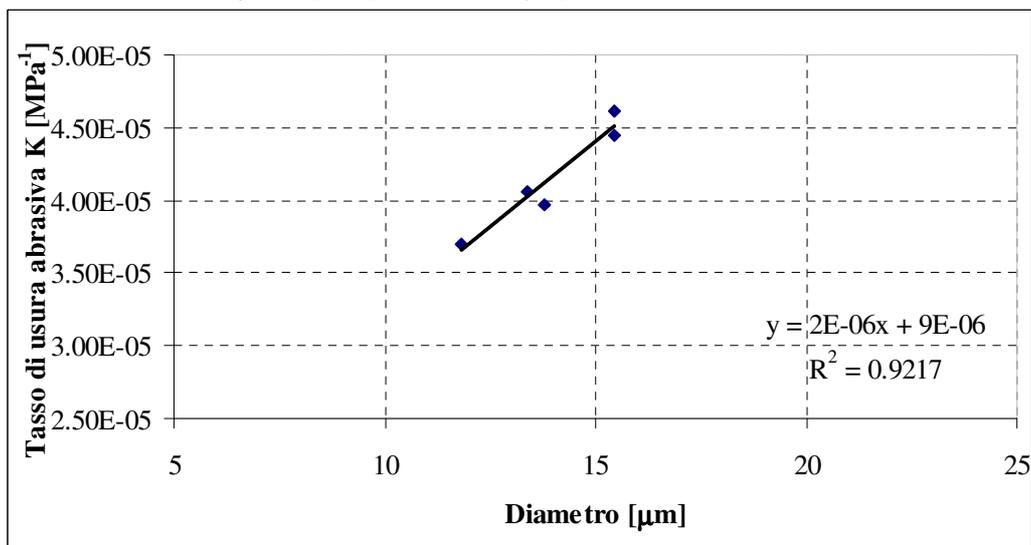


Fig.51 bis :  $K[\text{MPa}^{-1}] - \text{Diametro} [\mu\text{m}]$  con retta di regressione lineare: Smalti bianchi e colorati

Si studiano poi le relazioni tra la costante di usura “K” [ $\text{MPa}^{-1}$ ] e gli altri parametri funzionali (modulo elastico e “first crack failure” del rivestimento”), studiati in dettaglio nei cap. 6 e 7.

Si considera dapprima la relazione tra il tasso di usura specifico “K” [ $\text{MPa}^{-1}$ ], e il modulo elastico del rivestimento porcellanato ( $E_s$  [ $\text{MPa}$ ]), nei grafici di fig.52. Si riconosce un legame di natura inversa, che associa ai rivestimenti più densi, più duri, e più rigidi, quelli maggiormente resistenti all’usura abrasiva. Informazioni coerenti fornisce l’ultimo tra i legami proposti, quello tra la costante di usura “K” [ $\text{MPa}^{-1}$ ] e il primo danneggiamento del rivestimento porcellanato, come illustrato nei grafici di fig.53,54,55. Si osserva infatti che agli smalti più rigidi, corrispondono quelli più densi,

più duri, e più fragili. Tra gli smalti colorati lo smalto SM006, ottenuto con tecnologia a liquido, che risultava lo smalto colorato di densità e durezza maggiore, si presenta in conseguenza come il rivestimento porcellanato più rigido e più fragile.

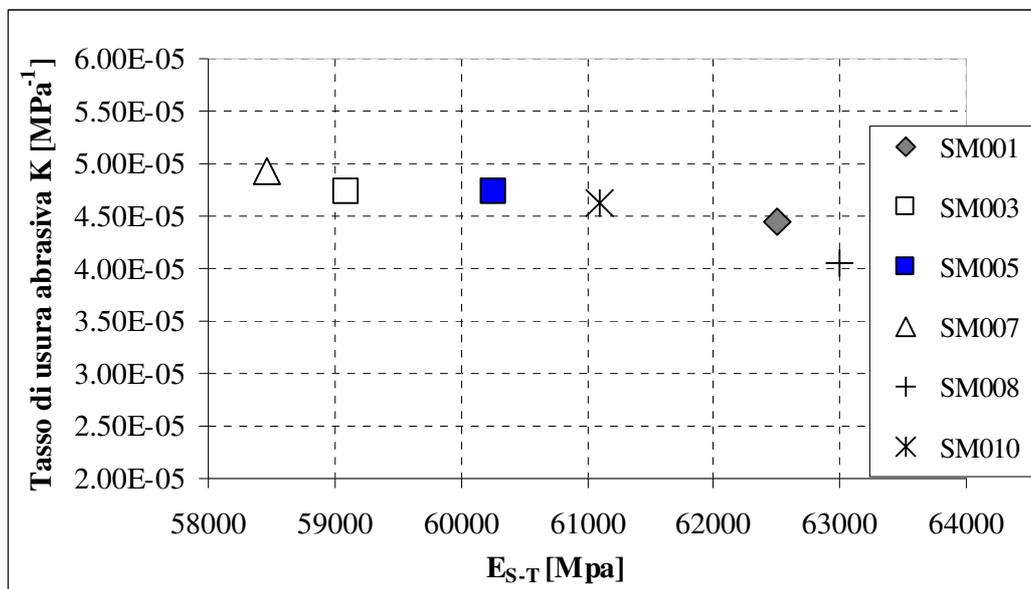


Fig.52:K [MPa]<sup>-1</sup>- E<sub>S-T</sub>[Mpa]: Smalti Bianchi e Colorati

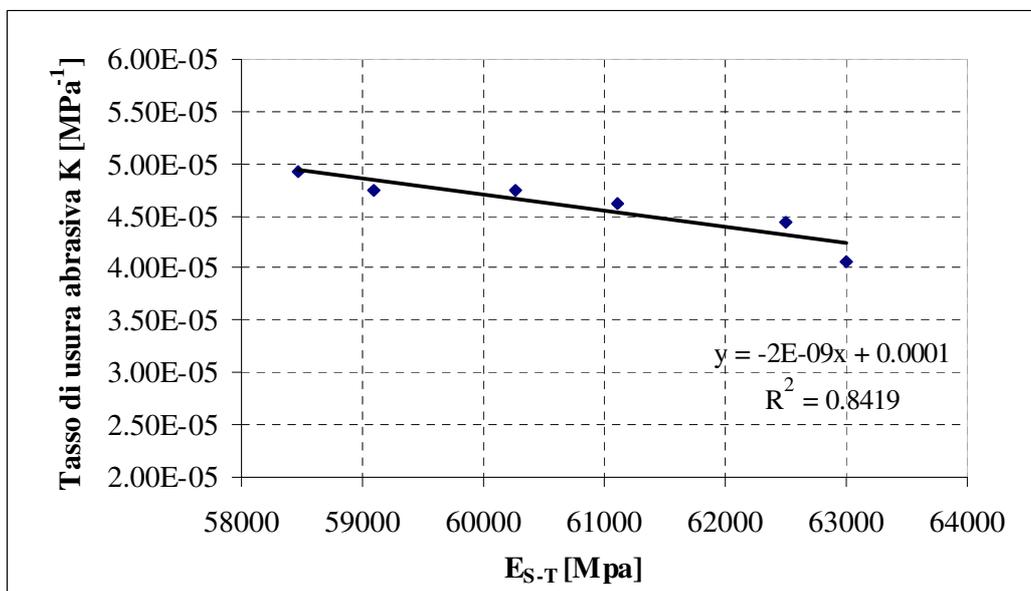


Fig.52 bis: K [MPa]<sup>-1</sup>- E<sub>S-T</sub>[Mpa] con retta di regressione lineare: Smalti Bianchi e Colorati

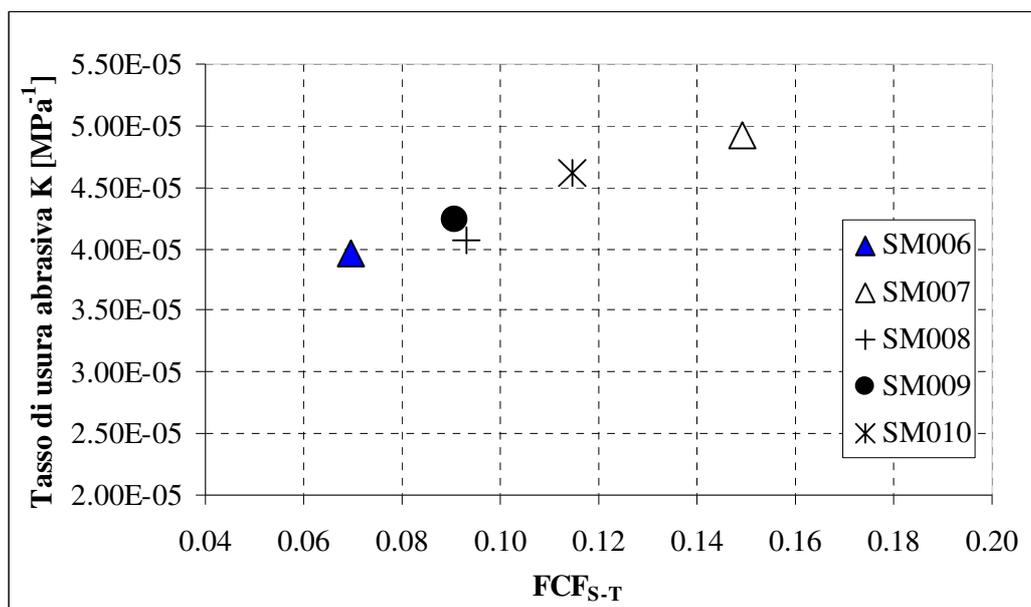


Fig.53: K [MPa]<sup>-1</sup>- FCF<sub>S-T</sub>: Smalti Bianchi e Colorati

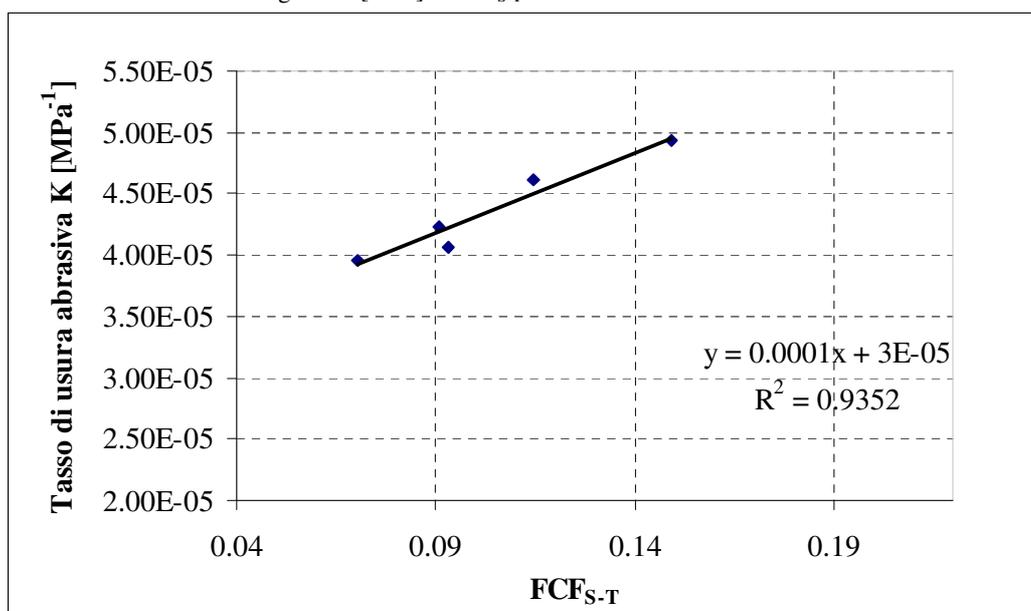


Fig.53 bis: K [MPa]<sup>-1</sup>- FCF<sub>S-T</sub> con retta di regressione lineare: Smalti Bianchi e Colorati

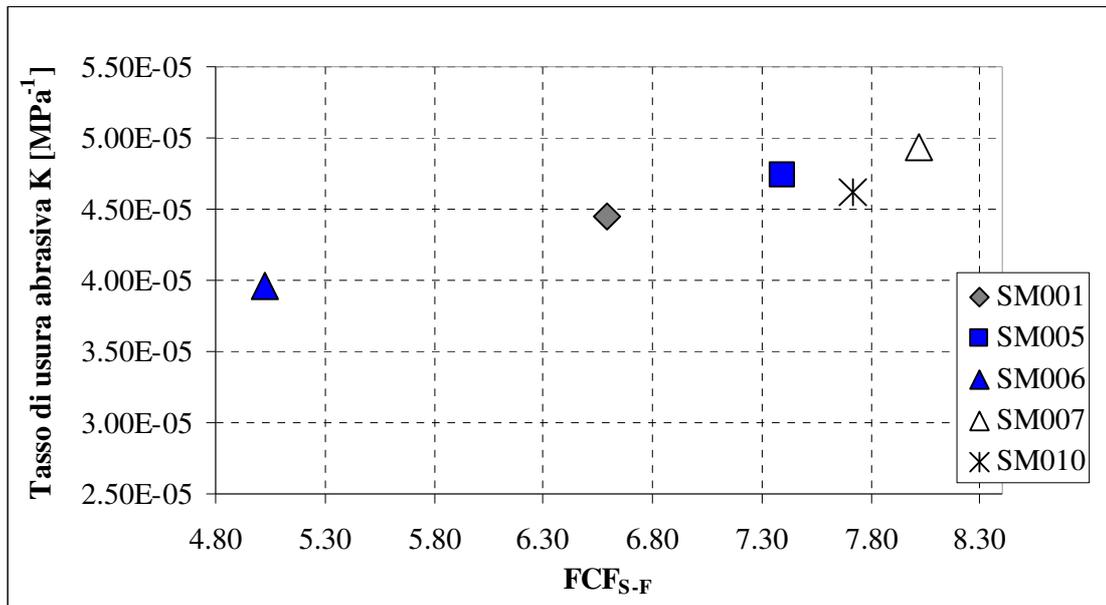


Fig.54: K [MPa]<sup>-1</sup>- FCF<sub>S-F</sub>: Smalti Bianchi e Colorati

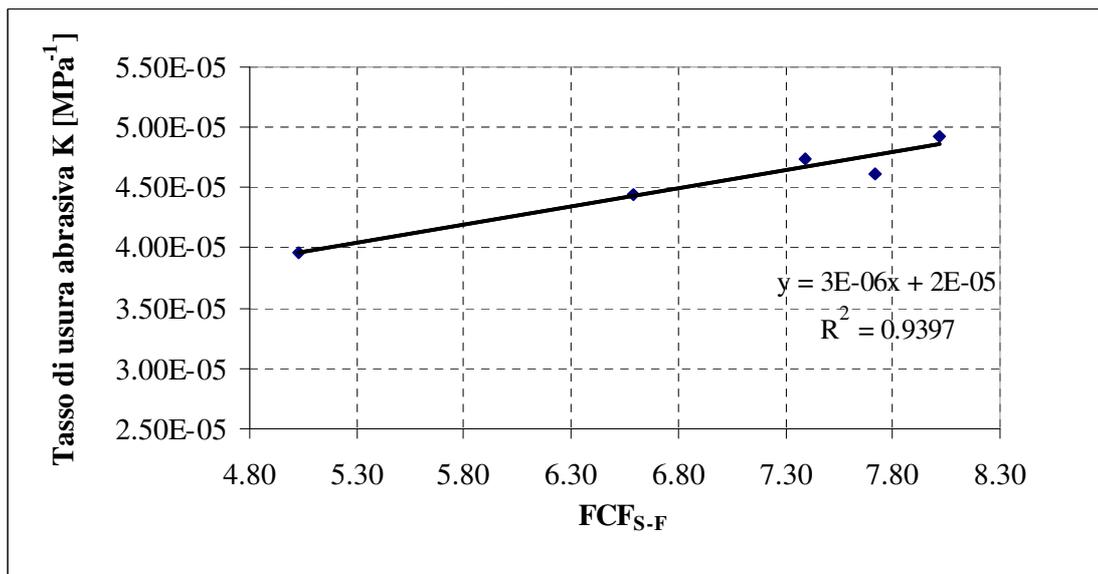


Fig.54 bis: K [MPa]<sup>-1</sup>- FCF<sub>S-F</sub> con retta di regressione lineare: Smalti Bianchi e Colorati

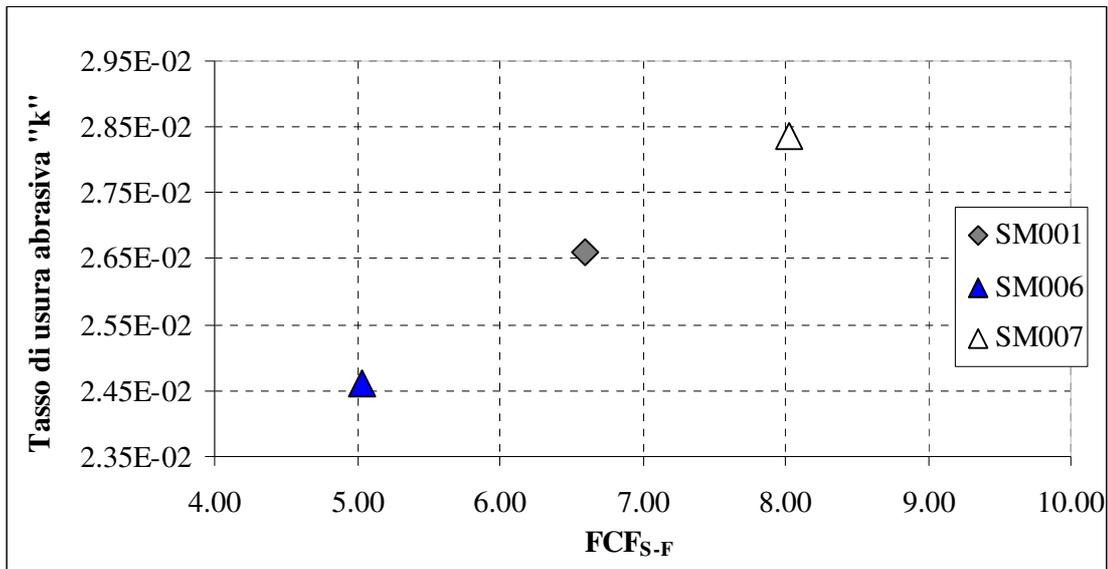


Fig.55: k - FCF<sub>S-F</sub>: Smalti Bianchi e Colorati

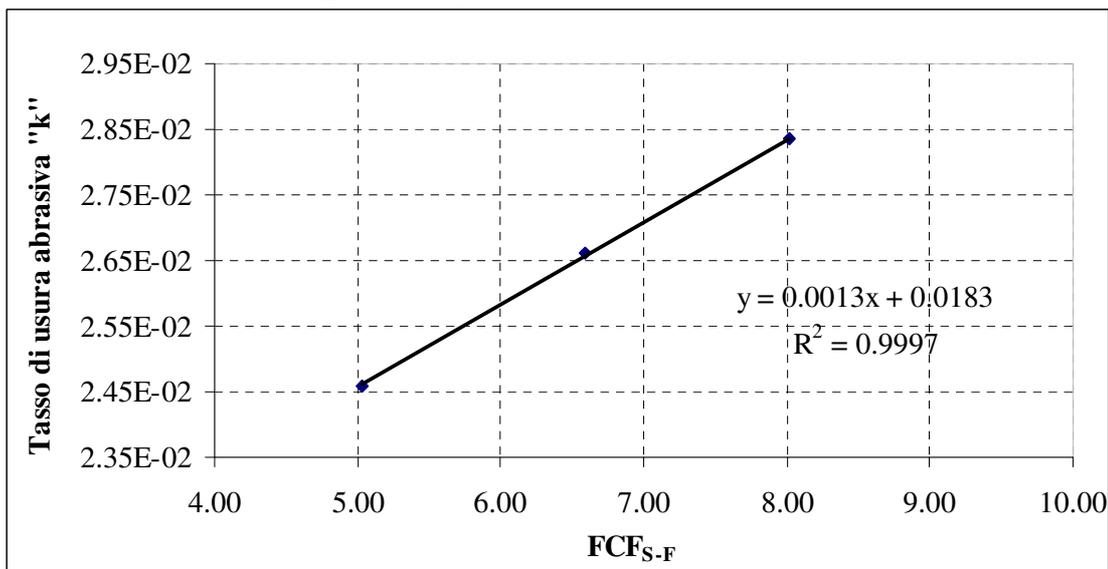


Fig.55 bis: k - FCF<sub>S-F</sub> con retta di regressione lineare : Smalti Bianchi e Colorati

Dai risultati fin qui esposti, si può asserire che gli smalti bianchi ottenuti con tecnologia a liquido risultano i rivestimenti porcellanati dalle superfici più compatte, contrariamente agli smalti ottenuti con tecnologia a polvere, di porosità di tipo interconnesso. Questa ultima costituisce invece una peculiarità del gruppo degli smalti colorati, con forte carattere di irregolarità in corrispondenza delle superfici dello smalto grigio SM001, ed invece con distribuzione omogenea di rilievo in corrispondenza delle superfici degli smalti neri, SM009, SM010. Coerentemente, i rivestimenti porcellanati di superficie compatta risultano quelli che in generale possiedono i valori più elevati di densità e microdurezza, ed in conseguenza meno sensibili all'usura abrasiva.

## Bibliografia

- [1] X. Yang et al, “*The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels*”, Institute for Materials Research, Houldsworth Building, University of Leeds, 22 Aprile 2003
- [2] “*Usura abrasiva di rivestimenti composti e ceramici*”, Ilde Brando Passuti, Relatore: Prof. Giorgio Poli, 1999-2000, Bologna
- [3] Yu. D. Barinov et al, “*Frictional wear of glass enamels*”, UDC 666.29, F. E’. Dzerzhinskii Institute for Chemical Technology, Dnepropetrovsk. Donetsk Institute of Soviet Trade. February, 1971
- [4] M.I. Oleinik et al, “*Abrasive wear resistance of industrial enamels*”, UDC 666.293.5:620.178.162, Scientific – Research Institute of Enamelled Chemical Plant Machinery, February 1987.
- [5] M.I. Kovner et al, “*Method of strength determination of dry glass – enamel coating before firing*”, UDC 666.293:539.42, All – Union Planning and Technological Institute of Domestic Electrical Machines and Instruments. February 1977
- [6] G.V. Bazayants et al, “*Abrasive wear of glass enamels and slag silt used in heat energetics*”, UDC 666.293:621.133.7, Southern Branch of the F.E. Dzerzhinskii All-Union Technological Institute. June, 1983.
- [7] B.P. Romanov, “*Wear resistance of glass enamel coatings fired in a high-frequency alternating field*”, UDC 666.293:66.046.44:621.365.9, Glass and Ceramics, Vol.61 Nos. 3-4, 2004
- [8] K. Adachi et al, “*Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and material hardness*”, Laboratory of Tribology, School of Mechanical Engineering, Tohoku University, Sendai, Japan, Elsevier, Wear 258 (2005) 318-321, February 2004.
- [9] P.H. Shipway et al, “*Microscale abrasion – corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings*”, Advanced Material Group, School of Mechanical, Material, Manufacturing, Engineering and Management, University of Nottingham, Elsevier, Wear 258 (2005) 303-312
- [10] P.H. Shipway et al, “*Microscale abrasive wear of polymeric materials*”, Advanced Material Group, School of Mechanical, Material, Manufacturing, Engineering and Management, University of Nottingham, Elsevier, Wear 255 (2003) 742-750
- [11] R.I. Trezona et al, “*Transition between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test*”, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, Elsevier, Wear 225-229 (1999) 205-214
- [12] M.G. Gee et al, “*Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test*”, The materials Centre, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex et al, Elsevier, Wear 259 (2005) 27-35
- [13] K.L. Rutherford et al, “*A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems*”, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, Elsevier, Surface and Coatings Technology 79 (1996) 231-239, march 1995
- [14] P.H. Shipway, “*The role of test conditions on the microabrasive wear behaviour of soda-lime glass*”, School of Mechanical, Material, Manufacturing, Engineering and

Capitolo 4: *Comportamento ad usura abrasiva del rivestimento*

- Management, Materials Division, University of Nottingham, Elsevier, Wear 233-235 (1999) 191-199
- [15] F. Genitoni, *“Il Momento d’oro dei tubi smaltati”*, Smalto porcellanato Tecnologia e Mercati – anno 2006 n.1
- [16] M. Boniardi, F. D’Errico, F. Micari, *“Caratteristiche richieste agli organi meccanici: la resistenza all’usura, alle pressioni specifiche e alla fatica”*, La metallurgia italiana 2003
- [17] G.V. Bazayants, *“Abrasive wear of glass enamels and slag sitall used in heat energetics”* Translated from Steklo i Keramica, No. 6, p. 14, June, 1983
- [18] M. I. Kovner, *“Method of strength determination of dry glass – enamel coating before firing”* Translated from Steklo I Keramika, No. 2, p.18, February, 1977
- [19] L. Rossetti et al, *“Studio delle proprietà meccaniche e tribologiche di lamiere in acciaio rivestite mediante smalti porcellanati”*, “Smalto Porcellanato: tecnologie e mercati” 3: Anno XLVIII: Settembre/Dicembre 2006
- [20] L. Rossetti et al,

## *Capitolo 5*

### *Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato*

#### 5.1 Introduzione

Già nel Cinquecento nelle botteghe artigiane ove predominava la pittura a smalto, gli artigiani erano soliti nell'utilizzare lastre concave, ricoprendo di smalto anche il loro retro. Pratica questa che nasceva dall'osservazione empirica che durante il processo di cottura il metallo si deformava, producendo un cedimento nella parte centrale. Progressivamente alla tecnologia del metallo smaltato, che cercava di prevenire le condizioni che potenzialmente potevano rendere incompatibili due materiali di per sé molto differenti, si affiancò poi la formulazione di smalti che subivano una dilatazione superficiale sempre più congruente con quella del metallo sottoposto ad una fonte di calore. Questo consentiva di eliminare distacchi o screpolature del rivestimento dal supporto, dopo il processo di cottura del manufatto smaltato. In sostanza si è gradualmente pervenuti alla consapevolezza che la qualità di uno smalto non si può giudicare dalla misura del suo spessore, bensì dalla tenacia con la quale, nel processo di cottura, la pasta vetrosa è penetrata nel reticolo cristallino dell'acciaio e dall'elasticità con la quale esso segue le sollecitazioni del supporto.

##### 5.1.1 Tensioni e deformazioni nei compositi porcellanati[30,31]

Più sono i fattori che influenzano la resistenza di una superficie metallica smaltata. Oltre alla bontà del legame instauratosi all'interfaccia acciaio-smalto, particolarmente influenti sono le deformazioni che si sviluppano nella struttura composita, propriamente nel processo di smaltatura ed anche in condizioni di servizio. Caratteristica infatti del manufatto smaltato è l'esistenza di uno stato di deformazione permanente, maturato progressivamente in detta struttura composita nel processo di cottura e vetrificazione. La principale ragione fisica che produce in conseguenza uno stato di tensione interna nel composito porcellanato, è l'incompatibilità termica dei due materiali costituenti, cioè la diversità dei coefficienti di dilatazione termica dell'acciaio ( $\sim 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e dello

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

smalto ( $\sim 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Durante il raffreddamento del manufatto smaltato dal punto di vetrificazione alla temperatura ambiente, essendo metallo e smalto tenacemente legati, questi subiscono contrazioni termiche più grandi nel metallo che non nello smalto.

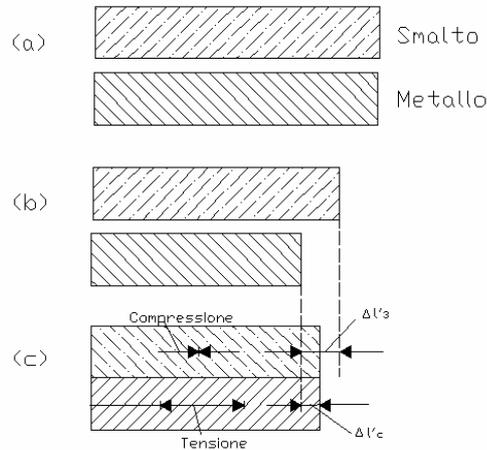


Fig.0: Contrazioni termiche: smalto e substrato

Ciò determina lo sviluppo di tensioni interne di compressione nello smalto e di tensioni di trazione nel substrato (fig.0)

Misure dilatometriche[29] effettuate disgiuntamente su campioni di metallo, e di smalto hanno fornito strumenti utili di interpretazione della risposta termica dei due materiali costituenti. In particolare appare evidente dalle curve termiche riportate che negli intervalli di temperatura considerati contrariamente allo smalto, l'acciaio si dilata nel riscaldamento e si ritira nel raffreddamento a velocità uniforme. Durante il raffreddamento la componente vetrosa degli smalti diviene sempre più viscosa, fino ad assumere le proprietà meccaniche di un solido. L'agitazione degli atomi o dei gruppi atomici che costituiscono il vetro rallenta progressivamente per effetto della riduzione di temperatura, fino a che essi restano bloccati nello stato di disordine che presentavano allo stato liquido.

Caratteristica della curva dilatometrica[29] illustrata in fig.1, è la presenza tra la temperatura di transizione vetrosa (" $T_g$ ") e quella di rammollimento (" $T_m$ " temperatura di rammollimento dilatometrico) di un tratto in forte pendenza, che corrisponde all'intervallo di trasformazione del vetro dallo stato rigido ad uno stato plastico con viscosità decrescente, ove l'aumento del grado di libertà degli atomi è accompagnato da un brusco aumento del calore specifico. Seguendo l'andamento della curva in senso inverso si può osservare che all'inizio del raffreddamento lo smalto è sufficientemente fluido e può seguire le contrazioni del metallo, per cui la curva relativa alle tensioni si

confonde con l'asse zero. Al diminuire della temperatura la viscosità del vetro che costituisce lo smalto cresce ma rimane inizialmente piuttosto bassa. Pertanto le eventuali tensioni che si potrebbero originare per le diverse contrazioni dei due materiali possono di fatto rilassarsi, consentendo lo scorrimento viscoso dello smalto. Proseguendo nel raffreddamento la viscosità raggiunge un valore tale per cui non è più possibile, in tempi brevi, un annullamento totale delle tensioni. Pertanto a questa temperatura, detta di ancoraggio, i due materiali costituiscono un elemento composito in cui un ritiro minore nello smalto che non nell'acciaio, induce nello smalto uno stato di compressione. Intanto la viscosità continua a crescere fino a che il rilassamento delle tensioni per scorrimento viscoso diviene pressoché nullo. Si giunge al punto "T<sub>n</sub>" di variazione dimensionale relativa nulla, ove si inverte la natura degli stati di tensione, che divengono di trazione nello smalto e di compressione nell'acciaio, causa la differente risposta termica ( $\alpha_S > \alpha_A$ ) di ciascuno dei due materiali. Intorno ai 600°C ovvero a T<sub>g</sub> punto di viscosità infinita della parte amorfa dello smalto, si manifesta uno stato di trazione nello smalto e il lato smaltato della barretta diviene completamente concavo. Sotto T<sub>s</sub> ( $\pm 480^\circ\text{C}$ ) e fino a temperatura ambiente, lo smalto viene messo in compressione dalla maggiore contrazione del substrato metallico. Passa quindi in un definitivo stato di compressione mentre la barretta diviene convessa.

Risulta fondamentale evidenziare che i coefficienti di espansione termica necessari ad una corretta previsione dell'accordo dilatometrico fra i due materiali, sono pertanto quelli misurati fra la temperatura ambiente e il punto "T<sub>n</sub>". Si ribadisce inoltre che le curve di espansione termica si riferiscono a smalto e substrato metallico presi singolarmente in funzione della temperatura. Contrariamente la curva delle tensioni è quella riferita al supporto smaltato, e riproduce pertanto una situazione più realistica, mettendo in conto quelle che sono le reazioni dello stato intermedio che cambiano radicalmente la struttura dello smalto.

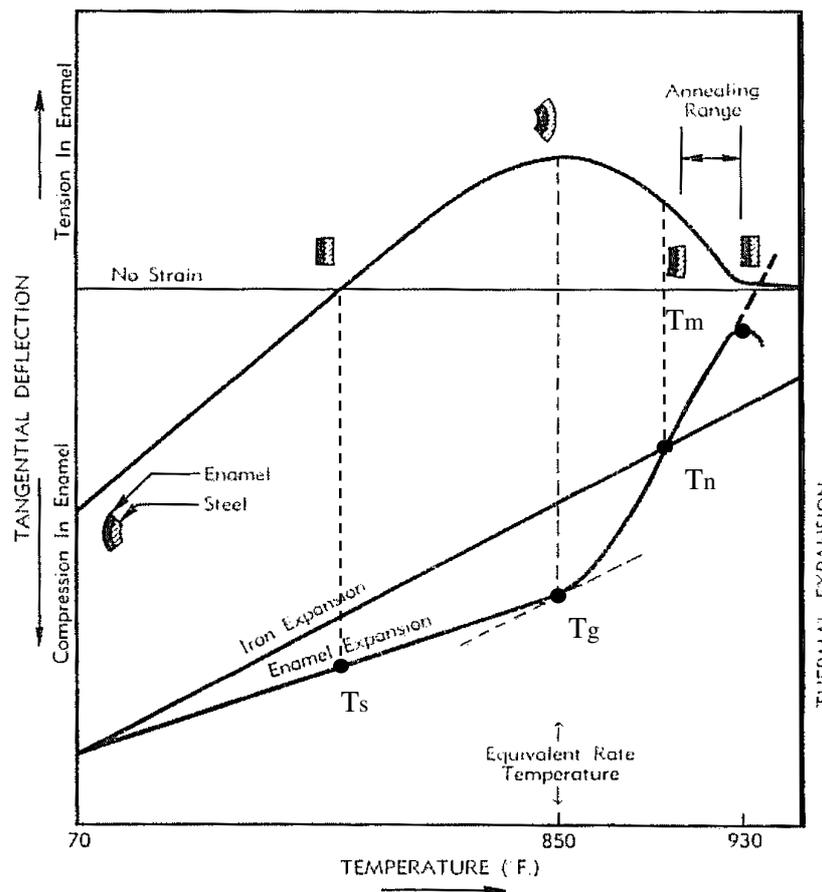


Fig.1: Sviluppo delle tensioni: Alto: curva tensione/temperatura, Basso: sovrapposizione delle curve di espansione termica dello smalto e dell'acciaio

## 5.2 Attività sperimentale

In questa sede si è pervenuti ad una caratterizzazione preliminare dello stato di tensione interna proprio del composito porcellanato. Due sono le procedure metodologiche seguite, talaltro equivalenti: il “metodo della curvatura” e il metodo della “trave a sbalzo” (“cantileverbeam”). Questi permettono una misura indiretta dello stato di tensione interna mediante la determinazione sperimentale della curvatura del campione metallico smaltato, o mediante la misura sperimentale della freccia del punto di estremità di detto campione smaltato, incastrato all’altro estremo. Tuttavia entrambi

ripresi dallo stato dell'arte soffrono di un limite stringente, quello cioè di disporre nella pratica di campioni rivestiti di rigidità uniforme. Eventualità questa di difficile attuazione a livello di laboratorio. Per queste ragioni si è costruito un modello analitico di studio che consentisse di trattare il caso di campione rivestito di rigidità non uniforme.

### 5.2.1 Materiali

La preparazione dei provini si è articolata nelle seguenti fasi di laboratorio:

- taglio della lamiera di acciaio decarburato (C 0.004%) di spessore pari a 0.8mm, secondo due geometrie differenti: 250mm x 20mm e 250mm x 40mm
- pretrattamento dei lamierini in conformità alle specifiche richieste per ciascun tipo di smalto
- smaltatura a spruzzo manuale con rivestimento di un solo lato dei lamierini
- consolidamento termico in forno a tubi radianti ad una temperatura di 860°C, per un tempo di 6 minuti e 30 secondi in base allo standard della Smaltiflex.

Tutti i provini sono stati realizzati mediante una singola applicazione di smalto ed un solo ciclo di cottura(1A/1C).

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare nella tab.1 si riportano dette tipologie, con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3).

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà specifiche	Pre-trattamento della lamiera
SM001 <sup>1</sup>	3	Grigio	Liquido	ETC	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM003	2	Bianco	Liquido	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM005	2	Blu	Liquido	AA <sup>2</sup> – special	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM006	2	Blu	Liquido	AA	
SM007	2	Bianco	Polvere	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM008	1	Bianco	Polvere	Normale – A	
SM009	2	Nero	Polvere	ETC	Leggera pulitura meccanica

Tab. 1: Denominazione e tipologie degli smalti considerati

<sup>1</sup>La denominazione SM000 segue la classificazione interna della SMALTIFLEX, nella tabella.

<sup>2</sup>Le lettere “A” indicano la classe di antiacidità.

Sono stati poi rilevati gli spessori del rivestimento dei campioni prodotti, mediante micrometro Helmut-Fischer dotato di sonda induttiva. Come già più volte ribadito, si è adottata una distanza media pari a 10mm tra le posizioni di rilevamento dello spessore [ $\mu\text{m}$ ].

## 5.2.2 Metodi d’indagine : “Lamierino composito di rigidezza uniforme”

### 5.2.2.1 Metodo del “cantilever beam”

#### 5.2.2.1.1 Principi teorici

Nel lontano 1969 presso i laboratori della “Bell Telephone” si cominciava a studiare il problema della determinazione dello stato di tensione residua, in componenti rivestiti mediante resina acrilica. Questo era scaturito dall’osservazione empirica di distacchi precoci del rivestimento applicato in condizioni di servizio, e all’applicazione di un ulteriore strato di rivestimento. Apparve subito chiaro che costituiva una causa determinante del distacco, lo sviluppo di stati di trazione durante il processo di essiccazione del componente rivestito. Da qui prese piede la messa a punto di un metodo d’indagine adatto allo scopo, e di cui il principale fautore fu Corcoran E. M.[28]. Più sono i presupposti teorici su cui si incentra la metodologia elaborata, pensata inizialmente per il modello “piastra”, e poi estesa per quello di “trave”. Nella fattispecie si considera un concio di piastra composita e si formulano le ipotesi seguenti:

- isotropia del substrato e del rivestimento

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

- aderenza del rivestimento al substrato
- curvatura sferica dell'elemento composito
- trascurabilità dell'effetto di variazione dello spessore del rivestimento: "piastra di rigidità uniforme".

Alla base esiste la constatazione empirica che durante il processo di raffreddamento della piastra composita, si passa da uno stadio iniziale in cui si attua lo scorrimento viscoso del rivestimento con il conseguente rilassamento delle tensioni che potrebbero nascere, ad un secondo stadio ove l'incremento di viscosità del rivestimento cresce al punto tale da impedire lo scorrimento viscoso dello stesso. Questo determina lo sviluppo di stati di tensione di compressione nel rivestimento, risultando la piastra composita concava dalla parte del rivestimento.

Tutta quanta la formulazione analitica del problema proposta di seguito, si fonda sull'equivalenza stabilita tra la curvatura misurata sperimentalmente, e quella assunta dall'elemento composito all'applicazione all'estremità dello stesso, di uno sforzo flettente prodotto dallo stato di tensione esistente a livello di rivestimento. Si tratta di una coppia indotta dalla forza agente ad una distanza pari a  $(\frac{t+c}{2})$  rispetto all'asse neutro del lamierino porcellanato, ove con "c" [ $\mu\text{m}$ ] si indica lo spessore del rivestimento.

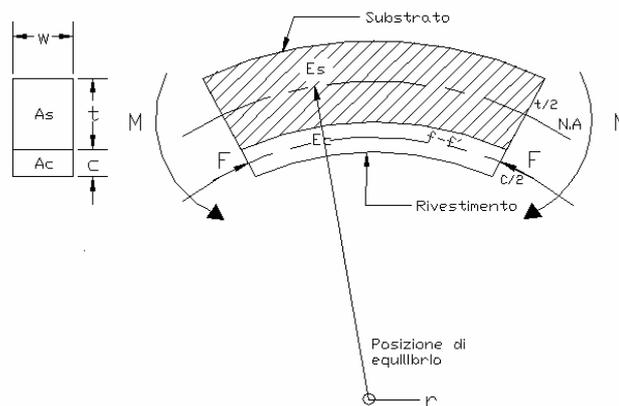


Fig.2:Elemento di composito porcellanato

Alla luce di quanto evidenziato in fig.2, si esprime la sollecitazione equivalente "M<sub>w</sub>" come segue:

$$M_w = \frac{F_w(t+c)}{2} \quad (1)$$

*Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato*

ove “ $M_w$ ” è il momento totale applicato ad ambo le estremità, “ $t$ ” lo spessore del substrato, “ $c$ ” quello del rivestimento.

Si esprime quindi la forza media “ $F_w$ ” che agisce a livello di rivestimento e genera in questo uno stato tensionale di compressione pari a “ $S_{eq}$ ”:

$$F_w = S_{eq} A_c = S_{eq} wc \quad (2)$$

ove “ $w$ ” è la larghezza dell’elementino composito.

Si riscrive la (1) considerando la (2):

$$M_w = \frac{F_w wc(t+c)}{2} \quad (3)$$

Si definisce poi il momento per unità di lunghezza “ $m$ ” come segue:

$$m = \frac{M_w}{w} \quad (4)$$

Risulta banale osservare che il momento per unità di lunghezza è identico a quello per unità di larghezza, come mostrato dai semplici passaggi algebrici a seguire:

$$F_x = F_w = S_{eq} wc \quad (5)$$

$$M_x = M_w = \frac{S_{eq} wc(t+c)}{2}$$

$$F_y = F_l = S_{eq} l \quad (6)$$

$$M_y = M_l = \frac{S_{eq} lc(t+c)}{2}$$

$$m = \frac{M_w}{w} = \frac{M_l}{l} = \frac{S_{eq} c(t+c)}{2} \quad (7)$$

Esprimendo poi “ $F_w$ ” in funzione di “ $M_w$ ” nella (7) utilizzando la (2), si esprime “ $S_{eq}$ ” come segue:

$$S_{eq} = \frac{2m}{c(t+c)} \quad (8)$$

Si scrive poi “ $m$ ” prima in funzione della curvatura della piastra composita, e poi in funzione della freccia dell’estremità libera della piastra composita, incastrata all’altro estremo.

Si caratterizza analiticamente la curvatura dell’elemento piastra secondo la formulazione seguente:

$$\frac{1}{r_x} = \frac{1}{r_y} = \frac{1}{r} = \frac{m}{D(1+\nu)} \quad (9)$$

ove “D” è la rigidezza flessionale della piastra che si scrive come segue:

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \quad (10)$$

con “r” raggio di curvatura della piastra inflessa, “ν” coefficiente di Poisson della piastra, “E” modulo elastico della piastra, “t” spessore della piastra.

Si pensa poi la piastra considerata incastrata ad un estremo e si esprime la freccia dell’estremità libera in funzione del raggio di curvatura. Questi si ottiene integrando l’equazione differenziale della linea elastica, scrivendola nella forma:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{dx^2} &= -\frac{1}{r} & (11) \\ y(0) &= 0 \\ y'(0) &= 0 \end{aligned}$$

Si perviene da semplici passaggi al seguente legame analitico tra la freccia “d” dell’estremità libera della piastra e il raggio di curvatura “r” di detto elemento:

$$\frac{1}{r} = \frac{2d}{l^2} \quad (12)$$

Considerando la (9), la (10) e riscrivendo la (12) si ottiene:

$$d = \frac{6ml^2(1-\nu)}{Et^3} \quad (13)$$

A questo punto si riscrive la (8) tenendo conto della (13):

$$S_{eq} = \frac{dEt^3}{3cl^2(t+c)(1-\nu)} \quad (14)$$

Tuttavia al fine di determinare il livello totale di tensione nel rivestimento, occorre sommare alla tensione di equilibrio un’aliquota addizionale di tensione. Quest’ultima è un contributo locale non uniforme, proporzionale alla deformazione della particolare fibra di rivestimento. Pertanto la tensione totale agente alla fibra f-f’ del rivestimento si scrive:

$$S = S_{eq} + \varepsilon_c E_c \quad (15)$$

Considerata la legge di Hooke generalizzata per uno stato biassiale di tensione, si esprime “ε<sub>c</sub>” come segue:

$$\varepsilon_c = \frac{S_{ff'}}{E_c} - \frac{\nu_c S_{\perp ff'}}{E_c} \quad (16)$$

Data l'ipotesi di isotropia del rivestimento si ha che:

$$S_{ff'} = S_{\perp ff'} \quad (17)$$

Pertanto la (16) si scrive:

$$\varepsilon_c = \frac{S_{ff'}(1-\nu_c)}{E_c} \quad (18)$$

Si può anche esprimere “ $\varepsilon_c$ ” in funzione del raggio di curvatura attraverso la relazione seguente:

$$\varepsilon_c = \frac{t+c}{r} \quad (19)$$

Pertanto la relazione (15) si può scrivere nella forma seguente tenendo conto della (14), della (18) e della (12):

$$S = \frac{dEt^3}{3ct^2(t+c)(1-\nu)} + \frac{dE_c(t+c)}{l^2(1-\nu_c)} \quad (20)$$

Questa è la formula di calcolo del livello di tensione interna totale alla fibra ff' della piastra composita.

Dall'esame della procedura esposta su cui si incentra la norma D6991 – 05 (“Standard test method for measurements of internal stresses in organic coatings by cantilever beam method”), appare evidente come l'autore non abbia tenuto in conto dell'effettiva posizione dell'asse neutro della sezione composita. Ritenendo questa coincidente con la fibra baricentrica della striscia metallica, data la piccolezza dello spessore del rivestimento, e nell'ipotesi che il modulo elastico del rivestimento sia molto minore di quello del substrato.

Questo tipo di formulazione si estende all'elemento “trave”, ottenendo con passaggi analoghi il livello di tensione globale alla fibra ff' di rivestimento del concio di trave composita:

$$S = \frac{Et^3}{6cr(t+c)} + \frac{E_c(t+c)}{2r} \quad (21)$$

*Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato*

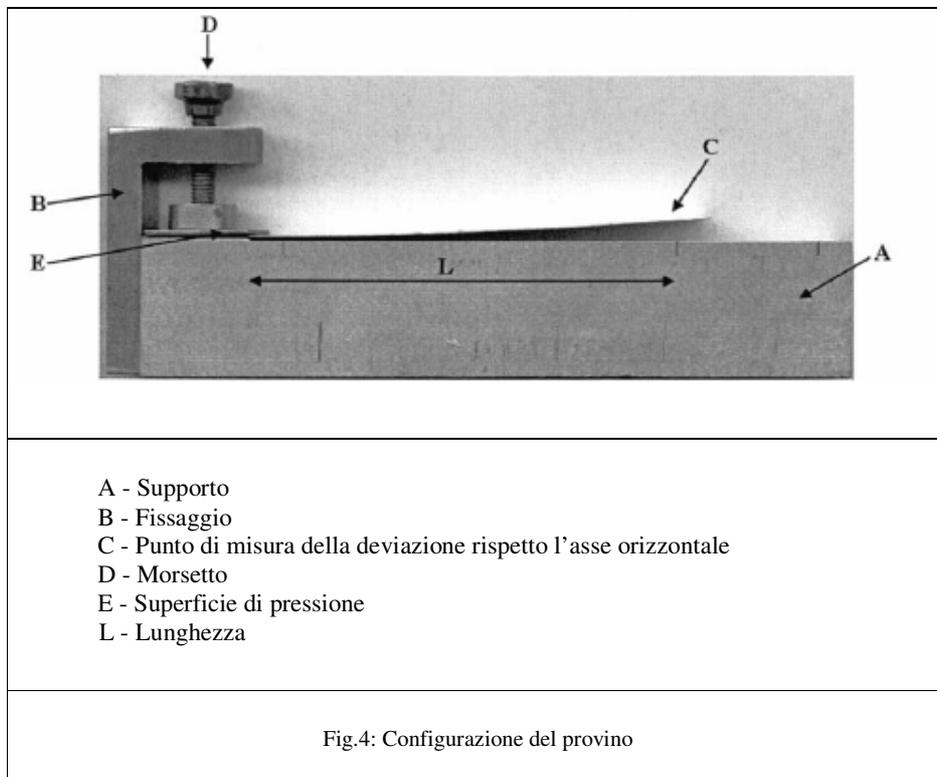
5.2.2.1.2 Percorso sperimentale d'indagine: apparati e metodi

In questa sede dopo la preparazione dei provini si è predisposto l'apparato sperimentale d'indagine, seguendo le specifiche tecniche della norma D6991 – 05 prima citata[32]. Obiettivo principale è stata la quantificazione dello stato di tensione interna del rivestimento, dalla misura sperimentale della freccia dell'estremità libera di lamierini porcellanati incastrati ad un estremo.

Allo scopo è stato utilizzato l'apparato Laser "Conoscan", e questi è stato predisposto come illustrato in fig.3,4,5,6.



Fig.3: Strumentazione Laser utilizzata



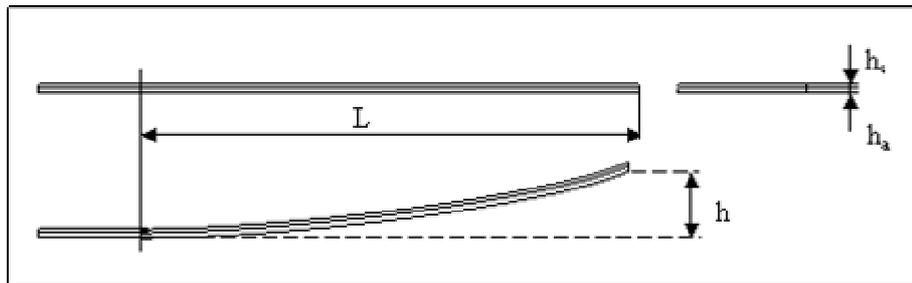


Fig.5: Caratteristiche geometriche del provino



Fig.6: Configurazione del provino: fissaggio del provino all'estremità

Si fissa il campione ad un'estremità per un tratto di lunghezza pari a 45mm, e si esegue per ogni provino il rilievo della freccia del punto a 12.5mm dall'estremo libero del provino. Si crea quindi un "data base" ove si fa corrispondere ad ogni tipologia di smalto, il rilievo della freccia del punto suddetto di ogni provino appartenente alla tipologia investigata. E' stato quindi possibile stimare la tensione interna nel rivestimento di ogni campione appartenente utilizzando la (21).

5.2.2.1.3 Risultati

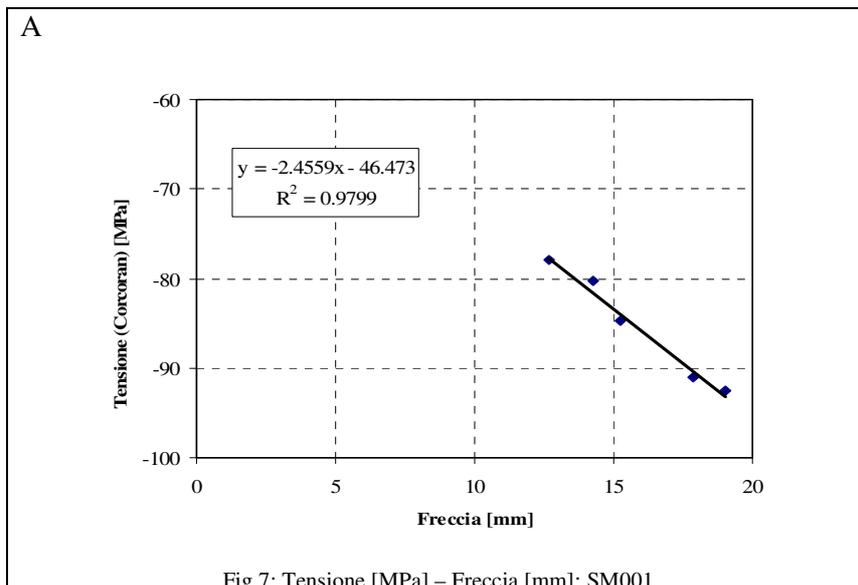
Si presentano i risultati ottenuti per ogni lamierino porcellanato, con indicazione delle caratteristiche del rivestimento, della freccia misurata, e del valore corrispondente di tensione residua stimata mediante la formulazione di “Corcoran”. Si presentano dapprima i risultati relativi allo smalto grigio SM001, ottenuto con tecnologia a liquido, nelle tab.2,3 e nel grafico di fig.7.

PROVINO GRIGIO di larghezza 20mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM001	2	0.193	15.890	-93.1
	4	0.243	20.787	-101.9
	5	0.251	20.620	-98.8

Tab.2: Tensione Corcoran provini SM001

PROVINO GRIGIO di larghezza 40mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM001	1	0.246	15.001	-72.84
	2	0.260	16.548	-77.47
	3	0.246	19.013	-92.55
	5	0.173	13.806	-88.45
	6	0.182	12.708	-77.98
	7	0.205	15.216	-84.71
	8	0.172	13.496	-86.76
	9	0.230	17.840	-91.00
	10	0.202	14.245	-80.19

Tab.3: Tensione Corcoran provini SM001



Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

Si ottengono valori di tensione residua compresi tra -70MPa e -90MPa, determinato per i provini rivestiti mediante lo smalto grigio SM001.

Si considerano poi i risultati relativi ai provini rivestiti mediante lo smalto bianco SM003, ottenuto con tecnologia a liquido, nelle tab.4 e nel grafico di fig.8

PROVINO BIANCO di larghezza 40mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM003	5	0.201	13.357	-75.3
	6	0.152	8.515	-60.7
	10	0.180	11.653	-71.9
PROVINO BIANCO di larghezza 20mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM003	2	0.387	26.353	-96.7
	5	0.326	15.220	-61.1
	8	0.283	20.955	-91.7

Tab. 4: Tensione Corcoran provini SM003

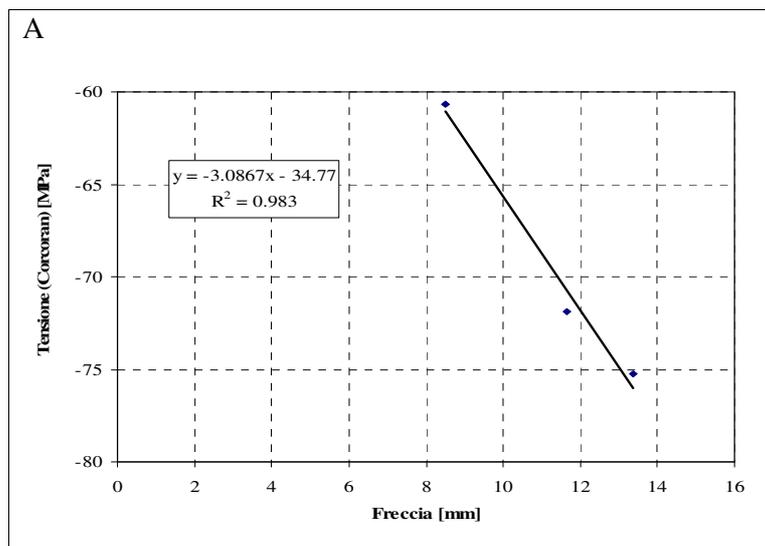


Fig.8: Tensione Corcoran – Freccia[mm] provini SM003

Si ottengono valori di tensione residua compresi tra -60MPa e -95MPa, determinato per i provini rivestiti mediante lo smalto bianco SM003.

Si considerano poi i risultati relativi ai provini rivestiti mediante gli smalti blu SM005 ed SM006, ottenuti con tecnologia a liquido, nelle tab. 5,6,7,8, e nei grafici di fig.9.

PROVINO BLU di larghezza 40mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM005	9	0.154	7.233	-51.0

Tab.5 : Tensione Corcoran provini SM005

PROVINO BLU di larghezza 20mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM005	3	0.317	14.796	-60.3

Tab. 6: Tensione Corcoran provini SM005

PROVINO BLU di larghezza 20mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM006	1	0.182	17.110	-104.9
	4	0.151	9.266	-66.4
	8	0.140	10.535	-80.6

Tab.7 : Tensione Corcoran provini SM006

PROVINO BLU di larghezza 40mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM006	1	0.138	3.912	-30.36
	2	0.121	2.923	-25.59
	3	0.157	6.280	-43.52
	4	0.181	4.430	-27.24
	5	0.185	6.898	-41.71
	6	0.165	5.627	-37.33
	9	0.122	3.638	-31.70
	10	0.132	4.736	-38.29

Tab. 8: Tensione Corcoran provini SM006

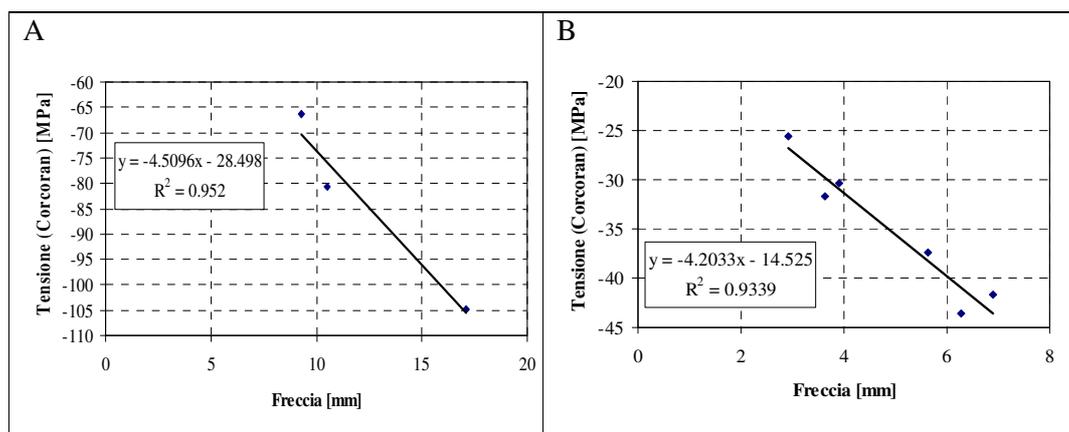


Fig.9:Tensione Corcoran - Freccia provini SM006

Si presentano infine i risultati relativi ai provini rivestiti mediante gli smalti SM008 bianco ottenuto con tecnologia a polvere, ed SM009 nero ottenuto con tecnologia a polvere, nelle tab. 9,10,11, e nel grafico di fig.10.

PROVINO BIANCO di larghezza 40mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM008	7	0.239	16.856	-81.2
	8	0.159	9.507	-64.2
	20	0.133	10.778	-85.1

Tab. 9: Tensione Corcoran provini SM008

PROVINO NERO di larghezza 20mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM009	1	0.532	22.211	-71.9
	2	0.483	23.878	-79.4
	6	0.327	16.688	-66.2

Tab.10 : Tensione Corcoran provini SM009

PROVINO NERO di larghezza 40mm				Corcoran
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM009	1	0.250	14.392	-68.06
	2	0.279	14.185	-62.15
	3	0.304	14.064	-58.28
	4	0.354	18.893	-71.71
	5	0.408	19.127	-67.76
	6	0.399	20.913	-74.86
	7	0.407	18.009	-63.85
	8	0.369	19.949	-74.14
	9	0.255	13.729	-63.99
	10	0.268	13.595	-61.31

Tab. 11: Tensione Corcoran provini SM009

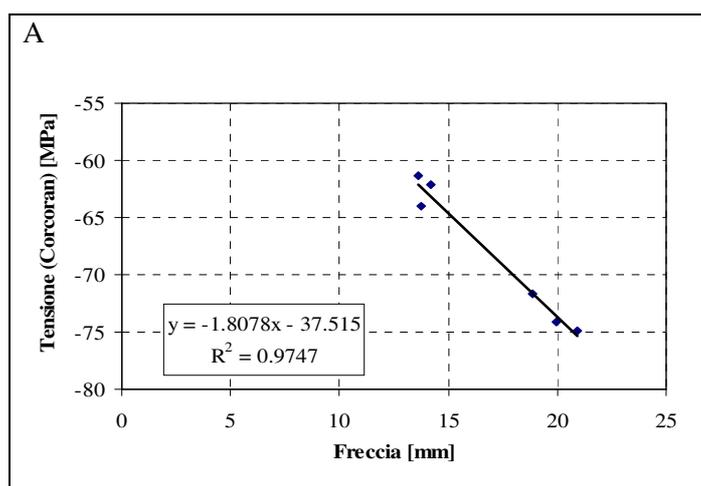


Fig.10: Tensione Corcoran - Freccia provini SM009

Per tutti i casi considerati si osserva che quanto maggiore è la freccia, tanto maggiore è il valore della tensione di compressione esistente a livello di rivestimento.

5.2.2.2 Metodo della curvatura

In questa sede si utilizza l'approccio metodologico pensato da Hsueh e Evans[2], che trae le sue radici in quello alla Timoshenko, e consente di trattare un sistema bistrato con interposizione di un'interfase a stratificazione progressiva tra il substrato ed il rivestimento. In sede preliminare tuttavia si tralascia dal considerare l'interstrato, e si studia il singolo elemento composito porcellanato come sistema bistrato: acciaio – smalto, come illustrato in fig.11.

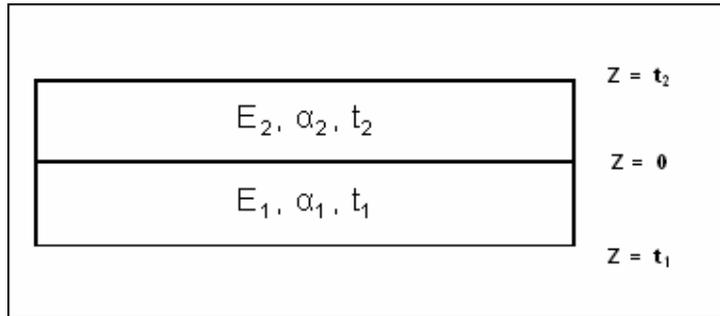


Fig.11: Elemento di composito porcellanato

Principio fondatore del metodo elaborato è la decomposizione della distribuzione delle deformazioni in detto sistema composito in due aliquote distinte, di cui una uniforme e l'altra lineare. Considerata la fibra neutra come quella in corrispondenza della quale la componente di deformazione flettente è nulla, si esprime alla generica fibra la deformazione totale come segue:

$$\varepsilon = c + \frac{z - t_b}{r} \quad -t_1 \leq z \leq t_2 \quad (22)$$

ove  $c$  è la componente uniforme di deformazione,  $z = t_b$  individua la posizione dell'asse neutro,  $r$  il raggio di curvatura del sistema composito. Si osservi che in questo caso “ $t_b$ ” individua la posizione effettiva dell'asse neutro della sezione composita, superando uno dei principali limiti della formulazione di Corcoran. D'altra parte si definisce l'asse neutro in modo differente rispetto al caso convenzionale, passando dalle deformazioni anziché dalle tensioni.

Si caratterizzano quindi gli stati tensionali nell'acciaio e nello smalto come segue:

$$\sigma_1 = E_1(\varepsilon - \alpha_1 \Delta T) \quad -t_1 \leq z \leq 0 \quad (23)$$

$$\sigma_2 = E_2(\varepsilon - \alpha_2 \Delta T) \quad 0 \leq z \leq t_2 \quad (24)$$

con  $E_1$  modulo elastico dell'acciaio,  $E_2$  modulo elastico dello smalto,  $\alpha_1$  coefficiente di dilatazione termica dell'acciaio,  $\alpha_2$  coefficiente di dilatazione termica dello smalto,  $\Delta T$  escursione termica.

Si applica dunque la prima equazione di equilibrio tale per cui è uguale a zero la risultante delle forze associate alla componente uniforme di deformazione:

$$E_1(c - \alpha_1 \Delta T)t_1 + E_2(c - \alpha_2 \Delta T)t_2 = 0 \quad (25)$$

Può dunque determinarsi la componente uniforme di deformazione “c”:

$$c = \frac{(E_1 t_1 \alpha_1 + E_2 t_2 \alpha_2) \Delta T}{E_1 t_1 + E_2 t_2} \quad (26)$$

Si applica quindi la seconda equazione di equilibrio tale per cui risulta uguale a zero la risultante delle forze associate alla componente flettente di deformazione:

$$\int_{-t_1}^0 \frac{E_1(z - t_b)}{r} dz + \int_0^{t_2} \frac{E_2(z - t_b)}{r} dz = 0 \quad (27)$$

Può così determinarsi la posizione effettiva dell’asse neutro della sezione composita:

$$t_b = \frac{-t_1^2 E_1 + E_2 t_2^2}{2(t_2 E_2 + t_1 E_1)} \quad (28)$$

Resta quindi da imporre la sommatoria dei momenti nulla rispetto all’asse neutro della sezione di composito:

$$\int_{-t_1}^0 \sigma_1(z - t_b) dz + \int_0^{t_2} \sigma_2(z - t_b) dz = 0 \quad (29)$$

Si ottiene pertanto l’espressione analitica del raggio di curvatura della sezione composita:

$$r = \frac{(E_2 + t_1 E_1)(t_2^4 E_2^2 + 2t_2 t_1(2t_2^2 + 3t_2 t_1 + 2t_1^2)E_2 E_1 + t_1^4 E_1^2)}{6t_1(-2t_b(-1 + t_2) + t_2^2 + t_1)E_2 E_1(t_2 E_2 + t_1 E_1)(-\Delta \alpha \Delta T)} \quad (30)$$

ove giova sottolineare il fatto che esso è anche una funzione di  $\Delta \alpha \Delta T$ , con  $\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ .

Riscrivendo la (24) considerando la (22), la (28), la (26) si scrive:

$$\sigma_2 = E_2 \left( \frac{-t_1^2 E_1 + E_2 t_2^2}{2(t_2 E_2 + t_1 E_1)} + z - \frac{t_1 E_1 \Delta \alpha \Delta T}{E_2 + t_1 E_1} \right) \quad (31.1)$$

Si perviene quindi anche in questo caso alla quantificazione dello stato di tensione interna alla generica fibra di rivestimento, avendo rispetto al caso precedente tenuto in conto dell’effettiva posizione dell’asse neutro della sezione composita.

Riscrivendo poi la (23), considerando la (22), la (28), e la (26), si può stimare la tensione alla generica fibra di substrato:

$$\sigma_1 = E_1 \left( \frac{-t_1^2 E_1 + E_2 t_2^2}{2(t_2 E_2 + t_1 E_1)} + z \right) + \frac{E_2 \Delta \alpha \Delta T}{E_2 + t_1 E_1} \quad (31.2)$$

Si può talaltro agevolmente passare dall'elemento trave all'elemento piastra sostituendo ad E, il modulo biassiale ( $E/(1-\nu)$ ).

#### 5.2.2.2.1 Percorso sperimentale d'indagine: apparati e metodi

Completata la preparazione dei provini si è pervenuti alla stima dello stato di tensione interna alla fibra di rivestimento, dalla determinazione sperimentale del raggio di curvatura del lamierino porcellanato. Come anticipato, causa la diversità dei coefficienti di contrazione termica di lamiera e smalto, al raffreddamento dalla temperatura di cottura alla temperatura ambiente il lamierino si inflette acquisendo una certa curvatura, come mostrato in fig.12.

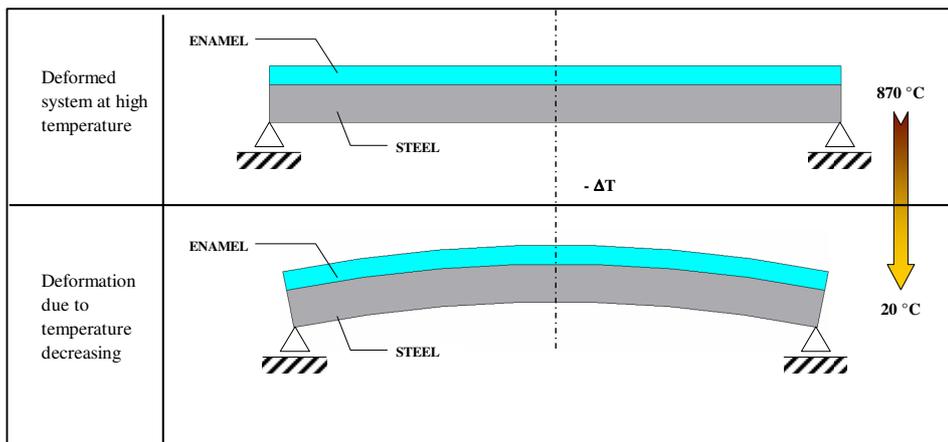


Fig.12 : Inflessione di un lamierino porcellanato durante il processo di raffreddamento

Allo scopo si è utilizzato l'apparato laser "Conoscan", opportunamente predisposto come illustrato in fig.3. In sede preliminare si è effettuata una partizione fittizia del singolo campione porcellanato in 22 parti di pari geometria (10mm x 20mm, 10mm x 40mm). Si è quindi fissato sul provino l'estensione del campo di acquisizione, pari alla corsa massima che può compiere il "Conoscan". Questa ha interessato un tratto di lunghezza del provino pari a 100mm, che ricopriva le posizioni comprese tra la 6<sup>a</sup> e la 16<sup>a</sup>, esponendo al "Conoscan" la superficie smaltata del campione come illustrato in fig.13.

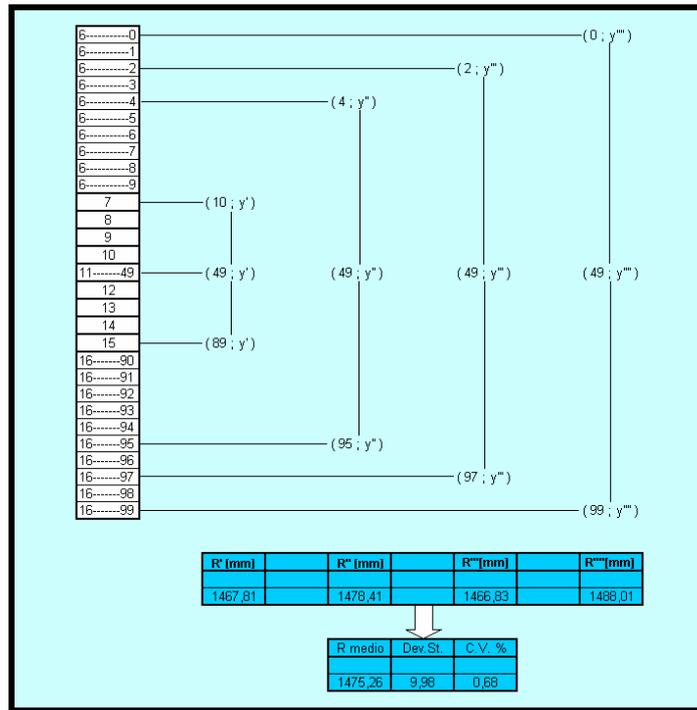


Fig13: Corsa di scansione laser

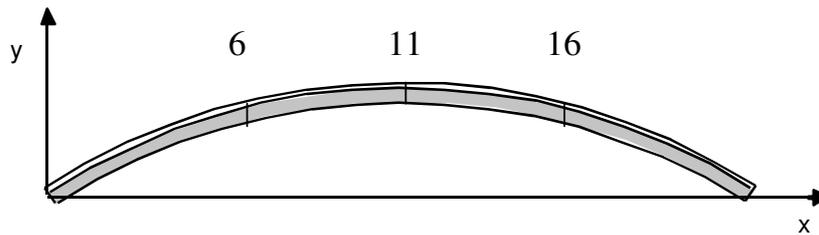


Fig14: Rilievo delle coordinate x-y

Fissato un sistema di riferimento cartesiano comune, si sono effettuate due scansioni laser per ogni provino lungo due linee parallele, equidistanti di 0.1mm, di cui la prima coincidente con l'asse del provino, nel tratto utile di acquisizione prima individuato, come illustrato nelle fig.13 e 14. Per ciascuna scansione i dati acquisiti nella sola corsa di andata del Conoscan, sono la coordinata "x" di avanzamento imposta dal passo di acquisizione pari a 1mm, e la coordinata "y" che misura la distanza del punto di rivestimento scansionato, dal banco di appoggio del lamierino. Si è quindi proceduti col determinare il raggio di curvatura di ciascun provino esaminato dall'insieme di coordinate acquisite, sotto l'ipotesi esemplificativa di ritenere circolare detta curvatura, assunto il carattere uniforme dello spessore di rivestimento. Due sono in tal senso i metodi utilizzati allo scopo ed illustrati nei paragrafi a seguire.

5.2.2.2.1.1 Calcolo del raggio di curvatura: approccio analitico

Assunto il sistema di coordinate acquisito per ogni lamierino porcellanato, si è sviluppata una procedura analitica di calcolo del raggio di curvatura dello strato più esterno di rivestimento porcellanato, esposto al “Conoscan”. Principio base del metodo è la scelta di più terne di coppie di coordinate (x,y) adiacenti, confinando questa al campo di punti promiscui alle posizioni 6, 11,16, come schematizzato in fig.13,14. Per ogni terna si scrive l’equazione della circonferenza per tre punti e si calcolano centro e raggio.

A seguire si propone il semplice calcolo analitico effettuato. Si considera l’equazione della generica circonferenza :

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = r^2 \quad (32)$$

con  $x_0, y_0$  coordinate del centro della circonferenza, ed  $r$  raggio della circonferenza.

Si considerano tre punti generici di coordinate:  $(x_1; y_1)$ ,  $(x_2; y_2)$ ,  $(x_3; y_3)$  e si impone la condizione di appartenenza:

$$\left\{ \begin{array}{l} (x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 = r^2 \quad (32.1) \\ (x_2 - x_0)^2 + (y_2 - y_0)^2 = r^2 \quad (32.2) \\ (x_3 - x_0)^2 + (y_3 - y_0)^2 = r^2 \quad (32.3) \end{array} \right.$$

Sottraendo l’equazione (1)-(2) si ottiene:

$$(x_1 - x_0)^2 - (x_2 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 - (y_2 - y_0)^2 = 0 \quad (32.4)$$

e risolvendo per  $x_0 = f(y_0)$  si ha:

$$x_0 = \frac{2y_0(y_1 - y_2) + (x_2^2 - x_1^2) + (y_2^2 - y_1^2)}{2(x_2 - x_1)} \quad (32.5)$$

Eguagliando invece la (32.3) alla (32.2) si ottiene:

$$(x_3 - x_0)^2 + (y_3 - y_0)^2 = (x_2 - x_0)^2 + (y_2 - y_0)^2 \quad (32.6)$$

e risolvendo si ha:

$$y = \frac{(x_2 - x_1)[(y_2^2 - y_3^2) + (x_2^2 - x_3^2)] + (x_3 - x_2)[(x_2^2 - x_1^2) + (y_2^2 - y_1^2)]}{2[(y_2 - y_3)(x_2 - x_1) - (x_3 - x_2)(y_1 - y_2)]} \quad (32.7)$$

Determinati i parametri  $x_0, y_0$ , si determina il raggio  $r$  da una delle tre equazioni (32.1). Ricavato il modello analitico di calcolo, si sceglie la terna individuata dalle seguenti coppie di coordinate: la prima coppia è rappresentativa delle coordinate del punto medio appartenente alla regione 6, la seconda coppia delle coordinate del punto medio appartenente alla posizione 11, la terza coppia delle coordinate del punto medio appartenente alla posizione 16. Si impone l'appartenenza delle coppie selezionate di punti all'equazione della circonferenza, e si determinano centro e raggio della circonferenza passante per i tre punti prima selezionati. Si procede con la scelta di più terne di coppie di coordinate, ove si conserva fissa la coppia di coordinate corrispondente alla posizione 11, e si fanno variare le altre due secondo un passo pari a 1mm, come schematizzato in fig.13. Si valuta dunque per scelte successive alla prima, il carattere ripetibile del valore calcolato del raggio di curvatura del lamierino rivestito. Limite infatti di detta procedura è il confinare la scelta della prima e della terza coppia ai punti appartenenti alle regioni più esterne del tratto utile di scansione, data l'approssimazione della curvatura del provino ad un arco di circonferenza, sotto l'ipotesi esemplificativa di uniformità dello spessore del rivestimento.

Il valore fornito del raggio di curvatura del singolo lamierino rivestito è la media stimata su due valori medi, che derivano dalla media di quattro scelte complessive di terne di coppie di coordinate per ciascuna linea di scansione eseguita, come illustrato in fig.13.

#### 5.2.2.2.1.2 Calcolo del raggio di curvatura: circonferenza di "best fit"

Alla determinazione del raggio di curvatura dei lamierini porcellanati si è pure pervenuti attraverso un approccio di tipo interpolante, eseguito mediante Mat Lab utilizzando la funzione "Curve fitting Tool". Assunta l'ipotesi esemplificativa di uniformità dello spessore di rivestimento, è stato imposto all'insieme delle coordinate acquisite, lungo la particolare linea di scansione del campione esaminato, un'interpolazione di tipo circonferenziale descritta dall'equazione (32). E' stata poi verificata la bontà del "fit" effettuato, dall'esame del coefficiente " $R^2$ ", e degli altri parametri di best fit, come indicato in fig.15.

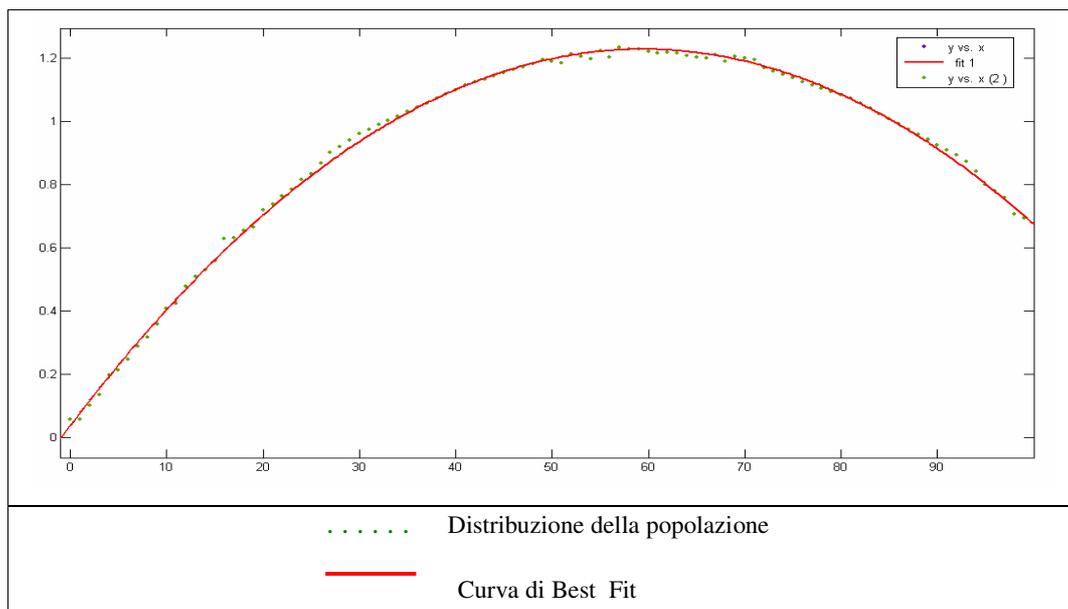


Fig. 15: Esempio di curva di best fit (provino N°9\_SM003, b=20mm)

Coefficienti ( grado di affidabilità del 95%)	Bontà del fit
$r = 1485$ (1471, 1499)	SSE: 0.01464
$x_0 = 59.44$ (59.28, 59.6)	R-square: 0.9985
$y_0 = -1484$ (-1498, -1469)	Adjusted R-square: 0.9985
	RMSE: 0.01228

Fig.16: Parametri di best fit (provino N°9\_SM003, b=20mm)

Anche in questo caso si è eseguita un'interpolazione per ogni linea di scansione del campione, fornendo due valori rappresentativi del raggio di curvatura del campione, di cui poi si è calcolata la media.

#### 5.2.2.2.2 Risultati

Noto  $r$  per ciascun provino, le caratteristiche geometriche ( $t_1, t_2$ ) ed elastiche ( $E_1, E_2$ ), si calcola la quantità  $\Delta\alpha\Delta T$  dalla (30), e si determinano poi  $\sigma_2$  di compressione alle fibre più esterne di rivestimento. Si presentano i risultati per tutte le tipologie di smalto porcellanato investigate, come illustrato in tab.12 - 22 e nei grafici di fig.17 – 30.

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO GRIGIO di larghezza 20mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM001	2	1.70E+03	1.68E+03	1.69E+03	1%	1.5E+01	1%	0.193	2.965	-94.3	-27.1
	3	4.31E+03	/	4.31E+03	/	/	/	0.141	1.160	-48.1	-16.6
	4	1.48E+03	1.46E+03	1.47E+03	1%	1.5E+01	1%	0.243	3.392	-90.4	-20.9
	5	1.28E+03	1.29E+03	1.29E+03	1%	1.1E+01	1%	0.251	3.889	-101.2	-22.5
	6	3.29E+03	3.18E+03	3.23E+03	4%	7.9E+01	2%	0.245	1.546	-41.0	/
	7	3.42E+03	/	3.42E+03	/	/	/	0.142	1.463	-60.4	-20.8
	8	5.19E+03	/	5.19E+03	/	/	/	0.184	0.964	-31.8	/
	9	1.15E+03	1.16E+03	1.15E+03	1%	6.3E+00	1%	0.232	4.336	-119.4	-29.1
	10	2.89E+03	2.87E+03	2.88E+03	1%	1.4E+01	0%	0.174	1.734	-59.9	-18.5

Tab.12: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM001) (“Corcoran”, “Evans”)

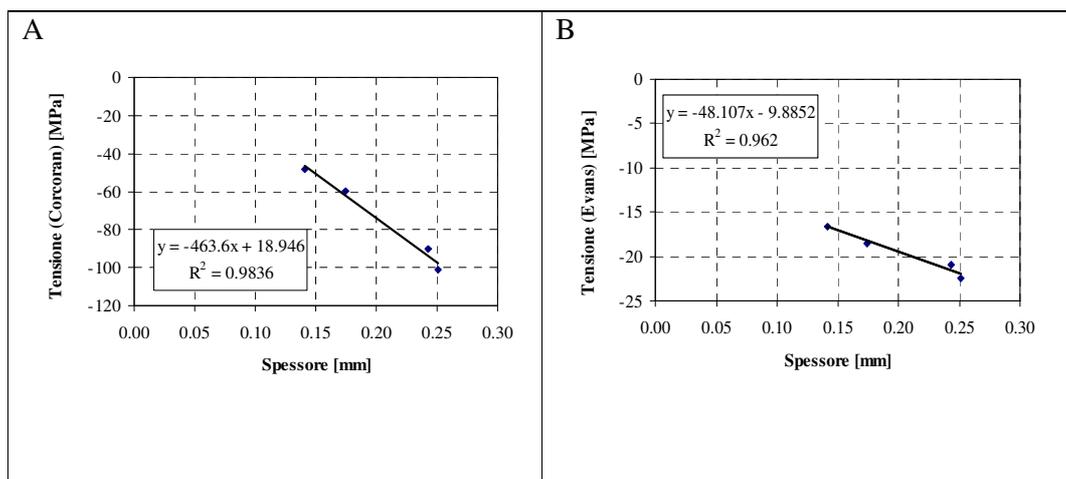


Fig. 17: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (A) e di Evans (B) per un provino della tipologia SM001 di larghezza 20mm

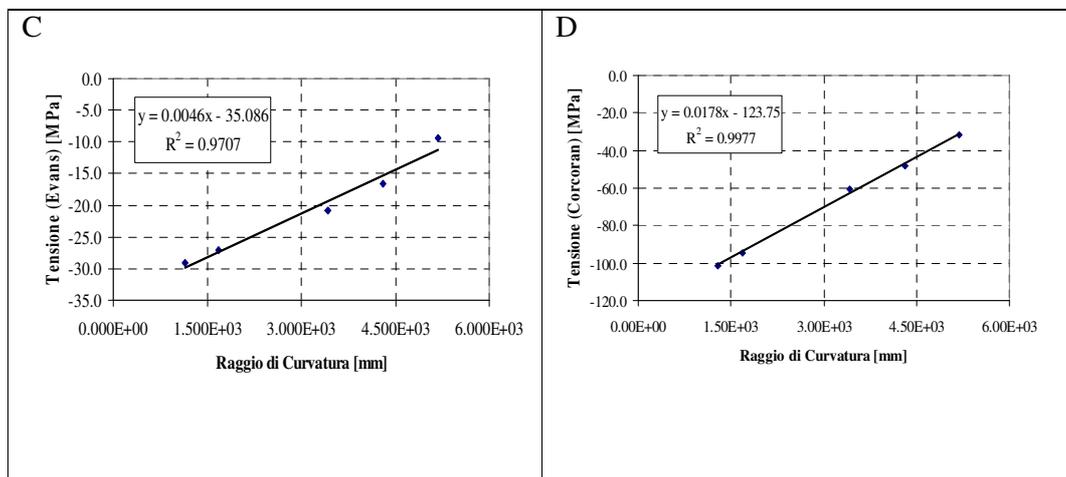


Fig. 18: “Tensione [MPa] — Raggio di Curvatura [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (C) e di Evans (D) per un provino della tipologia SM001 di larghezza 20mm

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO GRIGIO di larghezza 40mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM001	1	2.05E+03	/	2.05E+03	/	/	/	0.246	2.433	-64.2	-14.6
	2	1.51E+03	1.59E+03	1.55E+03	5%	5.7E+01	4%	0.260	3.219	-81.8	-17.5
	3	1.30E+03	1.30E+03	1.30E+03	1%	4.7E+00	0%	0.246	3.847	-101.7	-23.3
	4	1.35E+03	1.35E+03	1.35E+03	0%	2.4E+00	0%	0.282	3.711	-89.2	-16.8
	5	/	/	/	/	/	/	0.173	/	/	/
	6	/	/	/	/	/	/	0.182	/	/	/
	7	2.66E+03	2.80E+03	2.73E+03	5%	1.0E+02	4%	0.205	1.833	-55.4	-15.2
	8	/	/	/	/	/	/	0.172	/	/	/

Tab.13: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM001) (“Corcoran”, “Evans”)

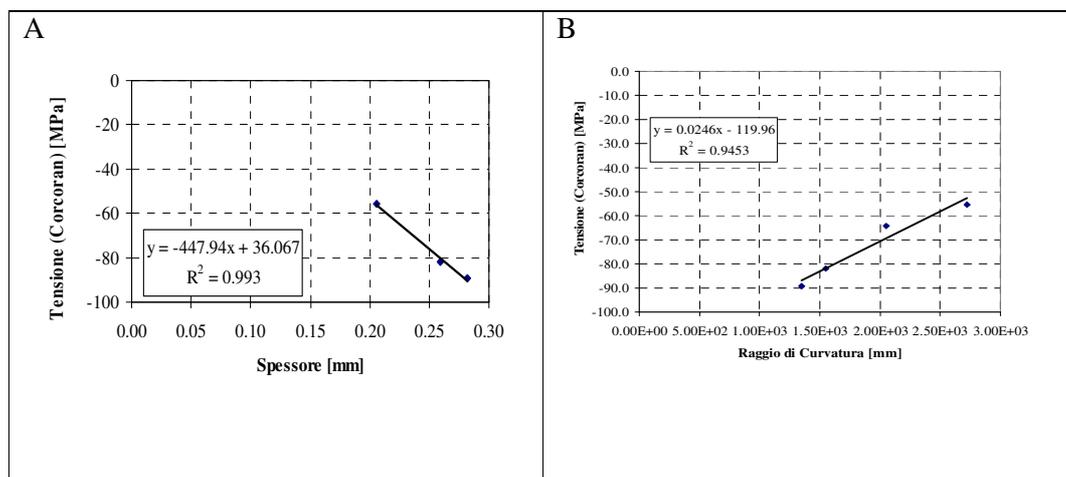


Fig.19: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” (A) e “Tensione [MPa] — Raggio di Curvatura [mm]” (B) con la tensione calcolata col metodo di Corcoran per un provino della tipologia SM001 di larghezza 40mm.

PROVINO BIANCO di larghezza 20mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM003	1	2.2E+03	/	2.2E+03	/	/	/	0.216	2.232	-64.5	-17.3
	2	8.2E+02	8.4E+02	8.3E+02	2%	1.12E+01	1%	0.387	6.018	-119.9	-11.0
	3	1.8E+03	1.8E+03	1.8E+03	3%	3.87E+01	2%	0.211	2.754	-81.0	-22.2
	4	9.9E+02	9.7E+02	9.8E+02	2%	1.48E+01	2%	0.326	5.106	-111.2	-16.7
	5	2.2E+03	/	2.2E+03	/	/	/	0.326	2.249	-49.0	-7.4
	6	1.2E+03	1.2E+03	1.2E+03	0%	2.81E+00	0%	0.295	4.124	-95.4	-17.4
	7	1.7E+03	1.7E+03	1.7E+03	0%	5.47E+00	0%	0.179	2.952	-99.3	-30.7
	8	1.3E+03	1.3E+03	1.3E+03	1%	9.96E+00	1%	0.283	3.877	-92.2	-17.9
	9	1.5E+03	1.5E+03	1.5E+03	0%	4.70E+00	0%	0.349	3.348	-70.3	-9.0
	10	1.9E+03	1.8E+03	1.9E+03	3%	3.45E+01	2%	0.215	2.686	-77.9	-21.0

Tab.14: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM003) (“Corcoran”, “Evans”)

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

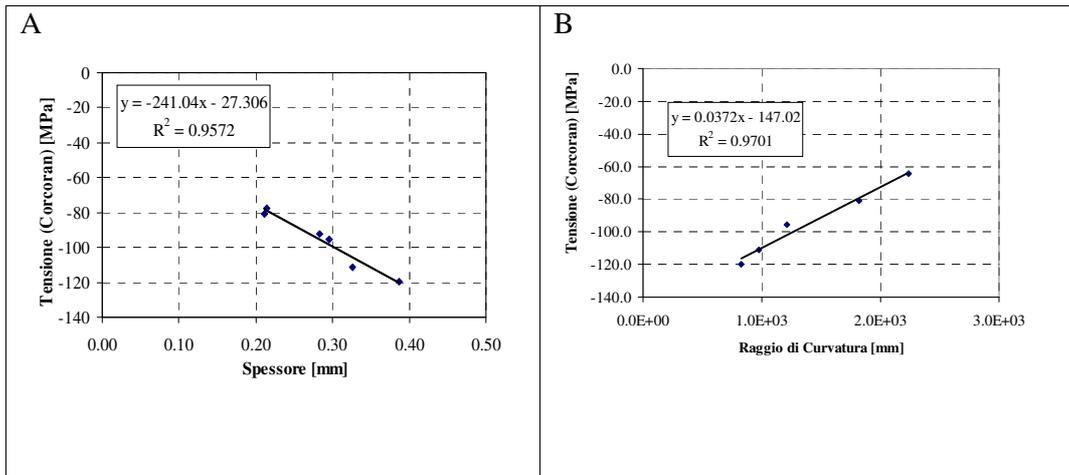


Fig.20: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” (A) e “Tensione [MPa] — Raggio di Curvatura [mm]” (B) con la tensione calcolata col metodo di Corcoran per un provino della tipologia SM003 di larghezza 20mm.

PROVINO BIANCO di larghezza 40mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM003	1	2.5E+03	2.5E+03	2.5E+03	1%	2.10E+01	1%	0.178	2.007	-67.8	-21.1
	2	/	/	/	/	/	/	0.246	/	/	/
	3	2.4E+03	1.3E+03	1.9E+03	83%	7.71E+02	42%	0.271	3.811	-93.4	-19.4
	4	2.5E+03	2.6E+03	2.5E+03	2%	2.88E+01	1%	0.180	1.970	-66.0	-20.3
	5	2.2E+03	2.0E+03	2.1E+03	10%	1.34E+02	6%	0.201	2.414	-73.9	-21.1
	6	3.2E+03	3.3E+03	3.3E+03	4%	1.04E+02	3%	0.152	1.535	-59.4	-20.1
	7	/	/	/	/	/	/	0.266	/	/	/
	8	1.9E+03	2.0E+03	1.9E+03	2%	2.09E+01	1%	0.187	2.575	-83.3	-25.0
	9	/	/	/	/	/	/	0.311	/	/	/
	10	2.5E+03	2.5E+03	2.5E+03	2%	2.68E+01	1%	0.180	2.011	-67.4	-20.8

Tab.15: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM003) (“Corcoran”, “Evans”)

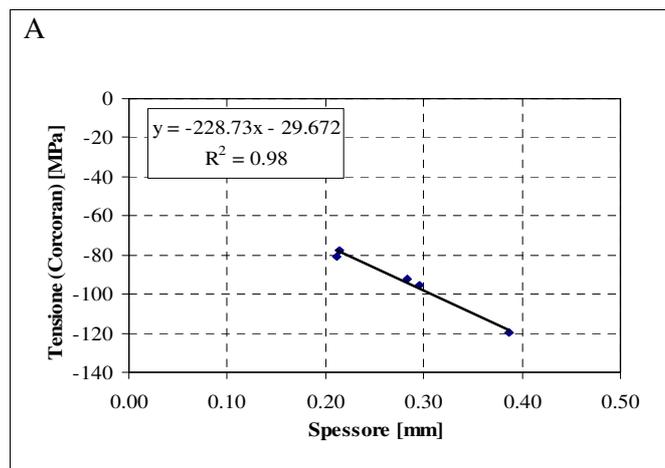


Fig 21: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” (A) con la tensione calcolata col metodo di Corcoran per un provino della tipologia SM003 di larghezza 40mm

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

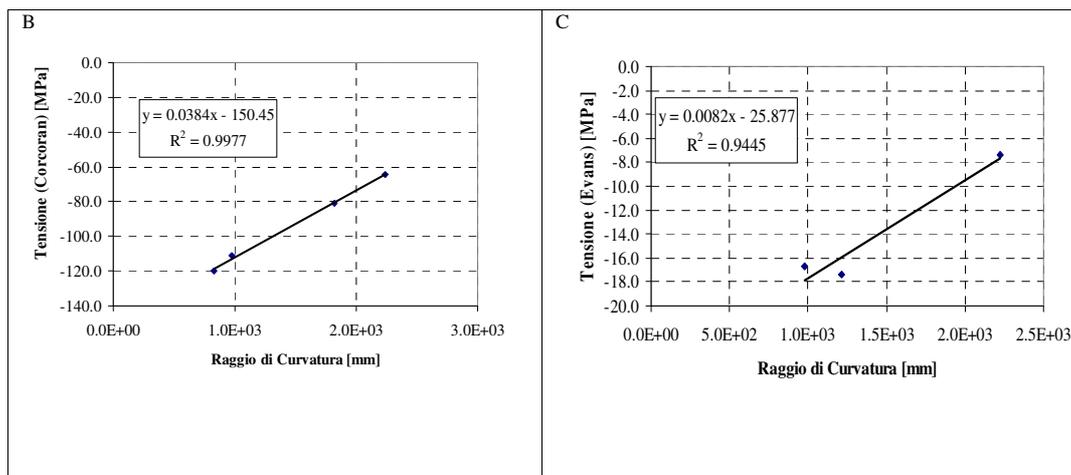


Fig.22: “Tensione [MPa] – Raggio di Curvatura [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (A) e di Evans (B) per un provino della tipologia SM003 di larghezza 40mm.

PROVINO BLU di larghezza 20mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM005	1	3.22E+03	3.30E+03	3.26E+03	3%	6.11E+01	2%	0.181	1.533	-50.9	-15.7
	2	2.15E+03	2.26E+03	2.20E+03	5%	7.72E+01	4%	0.446	2.269	-42.5	/
	3	1.89E+03	1.86E+03	1.87E+03	1%	1.77E+01	1%	0.317	2.669	-59.0	/
	4	3.84E+03	3.81E+03	3.83E+03	1%	2.08E+01	1%	0.166	1.307	-46.8	-15.2
	5	/	/	/	/	/	/	0.155	/	/	/
	6	4.53E+03	/	4.53E+03	/	/	/	0.456	1.105	-20.5	/
	7	2.48E+03	2.57E+03	2.52E+03	3%	5.75E+01	2%	0.372	1.981	-40.1	/

Tab.16: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM005) (“Corcoran”, “Evans”)

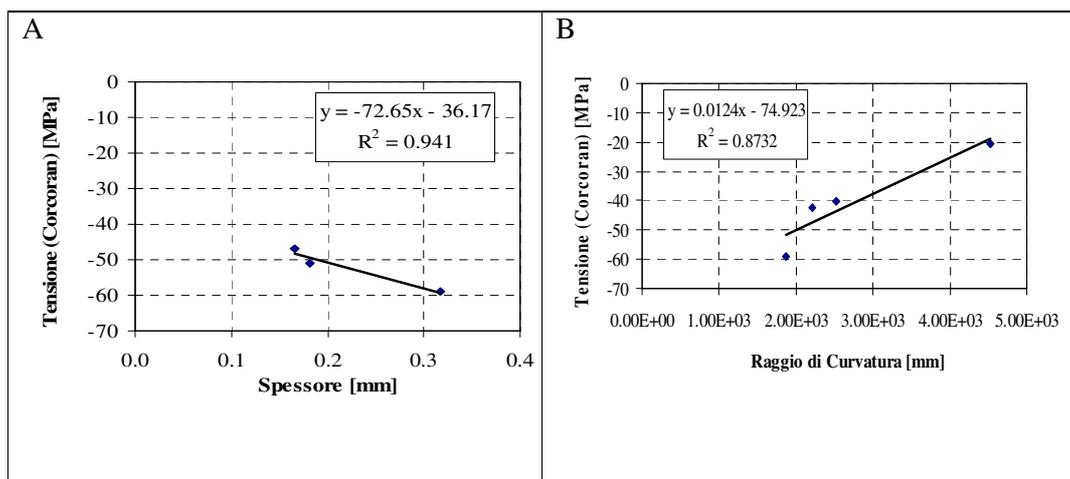


Fig.23: “Tensione [MPa] – Spessore [mm]” (A) e “Tensione [MPa] – Raggio di Curvatura [mm]” (B), con la tensione calcolata col metodo di Corcoran per un provino della tipologia SM005 di larghezza 20mm.

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO BLU di larghezza 40mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM005	1	4.84E+03	/	4.84E+03	/	/	/	0.088	1.033	-66.1	-26.9
	2	/	/	/	/	/	/	0.087	/	/	/
	3	5.02E+03	/	5.02E+03	/	/	/	0.097	0.997	-58.2	-23.2
	4	3.29E+03	3.25E+03	3.27E+03	1%	3.01E+01	1%	0.148	1.529	-60.6	-20.9
	5	5.64E+03	/	5.64E+03	/	/	/	0.089	0.887	-55.9	-22.7
	6	5.64E+03	/	5.64E+03	/	/	/	0.093	0.886	-53.5	-21.5
	7	2.29E+03	2.30E+03	2.30E+03	1%	1.22E+01	1%	0.160	2.178	-80.5	-26.7
	8	2.16E+03	2.19E+03	2.17E+03	1%	1.61E+01	1%	0.164	2.300	-83.2	-27.2
	9	3.58E+03	3.49E+03	3.53E+03	2%	6.03E+01	2%	0.154	1.415	-54.2	-18.3
	10	2.44E+03	2.50E+03	2.47E+03	2%	4.05E+01	2%	0.149	2.026	-79.5	-27.3

Tab.17: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM005) (“Corcoran”, “Evans”)

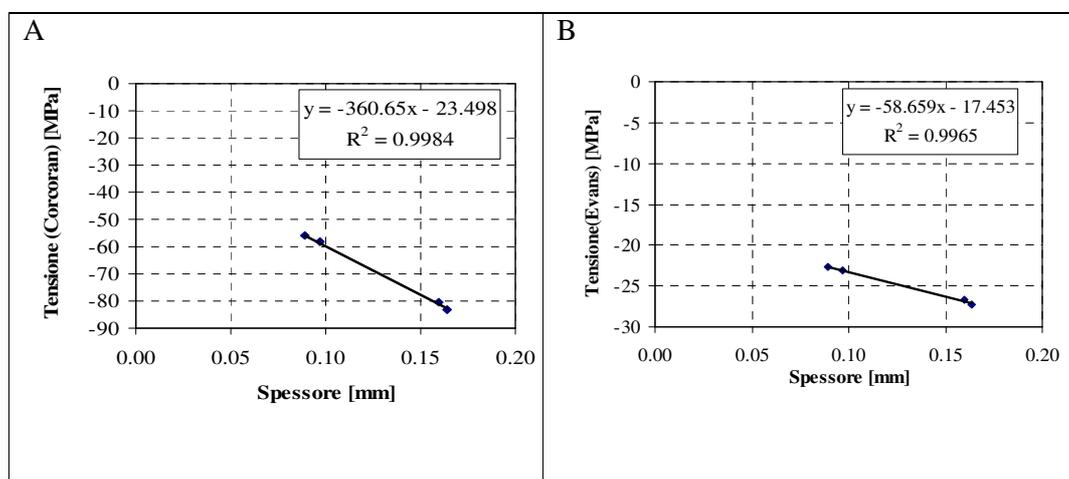


Fig.24: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (A) e di Evans (B) per un provino della tipologia SM005 di larghezza 40mm

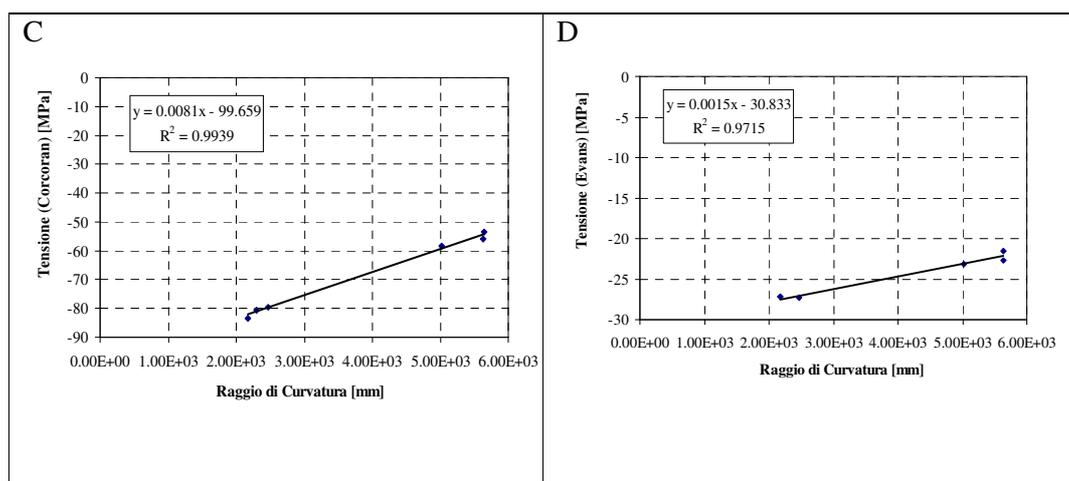


Fig.25: “Tensione [MPa] — Raggio di Curvatura [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (C) e di Evans (D) per un provino della tipologia SM005 di larghezza 40mm.

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO BLU di larghezza 20mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM006	1	2.83E+03	2.84E+03	2.83E+03	0%	6.54E+00	0%	0.182	1.77	-58.6	-18.0
	2	4.11E+03	3.85E+03	3.98E+03	7%	1.89E+02	5%	0.186	1.26	-40.9	/
	3	2.89E+03	2.92E+03	2.91E+03	1%	1.58E+01	1%	0.182	1.72	-57.3	-17.6
	4	3.16E+03	3.25E+03	3.20E+03	3%	6.21E+01	2%	0.151	1.56	-60.6	-20.6
	7	3.32E+03	3.45E+03	3.39E+03	4%	9.14E+01	3%	0.184	1.48	-48.5	-14.8
	8	2.05E+03	2.12E+03	2.08E+03	3%	5.07E+01	2%	0.140	2.40	-99.4	-35.0

Tab.18: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM006) (“Corcoran”, “Evans”)

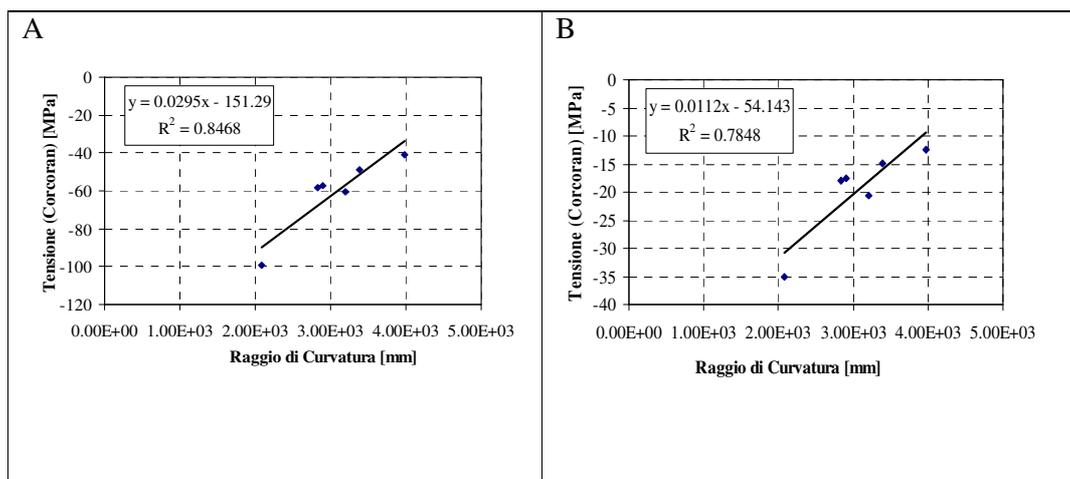


Fig.26: “Tensione [MPa] – Raggio di Curvatura [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (A) e di Evans (B) per un provino della tipologia SM006 di larghezza 20mm.

PROVINO BIANCO di larghezza 20mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM008	2	2.83E+03	2.84E+03	2.83E+03	0%	6.5E+00	0%	0.324	1.765	-37.4	-6.5
	3	4.11E+03	3.85E+03	3.98E+03	7%	1.9E+02	5%	0.189	1.256	-39.6	-12.6
	4	2.89E+03	2.92E+03	2.91E+03	1%	1.6E+01	1%	0.305	1.721	-37.9	/
	5	3.16E+03	3.25E+03	3.20E+03	3%	6.2E+01	2%	0.131	1.561	-68.2	-25.9
	6	3.32E+03	3.45E+03	3.39E+03	4%	9.1E+01	3%	0.135	1.476	-62.6	-23.4
	7	2.05E+03	2.12E+03	2.08E+03	3%	5.1E+01	2%	0.269	2.401	-57.6	-13.3

Tab.19: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM008) (“Corcoran”, “Evans”)

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO BIANCO di larghezza 40mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM008	1	6.88E+03	/	6.88E+03	/	/	/	0.132	0.726	-31.4	-11.8
	2	3.33E+03	3.33E+03	3.33E+03	0%	2.4E+00	0%	0.138	1.502	-62.3	-23.1
	3	2.17E+03	9.07E+02	1.54E+03	139%	8.9E+02	58%	0.226	3.246	-150.4	-41.7
	4	1.74E+03	1.72E+03	1.73E+03	2%	1.8E+01	1%	0.243	2.894	-74.7	-19.3
	5	3.32E+03	2.71E+03	3.02E+03	23%	4.3E+02	14%	0.168	1.658	-57.8	-19.7
	6	1.69E+03	1.64E+03	1.67E+03	3%	3.4E+01	2%	0.239	2.997	-78.4	-20.7
	7	3.10E+03	2.98E+03	3.04E+03	4%	8.9E+01	3%	0.159	1.644	-60.3	-21.1
	8	3.70E+03	/	3.70E+03	/	/	/	0.133	1.351	-57.9	-21.8

Tab.20: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM008) (“Corcoran”, “Evans”)

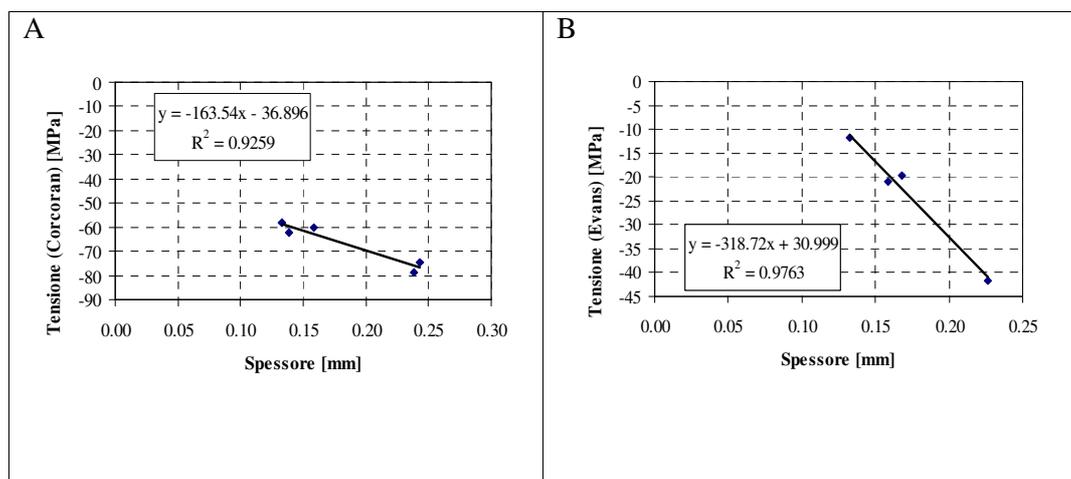


Fig.27: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (A) e di Evans (B) per un provino della tipologia SM008 di larghezza 40mm

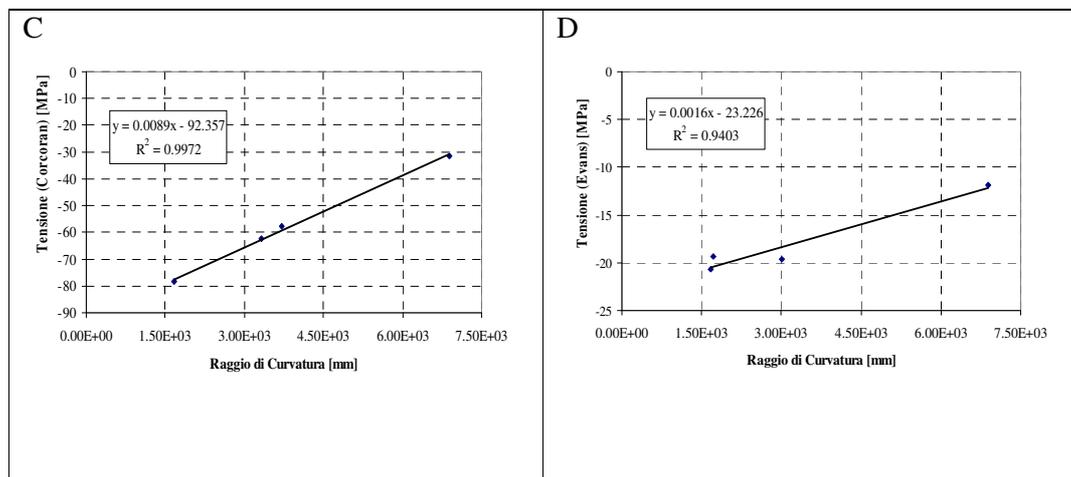


Fig.28: “Tensione [MPa] — Raggio di Curvatura [mm]” con la tensione calcolata rispettivamente col metodo di Corcoran (C) e di Evans (D) per un provino della tipologia SM008 di larghezza 40mm.

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO NERO di larghezza 20mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM009	1	1.11E+03	1.08E+03	1.10E+03	3%	2.15E+01	2%	0.532	4.547	-80.0	/
	2	9.78E+02	9.96E+02	9.87E+02	2%	1.24E+01	1%	0.483	5.067	-91.5	/
	3	1.39E+03	1.36E+03	1.38E+03	3%	2.45E+01	2%	0.398	3.630	-70.6	/
	4	2.04E+03	2.09E+03	2.06E+03	2%	3.40E+01	2%	0.228	2.426	-66.8	-17.4
	5	1.78E+03	1.81E+03	1.79E+03	1%	1.89E+01	1%	0.272	2.788	-67.6	-14.4
	6	1.26E+03	1.25E+03	1.25E+03	0%	2.90E+00	0%	0.327	3.989	-86.0	-13.4
	7	8.49E+02	1.27E+03	1.06E+03	33%	2.97E+02	28%	0.463	4.720	-86.5	/
	8	1.75E+03	1.72E+03	1.74E+03	2%	1.96E+01	1%	0.301	2.880	-65.3	-12.0
	9	1.43E+03	1.44E+03	1.43E+03	1%	9.73E+00	1%	0.260	3.488	-87.2	-19.7
	10	2.81E+03	2.76E+03	2.79E+03	1%	2.90E+01	1%	0.219	1.795	-51.0	-13.8

Tab.21: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM009) (“Corcoran”, “Evans”)

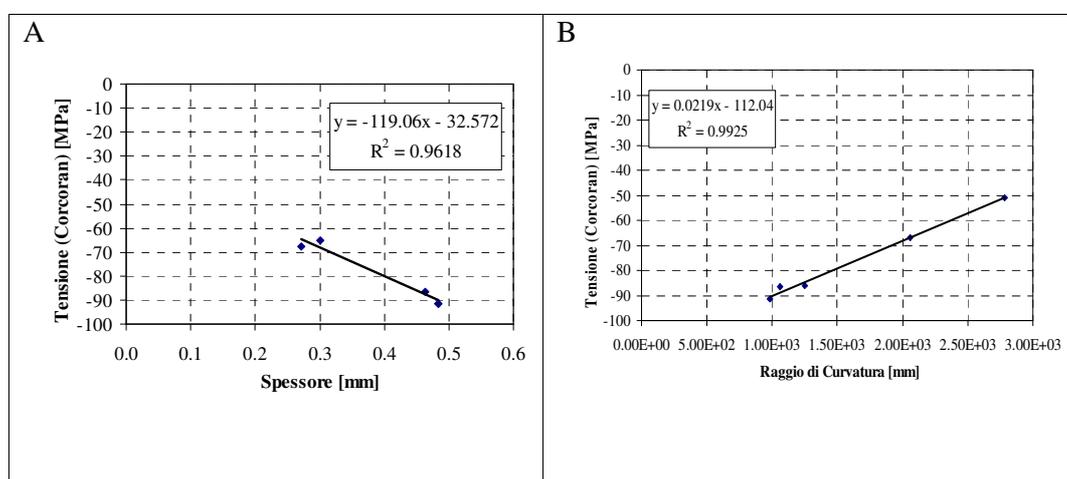


Fig.29: “Tensione [MPa] – Spessore [mm]” (A) e “Tensione [MPa] – Raggio di Curvatura [mm]” (B) con la tensione calcolata col metodo di Corcoran per un provino della tipologia SM009 di larghezza 20mm.

PROVINO NERO di larghezza 40mm										Corcoran	Evans
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Met1	$\rho$ [mm] Met2	$\rho$ [mm] Media	Scarto	Dev.St.	C.V. %	Spessore [mm]	Freccia [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM009	1	1.54E+03	1.54E+03	1.54E+03	0%	6.75E-01	0%	0.250	3.240	-83.2	-19.7
	2	1.68E+03	1.67E+03	1.67E+03	1%	8.37E+00	1%	0.279	2.992	-71.2	-14.6
	3	1.77E+03	1.78E+03	1.78E+03	0%	5.98E+00	0%	0.304	2.813	-63.3	-11.3
	4	1.35E+03	1.35E+03	1.35E+03	0%	6.40E-01	0%	0.354	3.712	-76.5	/
	5	1.25E+03	1.27E+03	1.26E+03	2%	1.88E+01	1%	0.408	3.968	-76.3	/
	6	1.11E+03	1.12E+03	1.12E+03	0%	3.86E+00	0%	0.399	4.475	-87.0	/
	7	1.29E+03	1.29E+03	1.29E+03	0%	4.60E-01	0%	0.407	3.875	-74.6	/
	8	1.08E+03	1.11E+03	1.09E+03	2%	1.57E+01	1%	0.369	4.571	-92.3	-10.6
	9	1.82E+03	1.84E+03	1.83E+03	1%	1.76E+01	1%	0.255	2.731	-69.1	-16.0
	10	1.77E+03	1.81E+03	1.79E+03	2%	2.66E+01	1%	0.268	2.791	-68.4	-14.9

Tab.22: Raggio di curvatura [mm], Tensione residua smalto (SM009) (“Corcoran”, “Evans”)

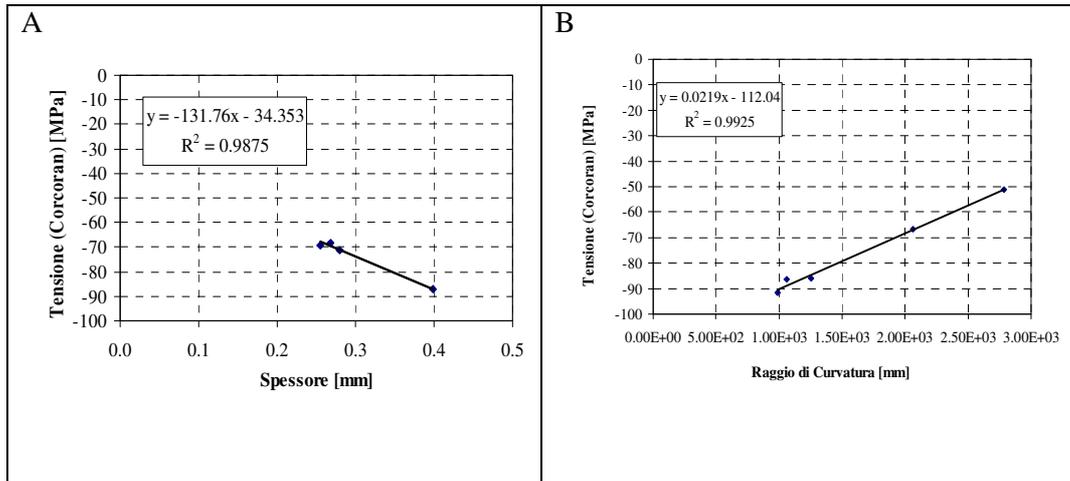


Fig.30: “Tensione [MPa] — Spessore [mm]” (A) e “Tensione [MPa] — Raggio di Curvatura [mm]” (B), con la tensione calcolata col metodo di Corcoran per un provino della tipologia SM009 di larghezza 40mm.

Si riconosce per tutte le curve riportate, come al crescere dello spessore del rivestimento aumenti il livello di tensione interna nel rivestimento. Sotto il punto  $T_S$  ove lo smalto viene messo in compressione dalla maggiore contrazione termica del substrato, strati di rivestimento di alto spessore sviluppano internamente stati tensionali di entità maggiore rispetto a quelli di piccolo spessore, in quanto manifestano una capacità di impedimento più grande nel seguire la contrazione del metallo. In coerenza con quanto asserito, quanto maggiore è la curvatura del lamierino porcellanato, tanto più alto è il livello di tensione interna in seno allo smalto, come si può ben osservare dai grafici proposti.

Dal confronto tra i valori ottenuti con le due metodologie utilizzate, si può osservare che il metodo di “Corcoran” sovrastima il livello di tensione interna in seno allo smalto, assumendo per i provini considerati valori compresi tra -60 e -90MPa. Contrariamente la formulazione di “Evans” ben più accurata per le ragioni prima esposte, associa valori significativamente minori alla tensione calcolata, e compresi tra -10MPa e -30MPa.

Infine si propongono i valori di tensione interna stimati con i due metodi distinti, utilizzando come dato di ingresso non il raggio di curvatura determinato sperimentalmente, bensì la freccia del campione porcellanato, misurata sperimentalmente. Pertanto nota la freccia, si calcola il raggio di curvatura, e si stima dunque il livello di tensione interna nel rivestimento, per il particolare campione porcellanato considerato. I risultati ottenuti sono esposti nelle tab. 23-31 e nel grafico di fig.31.

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO GRIGIO di larghezza 20mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM001	2	0.193	15.890	1709.009	-26.8
	4	0.243	20.787	1306.413	-23.6
	5	0.251	20.620	1317.000	-22.0

Tab.23: Tensione Evans provini SM001

PROVINO GRIGIO di larghezza 40mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM001	1	0.246	15.001	1810.301	-16.59
	2	0.260	16.548	1641.073	-16.53
	3	0.246	19.013	1428.294	-21.17
	5	0.173	13.806	1966.968	-27.41
	6	0.182	12.708	2136.900	-23.36
	7	0.205	15.216	1784.722	-23.16
	8	0.172	13.496	2012.223	-26.95
	9	0.230	17.840	1522.172	-22.35
	10	0.202	14.245	1906.377	-22.19

Tab.24: Tensione Evans provini SM001

PROVINO BIANCO di larghezza 20mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM003	2	0.387	26.353	1030.488	-8.9
	5	0.326	15.220	1784.194	-9.2
	8	0.283	20.955	1295.902	-17.9

Tab. 25: Tensione Evans provini SM003

PROVINO BIANCO di larghezza 40mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM003	5	0.201	13.357	2033.103	-21.5
	6	0.152	8.515	3189.401	-20.6
	10	0.180	11.653	2330.420	-22.2

Tab. 25: Tensione Evans provini SM003

PROVINO BLU di larghezza 20mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM005	3	0.317	14.796	1835.346	-9.7

Tab.26 : Tensione Evans provini SM005

PROVINO BLU di larghezza 40mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM005	9	0.154	7.233	3754.272	-17.2

Tab.27 : Tensione Evans provini SM005

PROVINO GRIGIO di larghezza 20mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM006	1	0.182	17.110	1587.179	-31.8
	4	0.151	9.266	2930.762	-22.4
	8	0.140	10.535	2577.757	-28.1

Tab.28 : Tensione Evans provini SM006

PROVINO GRIGIO di larghezza 40mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM006	1	0.138	3.912	6942.289	-10.66
	2	0.121	2.923	9290.507	-9.45
	3	0.157	6.280	4324.503	-14.37
	4	0.181	4.430	6130.333	-8.27
	5	0.185	6.898	3936.758	-12.50
	6	0.165	5.627	4826.216	-11.99
	9	0.122	3.638	7464.377	-11.69
	10	0.132	4.736	5734.348	-13.69

Tab.29: Tensione Evans provini SM006

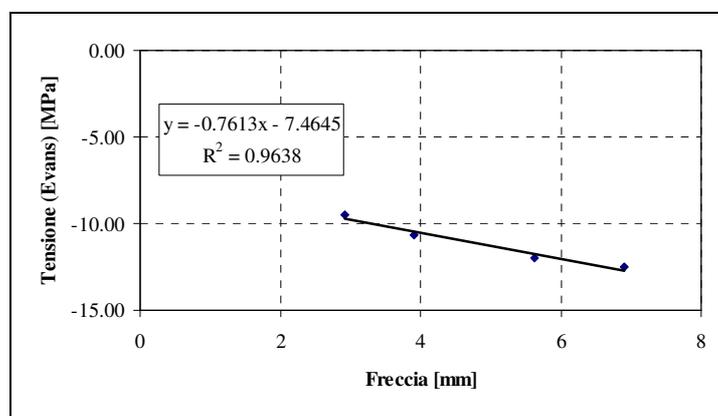


Fig.31: Tensione Evans - Freccia provini SM006

PROVINO BIANCO di larghezza 40mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM008	7	0.239	16.856	1611.067	-21.4
	8	0.159	9.507	2856.528	-22.4
	20	0.133	10.778	2519.708	-32.0

Tab.30 : Tensione Evans provini SM008

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO GRIGIO di larghezza 20mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM009	1	0.532	22.211	1222.622	/
	2	0.483	23.878	1137.292	-1.4
	6	0.327	16.688	1627.325	-10.3

Tab.31 : Tensione Evans provini SM009

PROVINO GRIGIO di larghezza 40mm					Evans
Codice	N° provino	Spessore [mm]	Freccia [mm]	Raggio di curvatura [mm]	$\sigma_2$ [MPa] Smalto
SM009	1	0.250	14.392	1886.931	-16.09
	2	0.279	14.185	1914.454	-12.76
	3	0.304	14.064	1930.898	-10.43
	4	0.354	18.893	1437.343	-9.24
	5	0.408	19.127	1419.766	-5.34
	6	0.399	20.913	1298.530	-6.52
	7	0.407	18.009	1507.938	-5.07
	8	0.369	19.949	1361.258	-8.52
	9	0.255	13.729	1978.071	-14.8
	10	0.268	13.595	1997.466	-13.34

Tab.32: Tensione Evans provini SM009

Si riconoscono tra i valori determinati dati di tensione interna coerenti con quelli determinati in precedenza con il metodo di “Evans”, dalla determinazione sperimentale del raggio.

In sintesi assegnato un provino porcellanato e quantificato il livello di tensione interna in seno allo strato di rivestimento, diviene possibile stimare sotto carico la resistenza effettiva del rivestimento porcellanato, decurtando l’aliquota di tensione assorbita dal rivestimento alla crisi, di quella equilibrante di compressione, già esistente a livello di rivestimento. Di ciò si discute nel cap. 6.

Si presenta poi a seguire il valore calcolato della quantità “ $\Delta\alpha T$ ”, per alcune tipologie di smalto porcellanato, con indicazione del valore medio calcolato e dei parametri di deviazione standard, e di C.V.%, nelle tab. 33-36.

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

PROVINO GRIGIO di larghezza 20mm				Evans
Codice	N° provino	Freccia [mm]	$\Delta\alpha\Delta t$	$\sigma_2$ [Mpa] Smalto
SM001	2	15.890	1.059E-03	-26.8
	4	20.787	1.178E-03	-23.6
	5	20.620	1.144E-03	-22.0
PROVINO GRIGIO di larghezza 40mm				Evans
Codice	N° provino	Freccia [mm]	$\Delta\alpha\Delta t$	$\sigma_2$ [Mpa] Smalto
SM001	1	15.001	8.425E-04	-16.59
	2	16.548	8.995E-04	-16.53
	3	19.013	1.070E-03	-21.17
	5	13.806	9.992E-04	-27.41
	6	12.708	8.837E-04	-23.36
	7	15.216	9.676E-04	-23.16
	8	13.496	9.798E-04	-26.95
	9	17.840	1.048E-03	-22.35
	10	14.245	9.151E-04	-22.19

Tab.33: “ $\Delta\alpha\Delta t$ ” provini SM001

Media $\Delta\alpha\Delta t$	Dev.st	C.V
9.988E-04	1.04E-04	10%

Tab.34: “ $\Delta\alpha\Delta t$ ” medio ( SM001)

PROVINO NERO di larghezza 20mm			
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Media	$\Delta\alpha\Delta t$
SM009	1	1.10E+03	1.03E-03
	2	9.87E+02	1.16E-03
	3	1.38E+03	8.83E-04
	4	2.06E+03	8.00E-04
	5	1.79E+03	8.20E-04
	6	1.25E+03	1.06E-03
	7	1.06E+03	9.13E-04
	8	1.74E+03	7.98E-04
	9	1.43E+03	1.05E-03
	10	2.79E+03	6.09E-04
PROVINO NERO di larghezza 40mm			
Codice	N° provino	$\rho$ [mm] Media	$\Delta\alpha\Delta t$
SM009	1	1.54E+03	1.00E-03
	2	1.67E+03	8.65E-04
	3	1.78E+03	7.74E-04
	4	1.35E+03	9.47E-04
	5	1.26E+03	9.56E-04
	6	1.12E+03	1.09E-03
	7	1.29E+03	9.34E-04
	8	1.09E+03	1.15E-03
	9	1.83E+03	8.34E-04
	10	1.79E+03	8.28E-04

Tab.35: “ $\Delta\alpha\Delta t$ ” provini SM009

Media $\Delta\alpha\Delta t$	Dev.st	C.V.
9.25E-04	1.40E-04	15%

Tab.36: “ $\Delta\alpha\Delta t$ ” medio ( SM009)

5.2.3 Metodi d'indagine : "Lamierino composito di rigidità non uniforme"

In questa sede si è elaborato un modello analitico che tenesse in conto della variazione di spessore di rivestimento. In particolare si è pensato ad una suddivisione fittizia del lamierino porcellanato, in un numero finito di parti, a ciascuna delle quali si è associato lo spessore rilevato in corrispondenza del punto medio. In tal modo si è pervenuti ad una rappresentazione più realistica del lamierino porcellanato, in quanto composto da un numero finito di parti di rigidità differente in ragione della diversità di spessore da parte a parte. Si è superato dunque un limite proprio dei metodi prima descritti, che era nel ritenere uniforme lo spessore di rivestimento. Tale approccio seppur modificato, si riconduce in grandi linee alla metodologia messa a punto da Hsueh e Evans[. Si considera un trave composita di spessore variabile " $t_2 = t_2(x)$ " in maniera discreta, con  $x$  descritto dal seguente insieme di valori, come schematizzato in fig.32:

$$x = \{x_1, x_2, \dots, x_i\} \quad i = 1 \dots n \quad (33)$$

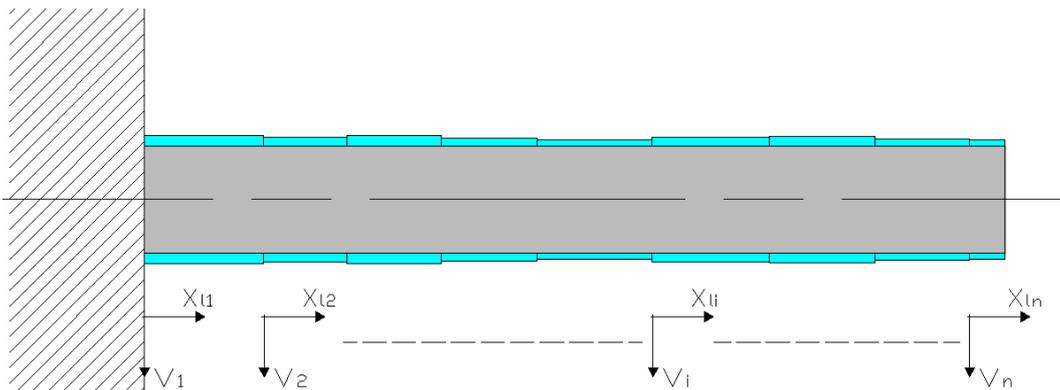


Fig.32: Schema rappresentativo: provino di spessore variabile

Si considera poi la decomposizione della distribuzione delle deformazioni nella componente uniforme e in quella flettente:

$$\varepsilon(x) = c(x) + \frac{z - t_b(x)}{r(x)} \quad -t_1 \leq y \leq t_2(x) \quad (34)$$

Si forniscono le nuove espressioni analitiche dello stato di tensione interna nel substrato e nel rivestimento analogamente a quanto esposto nel par. 5.2.2.2:

$$\sigma_1 = E_1(\varepsilon(x) - \alpha_1 \Delta T) \quad -t_1 \leq y \leq 0 \quad (35)$$

$$\sigma_2 = E_2(\varepsilon(x) - \alpha_2 \Delta T) \quad (36)$$

$$0 \leq y \leq t_2(x)$$

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

Si applica dunque la prima equazione di equilibrio tale per cui è uguale a zero la risultante delle forze associate alla componente uniforme di deformazione:

$$\int_{-t_1}^0 E_1 (c(x) - \alpha_1 \Delta T) b dy + \int_0^{t_2(x)} E_2 (c(x) - \alpha_2 \Delta T) b dy = 0 \quad (37)$$

Può dunque determinarsi la componente uniforme di deformazione “c”:

$$c = \frac{(E_1 t_1 \alpha_1 + E_2 t_2(x) \alpha_2) \Delta T}{E_1 t_1 + E_2 t_2(x)} \quad (38)$$

Si applica quindi la seconda equazione di equilibrio tale per cui risulta uguale a zero la risultante delle forze associate alla componente flettente di deformazione:

$$\int_{-t_1}^0 \frac{E_1 (y - t_b(x))}{r(x)} dy + \int_0^{t_2(x)} \frac{E_2 (y - t_b(x))}{r(x)} dy = 0 \quad (39)$$

Può così determinarsi la posizione effettiva dell’asse neutro della sezione composita :

$$t_b = \frac{-t_1^2 E_1 + E_2 t_2(x)^2}{2(t_2(x) E_2 + t_1 E_1)} \quad (40)$$

Resta quindi da imporre la sommatoria dei momenti nulla rispetto all’asse neutro della sezione di composito:

$$\int_{-t_1}^0 \sigma_1(x) (y - t_b(x)) dz + \int_0^{t_2(x)} \sigma_2 (y - t_b(x)) dz = 0 \quad (41)$$

Si ottiene pertanto l’espressione analitica del raggio di curvatura della sezione composita:

$$r = \frac{t_1^4 E_1^2 + E_2 t_2(x) (4t_1^3 E_1 + 6t_1^2 E_1 t_2(x) + 4t_1 E_1 t_2^2(x) + E_2 t_2^3(x))}{6\Delta\alpha\Delta T t_1 E_1 E_2 t_2(x) (t_1 + t_2(x))} \quad (42)$$

con  $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ .

Si perviene ad esprimere analiticamente le tensioni nel substrato e nello smalto come rispettive funzioni di  $\Delta\alpha\Delta T$ , riscrivendo la (35) e la (36), secondo la (44) e la (43):

Capitolo 5: Determinazione dello stato di tensione residua nel composito porcellanato

```

In[74]= "Stress in layer 2 (coating)"
FullSimplify[σ2x /. {cx → ccx, tbx → ttbx, rx → rrx}]
Out[74]= Stress in layer 2 (coating)
In[75]= Y2 ⎛ -α2 ΔT +  $\frac{\Delta T (t1 Y1 \alpha1 + Y2 \alpha2 t2[x])}{t1 Y1 + Y2 t2[x]}$  -  $\frac{6 \text{DalfaDT} t1 Y1 Y2 t2[x] (t1 + t2[x]) \left( y + \frac{t1^2 Y1 - Y2 t2[x]^2}{2 t1 Y1 + 2 Y2 t2[x]} \right)}{t1^4 Y1^2 + Y2 t2[x] (4 t1^3 Y1 + 6 t1^2 Y1 t2[x] + 4 t1 Y1 t2[x]^2 + Y2 t2[x]^2)} \right)$ 
In[80]= "Formula manipulation for stress calculation in
layer 1 (substrate)";
first =
⎛ FullSimplify[-α2 ΔT +  $\frac{\Delta T (t1 Y1 \alpha1 + Y2 \alpha2 t2[x])}{t1 Y1 + Y2 t2[x]}$ ] ⎞ /.
(α1 - α2) ΔT → DalfaDT;
second = FullSimplify[
- ⎛ 6 DalfaDT t1 Y1 Y2 t2[x] (t1 + t2[x])
⎛ y +  $\frac{t1^2 Y1 - Y2 t2[x]^2}{2 t1 Y1 + 2 Y2 t2[x]}$  ⎞ ⎞ /
(t1^4 Y1^2 +
Y2 t2[x] (4 t1^3 Y1 + 6 t1^2 Y1 t2[x] + 4 t1 Y1 t2[x]^2 +
Y2 t2[x]^3) )];
σ2x = Y2 * (first + second)
Out[83]= Y2 ⎛  $\frac{\text{DalfaDT} t1 Y1}{t1 Y1 + Y2 t2[x]}$  -  $\frac{6 \text{DalfaDT} t1 Y1 Y2 t2[x] (t1 + t2[x]) \left( y + \frac{t1^2 Y1 - Y2 t2[x]^2}{2 t1 Y1 + 2 Y2 t2[x]} \right)}{t1^4 Y1^2 + Y2 t2[x] (4 t1^3 Y1 + 6 t1^2 Y1 t2[x] + 4 t1 Y1 t2[x]^2 + Y2 t2[x]^2)} \right)$ 

```

(44)

```

in[74]= "Stress in layer 2 (coating)"
FullSimplify[σ2x /. {cx → ccx, tbx → ttbx, rx → rrx}]
out[74]= Stress in layer 2 (coating)
in[75]= Y2 ⎛ -α2 ΔT +  $\frac{\Delta T (t1 Y1 \alpha1 + Y2 \alpha2 t2[x])}{t1 Y1 + Y2 t2[x]}$  -  $\frac{6 DalfaDT t1 Y1 Y2 t2[x] (t1 + t2[x]) \left( y + \frac{\alpha1^2 y1 - Y2 t2[x]^2}{2 t1 Y1 + 2 Y2 t2[x]} \right)}{t1^4 Y1^2 + Y2 t2[x] (4 t1^3 Y1 + 6 t1^2 Y1 t2[x] + 4 t1 Y1 t2[x]^2 + Y2 t2[x]^2)}$  ⎞
out[80]= "Formula manipulation for stress calculation in
layer 1 (substrate)";
first =
⎛ FullSimplify[-α2 ΔT +  $\frac{\Delta T (t1 Y1 \alpha1 + Y2 \alpha2 t2[x])}{t1 Y1 + Y2 t2[x]}$ ] ⎞ /.
(α1 - α2) ΔT → DalfaDT;
second = FullSimplify[
-⎛ 6 DalfaDT t1 Y1 Y2 t2[x] (t1 + t2[x])
⎛ y +  $\frac{t1^2 Y1 - Y2 t2[x]^2}{2 t1 Y1 + 2 Y2 t2[x]}$  ⎞ ⎞ /
(t1^4 Y1^2 +
Y2 t2[x] (4 t1^3 Y1 + 6 t1^2 Y1 t2[x] + 4 t1 Y1 t2[x]^2 +
Y2 t2[x]^2));
σ2x = Y2 * (first + second)
out[83]= Y2 ⎛  $\frac{DalfaDT t1 Y1}{t1 Y1 + Y2 t2[x]}$  -  $\frac{6 DalfaDT t1 Y1 Y2 t2[x] (t1 + t2[x]) \left( y + \frac{\alpha1^2 y1 - Y2 t2[x]^2}{2 t1 Y1 + 2 Y2 t2[x]} \right)}{t1^4 Y1^2 + Y2 t2[x] (4 t1^3 Y1 + 6 t1^2 Y1 t2[x] + 4 t1 Y1 t2[x]^2 + Y2 t2[x]^2)}$  ⎞

```

Si precisa che nella presente trattazione si è pensato “ $\Delta\alpha=\alpha_1-\alpha_2$ ”, con una semplice inversione di segno rispetto al caso di prima.

Per il calcolo delle tensioni è indispensabile la determinazione della quantità “ $\Delta\alpha\Delta T$ ”, che è determinabile dalla conoscenza della freccia del punto di estremità dell’elemento, che incorpora l’influenza dello spessore del rivestimento. Pertanto considerando la configurazione del “cantilever beam” (trave a mensola), si integra l’equazione differenziale della linea elastica. In particolare, non disponendo di informazioni sulla legge descrittiva della quantità “ $t_2(x)$ ”, essa si assume costante in ciascun tratto di elemento in cui si è pensato di suddividere il lamierino composito, secondo la schematizzazione di fig.32. Pertanto in ciascun tratto si associa alla quantità “ $t_2(x)$ ” un valore costante, pari allo spessore medio del rivestimento rilevato nel baricentro dell’elemento.

Si considera l’elemento trave di sezione variabile, composto di un numero finito di parti, ove a ciascuna è associato il corrispondente valore misurato dello spessore del rivestimento.

Obiettivo della trattazione è quello di fornire una soluzione generale, considerando il lamierino porcellanato decomposto in “n” intervalli. Trattandosi di un problema di

natura termica, si scrive l'equazione differenziale della linea elastica nella seguente forma:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{1}{r} \quad (45)$$

Si può osservare dalla (42) che la quantità “r” dipende dal differente contrazione termica del substrato e del rivestimento “ $\Delta\alpha$ ”, dalla variazione di temperatura “ $\Delta T$ ”, dalle proprietà elastiche di substrato e rivestimento (“ $E_1$ ”, “ $E_2$ ”), e dalle caratteristiche geometriche di substrato e rivestimento (“ $t_1$ ”, “ $t_2$ ”), come espresso in maniera compatta dalla (46):

$$r = \frac{r(E_1, E_2, t_1, t_2(x))}{\Delta\alpha\Delta T} \quad (42.1)$$

Pertanto la (45) si scrive tenendo conto della (42.1):

$$\frac{d^2v}{dx^2} = \Delta\alpha\Delta T \frac{1}{r(E_1, E_2, t_1, t_2(x))} \quad (45.1)$$

Si suddivide il lamierino porcellanato in numero finito di intervalli, ove a ciascuno è associato lo spessore rilevato nel baricentro dell'intervallo considerato, utilizzando la notazione seguente:

- 1° intervallo  
 $x_G \in [0, x_1]; x_{L1} \in [0, x_1]; t_2 = t_{21}$
- 2° intervallo  
 $x_G \in [x_2, x_1]; x_{L2} \in [0, x_2]; t_2 = t_{22}$
- N-esimo intervallo  
 $x_G \in [x_{n.1}, x_n]; x_{Ln} \in [0, x_n]; t_2 = t_{2n}$

ove con  $x_G$  si indica il sistema di coordinate globali per l'intervallo i-esimo,  $x_L$  il sistema di coordinate descrittivo del segmento di trave considerato. Pertanto per la i-esima parte di trave composito si riscrive la (45.1) come segue:

$$\frac{d^2v_i}{dx_{Li}^2} = \Delta\alpha\Delta T \frac{1}{r(E_1, E_2, t_1, t_{2i})} = K_i \Delta\alpha\Delta T \quad (45.2)$$

$$x_{Li} \in [0, x_i]$$

Si scrive poi la soluzione generale della (45.2):

$$v_i(x_{Li}) = C_{2i} + C_{1i} x_{Li} + K_i \Delta\alpha\Delta T x_{Li}^2 = \begin{bmatrix} 1, x_{Li}, x_{Li}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{2i} \\ C_{1i} \\ K_i \Delta\alpha\Delta T \end{bmatrix} \quad (45.2)$$

$$x_{Li} \in [0, x_i]$$

Per il calcolo delle costanti “C<sub>1i</sub> e C<sub>2i</sub>” si considerano le condizioni al contorno e di continuità, come indicato a seguire:

$$v_1(x_{L1} = 0) = 0 \quad (46.1)$$

$$\frac{dv_1}{dx_L}(x_{L1} = 0) = 0$$

$$v_i(x_{Li} = 0) = v_{i-1}(x_{Li-1} = x_{i-1}) \quad (46.2)$$

$$\frac{dv_i}{dx_L}(x_{Li} = 0) = \frac{dv_{i-1}}{dx_L}(x_{Li-1} = x_{i-1})$$

Tenuto conto che per pervenire ad una soluzione completa del problema, si realizza una soluzione iterativa del medesimo, si cerca di fornirne anche una soluzione matriciale.

Pertanto si scrive la soluzione generale nella seguente forma:

$$v_i(x_{Li}) = a_{0i} + a_{1i} x_{Li} + a_{2i} x_{Li}^2 = \begin{bmatrix} 1, x_{Li}, x_{Li}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{0i} \\ a_{1i} \\ a_{2i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1, x_{Li}, x_{Li}^2 \end{bmatrix} [a]_i \quad (45.3)$$

$$x_{Li} \in [0, x_i]$$

ove a<sub>2i</sub> è pari a K<sub>i</sub> ΔαΔT per ciascun intervallo considerato, ed a<sub>0i</sub> e a<sub>1i</sub> si determinano per mezzo delle condizioni al contorno e di continuità.

Applicando le condizioni al contorno al 1° segmento di trave si ottiene

$$\begin{bmatrix} a_{01} \\ a_{11} \\ a_{21} \end{bmatrix} = [a]_1 = \Delta\alpha\Delta T \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ K_1 \end{bmatrix} \quad (47)$$

Applicando le condizioni di continuità al 2° segmento di trave si ottiene:

$$\begin{bmatrix} a_{02} \\ a_{12} \\ a_{22} \end{bmatrix} = [a]_2 = \begin{bmatrix} a_{01} + a_{11}x_1 + a_{21}x_1^2 \\ a_{11} + 2a_{21}x_1 \\ K_2 \Delta\alpha\Delta T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ 0 & 1 & 2x_1 \\ 0 & 0 & \frac{K_2}{K_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{01} \\ a_{11} \\ a_{21} \end{bmatrix} \quad (48)$$

Si generalizza la procedura iterativa proposta, introducendo la matrice “Ψ<sub>i</sub>”:

$$\Psi_{i,i+1} = \begin{bmatrix} 1 & x_i & x_i^2 \\ 0 & 1 & 2x_i \\ 0 & 0 & \frac{K_{i+1}}{K_i} \end{bmatrix} \quad (48)$$

Si riscrive la soluzione per il secondo segmento di trave nel modo seguente:

$$[a]_2 = \Psi_{1,2} [a]_1 \quad (47.1)$$

Considerato il tratto i-esimo di trave, le costanti si scrivono:

$$[a]_i = \Psi_{i-1,i} [a]_{i-1} = \Psi_{i-1,i} \Psi_{i-2,i-1} [a]_{i-2} = \Psi_{i-1,i} \Psi_{i-2,i-1} \dots \Psi_{1,2} [a]_1 = \left\{ \prod_{k=1}^{i-1} \Psi_{k,k+1} \right\} [a]_1 \quad (48.1)$$

Dalla sostituzione della (48.1) nella (45.3) si ottiene l'espressione generale per la deflessione del lamierino porcellanato:

$$v_i(x_{Li}) = [1, x_{Li}, x_{Li}^2] \left\{ \prod_{k=1}^{i-1} \Psi_{k,k+1} \right\} [a]_1 = \Delta\alpha\Delta T [1, x_{Li}, x_{Li}^2] \left\{ \prod_{k=1}^{i-1} \Psi_{k,k+1} \right\} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ K_1 \end{bmatrix} \quad (45.4)$$

$$x_{Li} \in [0, x_i]$$

Determinata la freccia del punto di estremità del lamierino composito mediante rilievo al Conoscan, si può dunque apprezzare la quantità “ $\Delta\alpha\Delta T$ ” dalla (45.4). Si procede poi col determinare lo stato di tensione interna per ciascun segmento di trave mediante la (31.1) e la (31.2), fornendo in funzione delle caratteristiche geometriche di ciascun concio, la distribuzione dello stato di tensione interna esistente alla fibra generica di substrato e di rivestimento.

## Bibliografia

- [1] C.H. Hsueh, “*Thermal stresses in elastic multilayer systems*”, Thin Solid Films 418 (2002) 182–188
- [2] C.H. Hsueh et al, “*Modeling of elastic thermal stresses in two materials joined by a graded layer*” Composites: Part B 34 (2003) 747-752
- [3] C. H. Hsueh et al, “*Modeling of Thermal Stresses in Joining Two Layers with Multi- and Graded Interlayers*”, J. Am. Ceram. Soc., 89 [1] 251 – 257 (2006)
- [4] X.C. Zhang et al, “*Modeling of thermal residual stresses in multilayer coatings with graded properties and compositions*”, Thin Solid Films 497 (2006) 223 – 231
- [5] Zhang Xiancheng et al, “*Residual stresses in coating-based systems, part I: Mechanisms and analytical modelling*”, Front. Mech. Eng. China 2007, 2(1): 1–12
- [6] Anthony J. Perry et al, “*Practical measurement of the residual stress in coatings*”, surface and coatings Technology 81 (1996) 17 – 21
- [7] André Mézin, “*Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney’s formula*”, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5259 – 5267
- [8] X.C. Zhang et al, “*An analytical model for predicting thermal residual stresses in multilayer coating systems*”, Thin Solid Films 488 (2005) 274 – 282
- [9] Yu. N. Podrezov et al, “*A Method of determining the mechanical properties of a two-layer composite consisting of a steel matrix and a plasma spray coating based on amorphizing powders*”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 38, Nos. 5-6, 1999
- [10] R. M. Kushnir, “*Quasistatic temperature stresses in a multilayer thermally sensitive cylinder*”, Materials Science, Vol. 40, No. 4, 2004
- [11] S. Quinn et al, “*Progress in Thermoelastic Residual Stress Measurement*”, Strain (2004) 40, 127-133
- [12] K. Asaoka, “*Transient and Residual Stress in a Porcelain – Metal Strip*”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, April, 1989
- [13] Jang-Horng Yu et al, “*Bimaterial curvature measurements for the CTE of adhesives: optimization, modeling and stability*”, Journal of Adhesion Science and Technology
- [14] J. Gunnars et al, “*Determination of growth-induced strain and thermo-elastic properties of coatings by curvature measurements*”, Materials Science and Engineering A336 (2002) 7–21
- [15] Toshio Nakamura et al, “*Determination of nonlinear properties of thermal sprayed ceramic coatings via inverse analysis*”, International Journal of Solids and Structures 44 (2007) 1990–2009
- [16] Y. Huang et al, “*Extension of Stoney’s formula to non-uniform temperature distributions in thin film/substrate systems. The case of radial symmetry*”, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 53 (2005) 2483–2500
- [17] M. Beghini et al, “*Measurement of Coatings’ Elastic Properties by Mechanical Methods: Part 2. Application to Thermal Barrier Coatings*”, Experimental Mechanics, July 1998
- [18] Meng Nie et al, “*Measurement of residual stress in multilayered thin films by a full-field optical method*”, Sensors and Actuators A 126 (2006) 93–97
- [19] J. Stokes, “*Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits*”, Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004) 18–23
- [20] P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia, “*Residual stress Part 2 – Nature and origins*”, Materials Science and Technology, April 2001, vol.17

- [21] Xiaodong Zhang, “*Structure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings*”, B.S., Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2001 August 2003
- [22] P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia, “*Residual stress Part 1 – Measurement techniques*” Materials Science and Technology April 2001, vol.17.
- [23] S. Timoshenko et al, “*Theory of Elasticity*”, McGraw – Hill International Editions
- [24] D. Ngo et al, “*Thin film/substrate systems featuring arbitrary film thickness and misfit strain distributions. Part I: Analysis for obtaining film stress from non-local curvature information*”, International Journal of Solids and Structures 44 (2007) 1745–1754
- [25] M.A. Brown et al, “*Thin film/substrate systems featuring arbitrary film thickness and misfit strain distributions. Part II: Experimental validation of the non-local stress/curvature relations*”, International Journal of Solids and Structures 44 (2007) 1755–1767
- [26] K. Asaoka, “*Transient and Residual Stress in a Porcelain – Metal Strip*”, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, April, 1989
- [27] P.J. Withers, “*Residual stress Part 1 – Measurement techniques*”, Materials Science and Technology April 2001, vol.17
- [28] E.M. Corcoran, “*Determining Stresses in organic coatings using plate beam deflection*”, Bell Telephone Laboratories, vol.41, No.538, November 1969
- [29] N. Tozzi, “*Smalti Ceramici*”, Gruppo editoriale Faenza editrice, 1992
- [30] Andrew I. Andrews, Ph.D. “*Porcelain enamels: The Preparation, Application, and Properties of Enamels*”, vol. 1-2, The Garrard Press, 1985
- [31] K. Shaw, “*Technology of Enamels*”, McLaren and Sons LTD, London, 1965
- [32] ASTM: D 6991 05: “*Standard Test Methods for Measurements of Internal Stresses in organic coatings by Cantilever (Beam) Method*”

## *Capitolo 6*

### *Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

#### 6.1 Introduzione

Come già più volte evidenziato, la qualità di uno smalto non si può giudicare dal suo spessore, bensì dalla tenacia con la quale, nel processo di cottura, la pasta vetrosa è penetrata nel reticolo cristallino dell'acciaio e dall'elasticità con la quale esso segue le sollecitazioni del supporto. Come appare ben chiaro da quanto trattato nel capitolo precedente, non si può pervenire alla quantificazione delle tensioni e deformazioni nei lamierini porcellanati, senza conoscere a priori i parametri elastici di substrato e rivestimento porcellanato. Elasticità e stato di deformazione interna del rivestimento costituiscono fattori strettamente dipendenti, determinando l'elasticità dello smalto la capacità dello stesso di resistere alle deformazioni, che si sviluppano nel processo di consolidamento termico. Più sono i fattori che influenzano detta elasticità dello smalto, tra cui le proprietà di composizione (agenti opacizzanti, aggiunte particolari in fase di macinazione), la struttura bollosa dello smalto, le condizioni di processo ( punto di vetrificazione), e lo spessore di smalto depositato.

Tuttavia poche e frammentarie sono le informazioni che la letteratura offre sulle performance meccaniche dei rivestimenti. In questa sede pertanto si intende colmare questa mancanza, al fine di fornire tutti gli strumenti conoscitivi ai progettisti che intenderanno utilizzare tali rivestimenti nelle realtà industriali. In particolare alla determinazione sperimentale della rigidità e del comportamento a frattura del rivestimento porcellanato, si affianca poi la costruzione di mappe di relazione. E' doveroso infatti esaminare la rigidità di un rivestimento complesso come quello porcellanato in un contesto più globale, considerando cioè nel loro insieme anche le caratteristiche specifiche del rivestimento.

## 6.2 Stato dell'arte [24,25]

Nell'opera di Andrew I. e di Shaw K, sunto dei principali lavori dei citati autori, viene utilizzata la regola additiva per quantificare l'elasticità dello smalto. Tuttavia si tratta di una stima approssimativa causa i limiti intrinseci già descritti, del metodo di calcolo utilizzato. Nella stessa opera si presenta poi uno strumento utile seppur esemplificativo, allo studio del comportamento a flessione di pannelli di acciaio rivestiti di smalto. Si tratta di vere e proprie tavole di relazione, denominate nomogrammi, pensate ed elaborate da Friedberg, che consentono di stimare le performance meccaniche del pannello rivestito, dalla conoscenza delle proprietà geometriche del pannello, e dei parametri elastici dei materiali costituenti. Si presentano a seguire alcuni esempi significativi di impiego dei nomogrammi nella pratica. Nella prima delle tavole di relazione, mostrata in fig.1, si risale dalla conoscenza dello spessore della lamiera e del rivestimento, alla stima del modulo elastico del composito a temperatura ambiente. In particolare si pone in rilievo in detto nomogramma il ruolo determinante del fattore  $Q$  che si esprime come segue:

$$Q = \left( \frac{t_m}{t_m + t_e} \right)^3 \quad (1)$$

ove si indicano con " $t_m$ " e " $t_e$ " [ $\mu\text{m}$ ] lo spessore del substrato e del rivestimento.

Infatti sotto l'ipotesi esemplificativa di disporre di un pannello rivestito, simmetrico geometricamente, si può esprimere analiticamente il modulo elastico del composito " $E_c$ " come segue:

$$E_c = E_e + Q^3(E_m - E_e) \quad (2)$$

con  $E_m$  [MPa] modulo elastico del substrato,  $E_e$  [MPa] modulo elastico dello smalto.

Questi si ricava dalle equazioni di equilibrio di una sezione di composito sollecitata a momento flettente, e dalla conservazione della curvatura. Tuttavia soffre di un limite consistente, che sta nella difficoltà pratica di realizzare in laboratorio pannelli rivestiti perfettamente simmetrici.

Si passa quindi alla lettura della seconda tavola di relazione, come mostrato in fig.2, ove nota la lunghezza " $l$ ", la larghezza " $b$ " del pannello, si legge il valore del rapporto " $b/l^3$ ". Si congiunge poi detto punto con quello che individua lo spessore totale " $t$ " del pannello, per leggere il valore della quantità " $bt^3/l^3$ ". In base al particolare schema di carico considerato, come mostrato in fig.4, si individua il valore della costante " $K$ ", e si congiunge questo con il valore prima letto della quantità " $bt^3/l^3$ ". Si determina pertanto

*Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

il valore della quantità “ $Kbt^3/l^3$ ”. In ultima istanza si passa alla terza delle tavole di relazione, illustrata in fig.3, ove dal valore determinato del modulo del composito e della quantità “ $Kbt^3/l^3$ ”, si determina il rapporto carico-freccia “ $W/D$ ” del pannello per il particolare caricamento considerato.

Si trattava tuttavia di uno strumento da un canto utile a qualificare il comportamento statico a flessione di componenti rivestiti in relazione alle proprietà geometriche di questi, ma limitato dalla formulazione stessa del problema fondata sulla simmetria geometrica del campione esaminato.

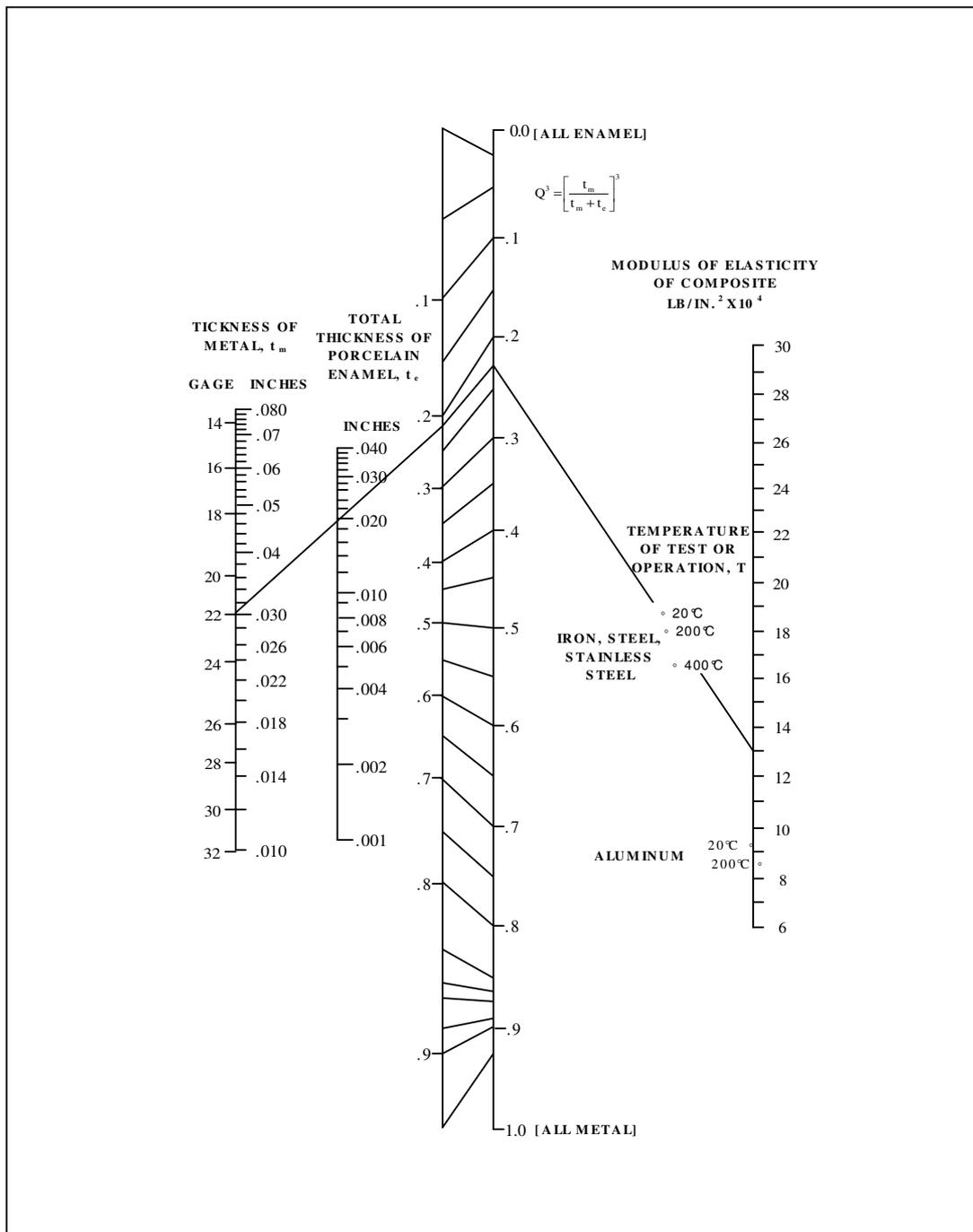


Fig.1: Nomogramma 1: Relazione tra lo spessore del substrato, lo spessore dello smalto, la temperatura, e il modulo di elasticità del composito porcellanato

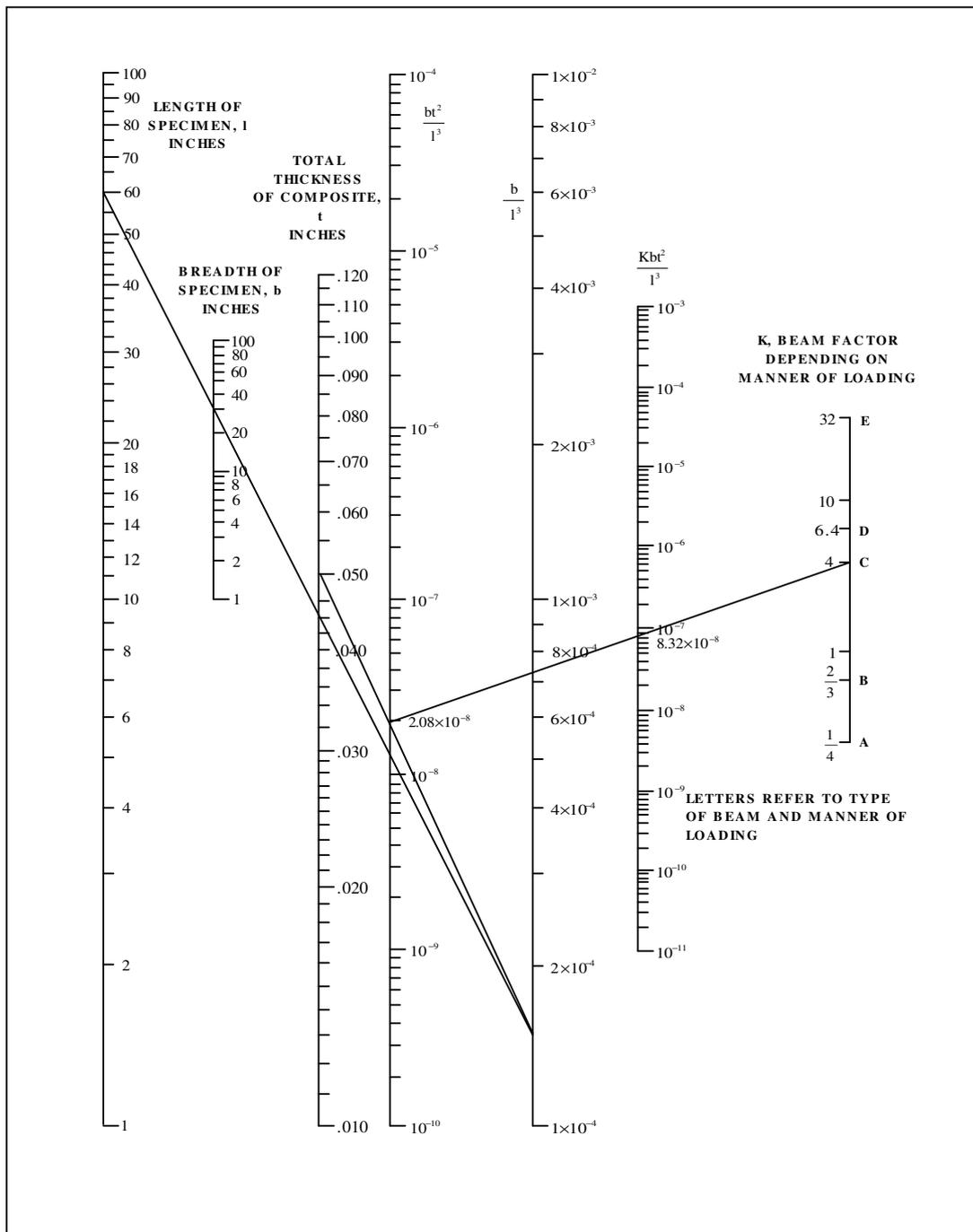


Fig.2: Nomogramma 2: Relazione tra le dimensioni del provino e i parametri della trave composita

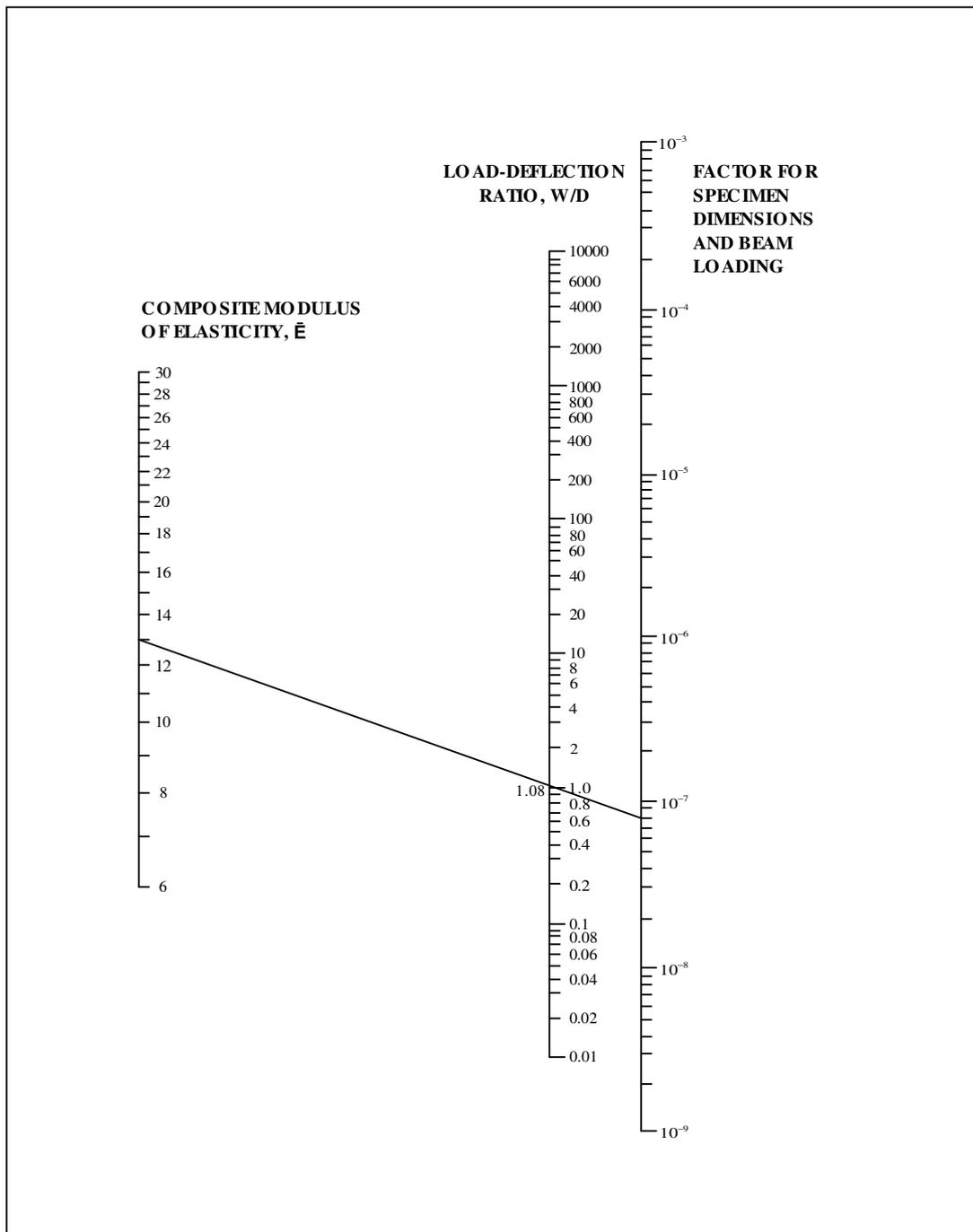


Fig.3: Nomogramma 3: Relazione tra il modulo di elasticità [psi], e le dimensioni del provino [inches], e il rapporto carico – deflessione [lb/inch]

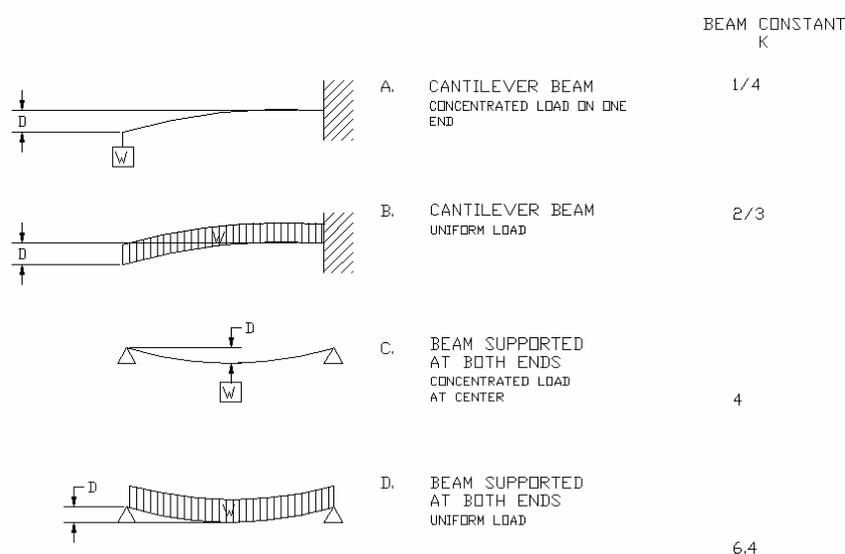


Fig. 4. Configurazione geometrica e di carico:  $\frac{W}{D} = K \frac{Ebt^3}{l^3}$

W= carico, D= deflessione massima, E= modulo di elasticità, t= spessore, b=larghezza, l=lunghezza

### 6.3 Attività sperimentale

In questa sede si è pervenuti alla caratterizzazione meccanica di un'ampia varietà di lamierini porcellanati. In particolare si è studiato il comportamento a flessione del composito porcellanato eseguendo test di flessione su 3 e 4 punti, in conformità allo standard ASTM 6272-02. Tutte le prove sperimentali sono state condotte effettuando il monitoraggio delle emissioni acustiche, al fine di caratterizzare il comportamento a frattura del rivestimento. Risulta infatti necessaria la conoscenza delle informazioni meccaniche sulla prima crisi del rivestimento, per individuare il campo di puro comportamento elastico-lineare del lamierino porcellanato. Dall'analisi di regressione lineare sviluppata in detto campo lineare, si estrapolano poi mediante procedure analitiche appositamente studiate, le caratteristiche funzionali seguenti:

- la rigidità a flessione del lamierino composito
- il modulo elastico del rivestimento porcellanato

## *Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

- la tensione di prima crisi del rivestimento porcellanato.

In ultima analisi si perviene ad una visione d'insieme del problema, mediante la costruzione di mappe di relazione tra proprietà di struttura e caratteristiche meccaniche del rivestimento. Da queste infatti si possono trarre informazioni utili sulla scelta del composito porcellanato più consono alle richieste dei clienti.

### 6.3.1 Materiali

La preparazione dei provini si è articolata nelle seguenti fasi di laboratorio:

- taglio della lamiera di acciaio decarburato ( $C = 0.004\%$ ) di spessore pari a 0.8mm, secondo due geometrie differenti: 250mm x 20mm e 250mm x 40mm
- pretrattamento dei lamierini in conformità alle specifiche richieste per ciascun tipo di smalto
- smaltatura dei lamierini: lo smalto a liquido è stato applicato a spruzzo manuale, quello a polvere mediante smaltatura a polvere elettrostatica, su un singolo lato oppure su entrambi i lati della lamiera
- consolidamento termico in forno a tubi radianti ad una temperatura di 860°C, per un tempo di 6 minuti e 30 secondi in base allo standard della Smaltiflex.

Tutti i provini sono stati realizzati mediante una singola applicazione di smalto ed un solo ciclo di cottura(1A/1C).

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare nella tab.2 si riportano dette tipologie, con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3)

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà specifiche	Pre-trattamento della lamiera
SM001 <sup>1</sup>	3	Grigio	Liquido	ETC	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM002	1	Bianco	Liquido	Normale – A <sup>2</sup>	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM003	2	Bianco	Liquido	Normale – A	
SM005	2	Blu	Liquido	AA <sup>2</sup> – special	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM006	2	Blu	Liquido	AA	
SM007	2	Bianco	Polvere	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM008	1	Bianco	Polvere	Normale – A	
SM009	2	Nero	Polvere	ETC	Leggera pulitura meccanica
SM010	1	Nero	Polvere	ETC	
SM011	3	Nero	Liquido	Normale-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura

Tab. 2: Denominazione e tipologie degli smalti considerati

<sup>1</sup>La denominazione SM000 segue la classificazione interna della SMALTIFLEX, nella tabella.

<sup>2</sup>Le lettere “A” indicano la classe di antiacidità.

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà Specifiche	Pre-trattamento lamiera
SM012	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM012 (NS: 0.15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM012 (NS: 0.30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1	Blu	Liquido	A-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel

Tab. 3: Denominazione e tipologie degli smalti considerati

<sup>1</sup>La denominazione SM000 segue la classificazione interna della SMALTIFLEX, nella tabella.

<sup>2</sup>Le lettere “A” indicano la classe di antiacidità.

<sup>3</sup>La sigla “NS” identifica una tipologia di smalto di composizione non standard.

Oltre alle tipologie di smalto porcellanato di composizione standard, come quelle riportate in elenco, l’indagine condotta ha interessato inoltre smalti non convenzionali, quali quelli presentati nella tabella n°3. Si tratta di smalti porcellanati, ove si è praticata a livello di frittura l’aggiunta di particelle nanometriche di allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in quantitativi % prestabiliti. In particolare il % in peso del presente componente ossido di granulometria nanometrica, è stato pensato a due livelli distinti: 0.15% e 0.30%. Più sono gli effetti indotti dovuti all’aggiunta dell’allumina, tra cui l’incremento di viscosità del fuso e della stabilità chimica e termica dello smalto. Ma in particolare la sua

dispersione a livello nanometrico interviene sul meccanismo di crescita dei “dendriti di aderenza”, accrescendone la numerosità e riducendone la loro larghezza. Questo irrobustisce il meccanismo di aderenza smalto-acciaio, che conferisce tenacità all’interstrato di aderenza.

Dopo la preparazione dei provini sono stati rilevati gli spessori dello smalto mediante micrometro Helmut-Fischer dotato di sonda induttiva. Nella fig.5 sono poste in evidenza le posizioni di rilievo degli spessori. Si precisa inoltre, che si è adottata una distanza media pari a 10mm tra dette posizioni di rilevamento.

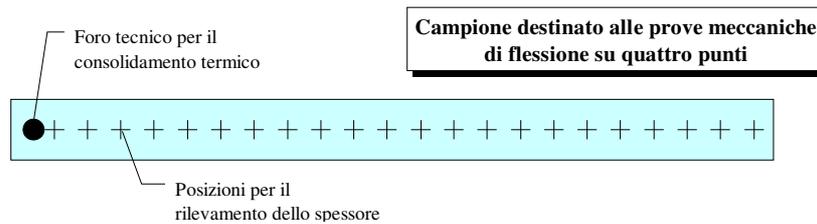


Fig.5. Dettaglio delle posizioni di rilievo dello spessore di smalto

Alcuni dei provini preparati opportunamente sono stati strumentati con estensimetri, specificatamente per le prove di flessione su 4 punti. Detti estensimetri sono stati applicati longitudinalmente su ambo i lati del rivestimento in corrispondenza del punto di mezzeria del provino composito, soggetto sotto carico a momento massimo uniforme. Si è adottata la configurazione a 1/4 di ponte, che ha consentito di acquisire la microdeformazione longitudinale media del rivestimento da lato a lato.

### 6.3.2 Apparat e metodi

Le prove meccaniche di flessione su tre e quattro punti sono state eseguite in accordo con i documenti normativi ASTM D 5934 – 02[15], ed ASTM D6272-02[18], in controllo di spostamento. Si forniscono a seguire due rappresentazioni schematiche dell’apparato di prova per il test di flessione su 4 punti e su tre punti, come illustrato in fig.6 e 7.

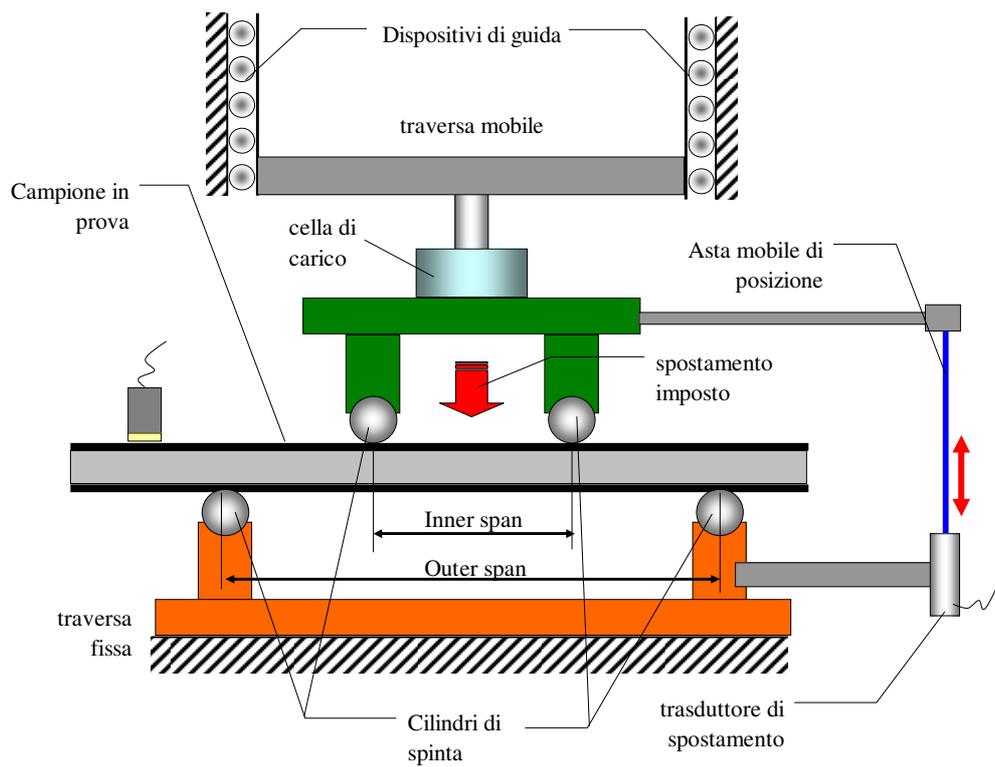


Fig.6.: Schema del dispositivo utilizzato per la prova di flessione su quattro punti

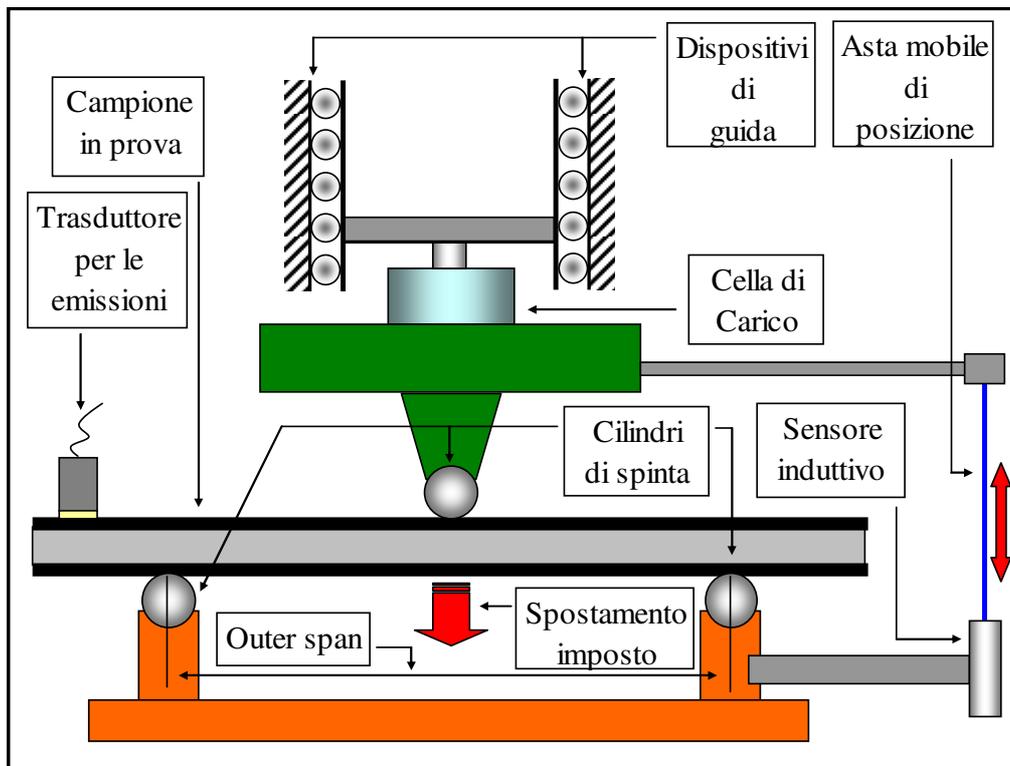


Fig.7.: Schema del dispositivo utilizzato per la prova di flessione su tre punti

L'apparecchiatura di prova è una struttura intelaiata, i cui elementi essenziali sono:

*Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

- traversa fissa: ad essa è solidale il dispositivo di spinta a cilindri; i cilindri di spinta hanno un interasse (“*outer span*”) di 65 mm;
- traversa mobile: ad essa è solidale il sistema costituito dalla cella di carico e dai contropressori cilindrici; la distanza tra i contropressori (“*inner span*”) è stata fissata pari a 25mm. Nel test su 4 punti la testina di carico utilizzata, si compone di due pezzi in alluminio collegati tra di loro mediante un perno che funge da cerniera. Si consente in questa modo una piccola libertà angolare al pezzo inferiore. Questo tipo di soluzione tecnica è conservativa della particolare condizione di carico simmetrica che si vuole imporre, in relazione ad eventuali errori di allineamento del sistema di applicazione del carico.

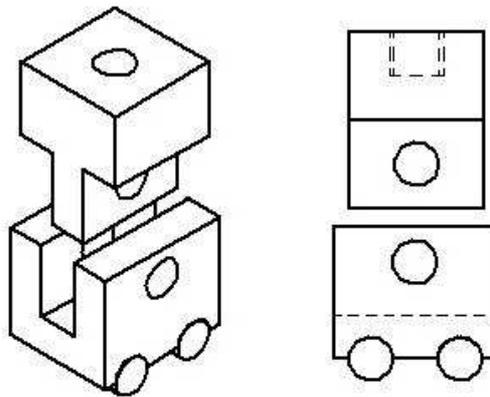


Fig.8.: Assonometria e sezione della testina di carico ottenuta dal disegno costruttivo .

Nel test su tre punti si utilizza una testina di carico a contropressore unico. Per ogni prova la traversa mobile si muove verso il basso e verso l'alto (moto inverso) mediante un motore elettrico azionato manualmente tramite un interruttore. Il moto rotatorio prodotto dal motore elettrico viene trasformato in moto traslatorio della traversa mediante il meccanismo rappresentato in fig.9A. Si può osservare che il motore tramite una cinghia trapezoidale trascina una catena a rulli, che si impegna su una ruota dentata solidale ad una lunga vite, adibita alla trasmissione del moto alla traversa mobile.



A

B



C



Fig.9: Apparecchiature per la movimentazione della traversa:

- (A) - Catena cinematica adibita al movimento della traversa : Motore elettrico, cinghia e catena di trasmissione
- (B) - Interruttore
- (C) - Regolatore di velocità

- trasduttore di spostamento: esso è costituito da un sensore induttivo e da un'asta mobile di posizione. La variazione della posizione dell'asta all'interno del sensore induttivo genera un segnale in tensione che viene relazionato allo spostamento della traversa.



A



B

Fig.10: Trasduttore di spostamento (B) ed apparecchiature complementari per la rilevazione dello spostamento (A)

- cella di carico: posta tra la traversa mobile e la testina di carico, è sollecitata in ogni momento dalla stessa forza che inflette il provino e, per lo stesso principio del trasduttore di spostamento, trasmette un segnale in tensione proporzionale al carico. Il segnale viene acquisito da una scheda software di acquisizione collegata al calcolatore, che registra in ogni istante di prova le coppie dei valori di carico e spostamento.



A



B

Fig.11: Cella di carico (B) ed apparecchiature complementari per la rilevazione del carico (A)

- trasduttore piezoelettrico: utilizzato per il monitoraggio delle emissioni acustiche rilasciate dal rivestimento durante il suo processo di danneggiamento strutturale. Esso consente di acquisire in parallelo ai dati di carico e spostamento, le emissioni acustiche (EA) rilasciate dal provino durante la prova.

- regolatore di velocità: le prove sono eseguite in controllo di spostamento, alla velocità della traversa pari a 0.03mm/s. Gioca quindi un ruolo rilevante il *regolatore di velocità* (fig.9C), che consente di cambiare la velocità della traversa variando i parametri di tensione e corrente, per spostarsi così lungo la curva caratteristica del motore elettrico. Questa opzione risulta particolarmente utile nella fase di pre-setting della prova.

Come già anticipato, per poter studiare in modo dettagliato il comportamento a frattura del composito, le prove sono state monitorate mediante appositi trasduttori per acquisire le emissioni acustiche (EA) rilasciate dal materiale durante il suo processo di deterioramento strutturale[1,6,7]. Il monitoraggio delle emissioni acustiche si basa sul fatto che tutti i sistemi sollecitati dall'esterno o a seguito di assestamenti interni, tendono a subire modificazioni che rilasciano energia. Questa energia in parte si converte in energia termica, e quindi in onde termiche, mentre una parte si converte in energia elastica che genera delle vibrazioni, come illustrato in fig.12.

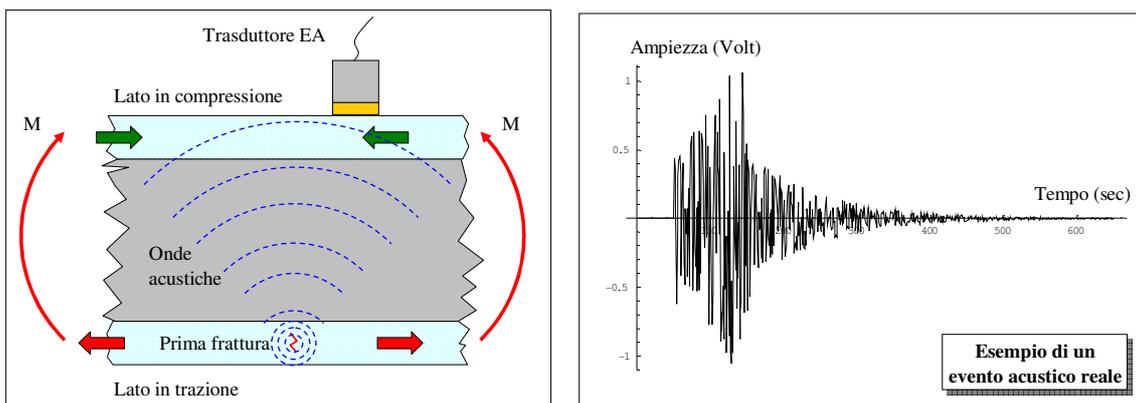


Fig.12 : Schema relativo alla generazione di una frattura ed alla propagazione dell'onda acustica.

Figura12 bis: Esempio di evento acustico

Entrambe le tipologie di onde rispetto alla posizione in cui sono state generate si propagano fin sulla superficie, e di lì possono essere captate mediante la termografia per le onde termiche, oppure mediante la tecnica delle emissioni acustiche per le onde elastiche.

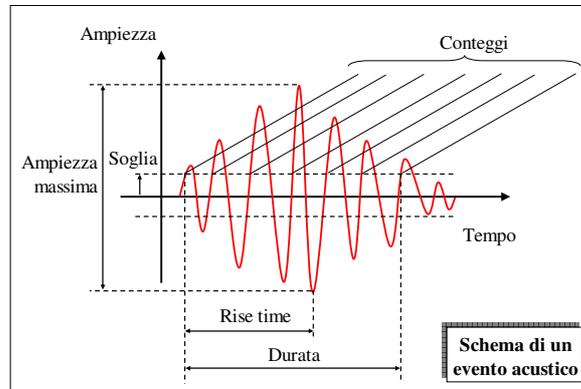


Fig.13: Parametri di un evento acustico

In particolare, per la ricezione delle onde acustiche che sono state rilasciate dal materiale vengono impiegati trasduttori piezoelettrici molto sensibili (sono in grado di rilevare spostamenti sub-micrometrici e con una frequenza di oscillazione fino a 1000 kHz), che vengono alloggiati sulla superficie del corpo in esame, come si vede in fig.12. Le caratteristiche delle onde acustiche acquisite sono in generale significative per poter stabilire sia l'entità del danno che la tipologia. I segnali acustici una volta acquisiti possono essere trattati sia mediante la teoria dell'analisi spettrale, sia mediante l'analisi parametrica. In questa sede è stata utilizzata l'analisi parametrica che consiste nel caratterizzare ogni evento acustico, mediante alcuni parametri ritenuti significativi per descrivere i fenomeni fisici in esame. I parametri qui considerati sono (fig.13):

- ampiezza massima (dB);
- durata dell'evento ( $\mu\text{sec}$ );
- numero dei conteggi per evento;
- energia associata all'evento acustico;

dove l'energia associata a ciascun evento viene determinata mediante l'integrazione del segnale sul dominio di esistenza dell'evento stesso (durata dell'evento). La tecnica delle emissioni acustiche è stata impiegata con successo per anni nell'ambito dello studio del comportamento dei materiali massivi e dei componenti con essi realizzati (studi della meccanica della frattura di acciai), e più recentemente il suo utilizzo è stato esteso anche nell'ambito della caratterizzazione dei laminati compositi, poi è stata applicata anche per studiare il comportamento dei rivestimenti.

Nella presente attività di laboratorio per il monitoraggio delle emissioni acustiche è stata utilizzata l'attrezzatura PAC con software DISP applicando sulle superfici rivestite un trasduttore piezoelettrico di tipo R15. La soglia di filtro è stata impostata sull'ampiezza con valore pari a 40dB, escludendo in tal modo gli eventi con valori di ampiezza massima inferiore a 40dB. Anche la preamplificazione del segnale è stata impostata a 40dB.

### 6.3.3 Determinazione del modulo elastico del rivestimento porcellanato

#### 6.3.3.1 Analisi parametrica delle emissioni acustiche

Il monitoraggio delle emissioni acustiche si è rilevato essenziale per individuare il primo danneggiamento significativo del rivestimento ("First Crack Failure", "FCF"), e di conseguenza per poter definire il campo di spostamento o di deformazione all'interno del quale il composito substrato-rivestimento non viene danneggiato ("Free Failure Zone", "FFZ"). Si può inoltre osservare che, data la fragilità del rivestimento, all'interno della "FFZ" si può assumere che il composito porcellanato abbia comportamento lineare, e quindi si possa determinare il modulo elastico del rivestimento all'interno di tale intervallo di spostamento e di deformazione. L'analisi delle informazioni acustiche è stata condotta adottando un approccio parametrico, e quindi considerando il numero di conteggi e l'energia associati ad ogni evento acustico come parametri significativi per caratterizzare il comportamento del materiale.

Si considera un esempio di diagramma "Carico [kN]- Spostamento [mm]", mostrato in fig.14, ove oltre alla risposta strutturale del lamierino porcellanato si riportano gli andamenti dei conteggi cumulati (A), e dell'energia associata a ciascun evento acustico (B) in funzione dello spostamento.

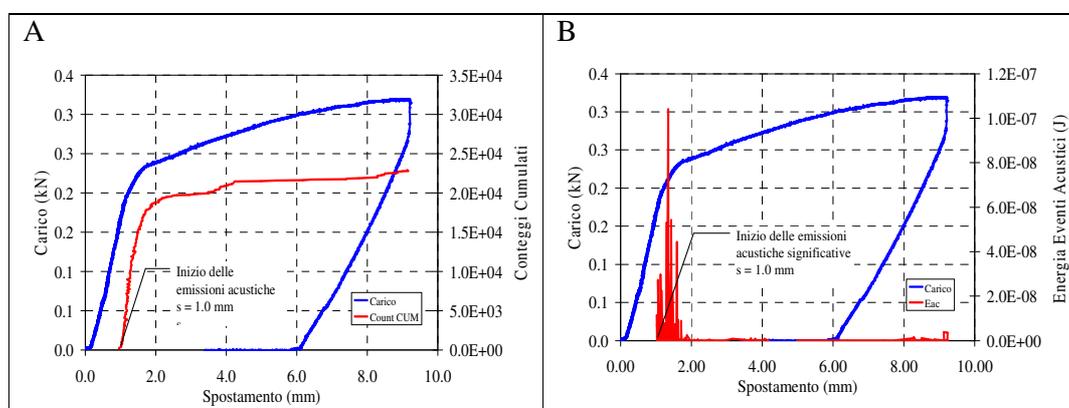


Fig.14: prova di flessione - andamento del carico, dei conteggi cumulati (A) e dell'energia associata a ciascun evento acustico (B) in funzione dello spostamento

Come si osserva da entrambi i diagrammi, esiste un periodo delle prova durante il quale la deformazione imposta al composito non risulta provocare significative rotture nel rivestimento. Il campo di spostamento entro il quale non si hanno emissioni acustiche significative (nel caso in Fig.14, tale campo è limitato superiormente dal valore  $s = 1.0$  mm) è la “Free Failure Zone” (“FFZ”). Ciò è immediatamente deducibile dai grafici di fig.14.(A e B). Infatti l’insorgere delle emissioni acustiche determina una quasi immediata variazione nel trend caratteristico della curva carico-spostamento: dalla fig.14 risulta infatti evidente che dopo la “FFZ” la pendenza della curva carico-spostamento inizia a decrescere. Infatti l’insorgere delle prime fratture significative del rivestimento, che vengono rilevate mediante le EA, determinano la riduzione della sezione resistente del composito e questo si riflette nella riduzione della pendenza della curva carico-spostamento.

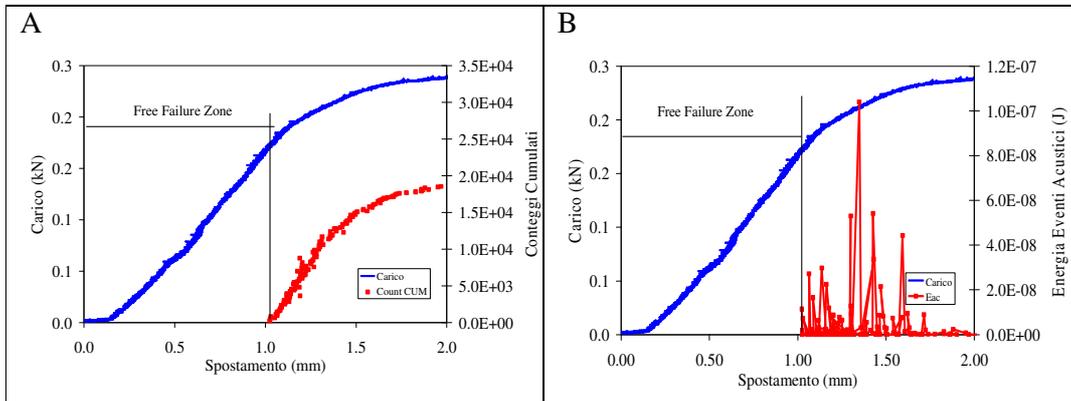


Figura 14 bis: Prova di flessione - Particolari delle curve conteggi cumulati (A) ed energia acustica (B) con particolare evidenza alla Free Failure Zone (FFZ)

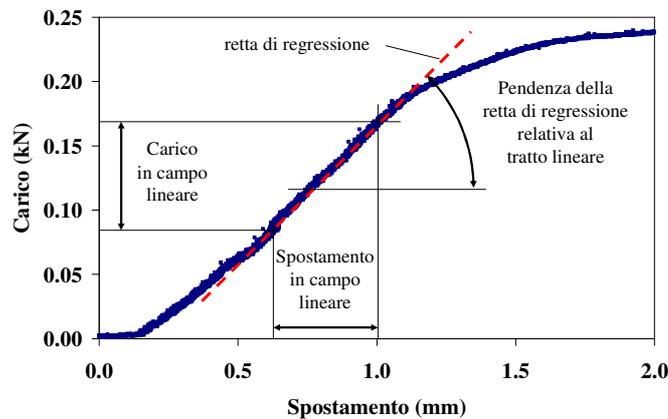


Fig.15: Campo di puro comportamento lineare del composito: retta di regressione lineare

## *Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

Una volta che è stato determinato l'intervallo entro cui il comportamento del composito è lineare, mediante l'analisi di regressione lineare viene calcolato il coefficiente di proporzionalità tra carico e spostamento, ovvero la rigidità in entrambe le configurazioni di carico, e di lì si risale al modulo elastico del rivestimento.

### 6.3.3.2 Calcolo del modulo elastico del rivestimento

In questa sede si è pervenuti alla stima del modulo elastico del rivestimento porcellanato adottando due procedure analitiche distinte, di cui la prima appositamente elaborata in questa sede, la seconda ripresa dalla letteratura. Il primo tra i due metodi è decisamente il più robusto, in quanto nel secondo approccio detto "relativo", vige un limite stringente. Si confrontano infatti le prestazioni meccaniche della lamiera decarburata con quelle della lamiera composita, sostituendo in maniera fittizia alla sezione non omogenea di composito, una di pari geometria costituita di un materiale che possiede le proprietà elastiche del composito porcellanato investigato. Contrariamente il primo tra i due metodi, detto "assoluto", si basa univocamente sulla risposta strutturale del composito, riferendosi alla rigidità a flessione di questi, e non alla caratteristica elastica dello stesso.

#### 6.3.3.2.1 Calcolo del modulo elastico del rivestimento: metodo "assoluto"

Dall'analisi parametrica delle emissioni acustiche si è determinato l'intervallo entro cui la risposta strutturale del composito porcellanato investigato risulta elastico-lineare. Come illustrato in fig.15 nel tratto lineare appartenente alla "Free Failure Zone" del composito, viene determinata la retta di regressione la cui pendenza permette di risalire al modulo elastico del rivestimento.

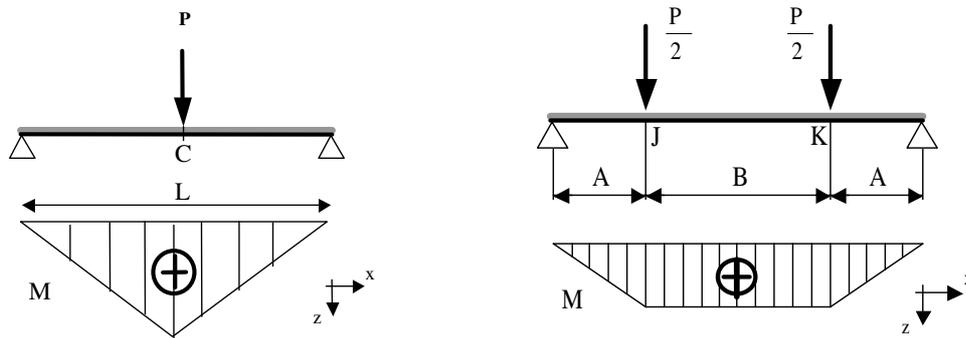


Fig. 16: Configurazione di carico: 3 Punti (lato dx); 4 Punti (lato sx)

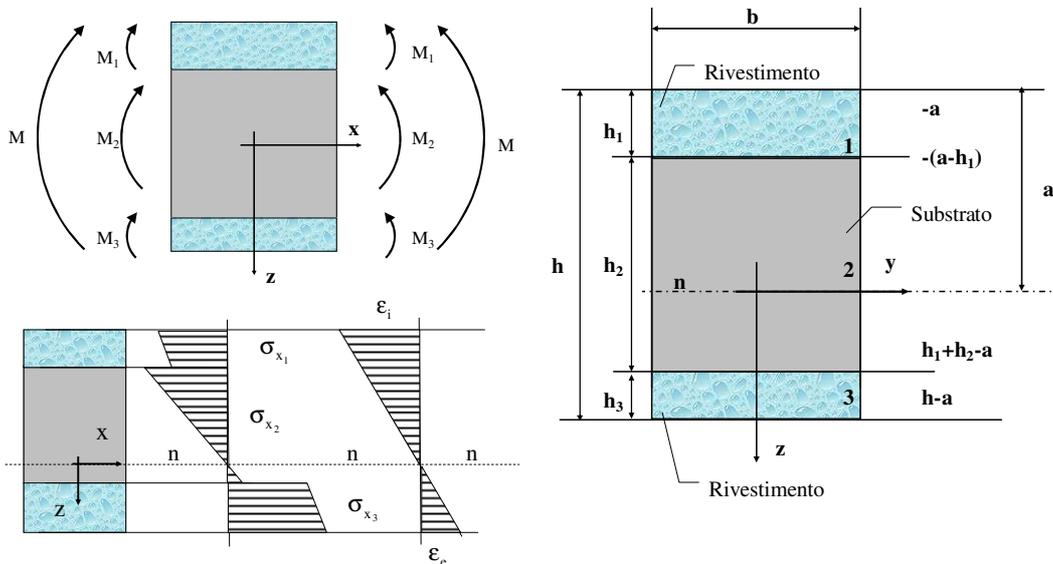


Fig. 17: Diagramma delle tensioni e delle deformazioni (lato dx), Posizione asse neutro (lato sx)

Il calcolo del modulo elastico viene effettuato considerando gli schemi in fig.17. Le relazioni che vengono implementate per determinare il modulo elastico del rivestimento sono ottenute dalla teoria della resistenza dei materiali e si basano sull'equilibrio alla traslazione (Equazione 3) ed alla rotazione (Equazione 4) di un generico elemento di trave composita (fig.17).

$$\int_{A_1} \sigma_{x_1} dA + \int_{A_2} \sigma_{x_2} dA + \int_{A_3} \sigma_{x_3} dA = 0 \quad (3)$$

$$\int_{A_1} \sigma_{x_1} z dA + \int_{A_2} \sigma_{x_2} z dA + \int_{A_3} \sigma_{x_3} z dA = M \quad (4)$$

dove l'equazione di equilibrio alla rotazione viene riferita all'asse neutro della sezione di composito (indicato in fig.17 con la lettera "n" e la cui posizione è misurata dalla quantità incognita "a"). Dalla prima equazione di equilibrio si può calcolare la posizione dell'asse neutro "a". Il calcolo può essere eseguito considerando al posto del campo di tensione il campo di deformazione. Questo cambio di variabile è dovuto al fatto che nel caso di flessione uniforme, la curvatura è del pari costante, e quindi la deformazione varia linearmente nella sezione. In fig.17. sono posti in evidenza gli andamenti del campo di tensione e di deformazione lungo la sezione del concio di trave composita. Da queste considerazioni e tenendo conto della proporzionalità tra tensione e deformazione, è possibile riscrivere la prima relazione (3) nel seguente modo:

$$E_1 \int_{-a}^{-(a-h_1)} z \, dz + E_2 \int_{-(a-h_1)}^{h_1+h_2-a} z \, dz + E_3 \int_{h_1+h_2-a}^{h-a} z \, dz = 0 \quad (3.1)$$

Si noti che tutte le quote sono riferite all'asse neutro, che è l'asse per il quale sia le tensioni che le deformazioni si annullano. Dall'elaborazione dei calcoli si determina analiticamente la posizione effettiva "a" dell'asse neutro:

$$a = \frac{1}{2(E_1 h_1 + E_2 h_2 + E_3 h_3)} [E_1 h_1^2 + E_2 h_2 (2h_1 + h_2) + E_3 h_3 (2h_1 + 2h_2 + h_3)] \quad (4)$$

Dalla seconda condizione di equilibrio (4), ovvero dall'equilibrio alla rotazione si ottiene la seguente relazione:

$$cbE_1 \int_{-a}^{-(a-h_1)} z^2 \, dz + cbE_2 \int_{-(a-h_1)}^{h_1+h_2-a} z^2 \, dz + cbE_3 \int_{h_1+h_2-a}^{h-a} z^2 \, dz = M = cEJ \quad (4.1)$$

$$E_1 \int_{-a}^{-(a-h_1)} z^2 \, dz + E_2 \int_{-(a-h_1)}^{h_1+h_2-a} z^2 \, dz + E_3 \int_{h_1+h_2-a}^{h-a} z^2 \, dz = M = \frac{EJ}{b} \quad (4.2)$$

con "b" larghezza della sezione, "c" curvatura della fibra neutra, "E<sub>1</sub> = E<sub>3</sub> = E<sub>s</sub>" modulo elastico del rivestimento porcellanato, "E<sub>2</sub> = E<sub>m</sub>" modulo elastico dell'anima metallica, ed "EJ" rigidezza a flessione del composito. Sostituendo ad "a" l'espressione determinata in precedenza si ottiene una relazione che lega le principali caratteristiche geometriche, e quelle di rigidezza di ciascun elemento costituente il composito porcellanato.

Compiuta l'analisi di regressione lineare nel campo della risposta strutturale del composito appartenente alla "Free Failure Zone" di questo, si determina il coefficiente di proporzionalità tra carico e spostamento. Pertanto in base al particolare caricamento effettuato (fig.16), è possibile calcolare la rigidezza a flessione "EJ" di detto composito,

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

dalla relazione analitica che fornisce l'abbassamento del punto di applicazione del carico:

3 Punti 
$$\eta_c = \eta = \frac{PL^3}{48(EJ)}; EJ = \left(\frac{P}{\eta}\right)\left(\frac{L^3}{48}\right) \quad (5)$$

4 Punti 
$$\eta_J = \eta_K = \eta = \frac{PA^2 * (2A + 3B)}{12(EJ)}; EJ = \left(\frac{P}{\eta}\right)\left(\frac{A^2(2A + 3B)}{12}\right) \quad (6)$$

ove si indica con “P” il carico, “A”, “B”, “L” i parametri geometrici del particolare schema di carico considerato (fig.16), “P/η” la pendenza della retta di regressione.

Nota quindi la rigidità EJ del composito si può determinare il modulo elastico dello smalto, risolvendo l'equazione (4.2) rispetto ad “E<sub>s</sub>”. Invero, l'equazione risolvente per il modulo elastico dello smalto è del secondo grado con alcune restrizioni sui valori ammissibili di EJ, ed in fig.18. viene fornito un esempio del suo andamento.

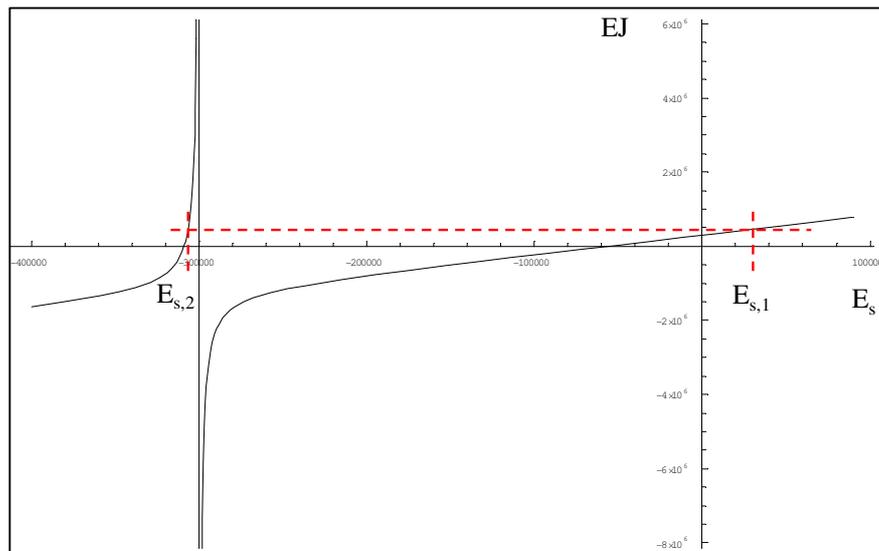


Fig.18: Esempio di andamento di EJ in funzione di E<sub>s</sub>

Come si osserva dalla fig.18, l'andamento di EJ in funzione di E<sub>s</sub> oltre a presentare un singolarità fisicamente non significativa (si trova nella regione ove E<sub>s</sub> assume valori negativi) non è una relazione biiettiva, e quindi per ogni valore di EJ esistono due valori di E<sub>s</sub>. Tuttavia si dimostra che uno dei due valori di E<sub>s</sub> è sempre negativo e quindi il valore fisicamente significativo che si può determinare è sempre e soltanto uno, quello positivo.

Strumenti analitici analoghi si utilizzano quando ci si riferisce al campo di deformazione anziché a quello di spostamento, come nel caso di lamierini porcellanati

strumentati con estensimetri. Considerata la distribuzione lineare delle deformazioni si ricava la posizione effettiva dell'asse neutro "a" attraverso la similitudine geometrica dei triangoli di deformazione:

$$a = \frac{h\varepsilon_e}{\varepsilon_i + \varepsilon_e} \quad (4.1)$$

con "ε<sub>e</sub>" ed "ε<sub>i</sub>" microdeformazioni dei lati di rivestimento rispettivamente in trazione e in compressione.

Si compie poi l'artificio matematico di moltiplicare ambo i membri della (4.1) per la quantità "η" abbassamento verticale della traversa.

Pertanto è possibile riscrivere la (4.1) nella forma seguente:

$$a = \frac{h \frac{\varepsilon_e}{\eta}}{\frac{\varepsilon_i}{\eta} + \frac{\varepsilon_e}{\eta}} \quad (4.2)$$

Determinato il livello di spostamento di prima crisi "η<sub>fcf</sub>" del rivestimento dall'analisi parametrica delle emissioni acustiche, si individua nei piani "ε<sub>e</sub> - η" ed "ε<sub>i</sub> - η" il campo di puro comportamento lineare del composito ("Free Failure Zone"). Dall'analisi di regressione lineare condotta in detto campo, come mostrato in fig.19, vengono quindi determinate le pendenze incognite "ε<sub>e</sub>/η" ed "ε<sub>i</sub>/η", che consentono di risalire al calcolo della posizione effettiva "a" dell'asse neutro. Determinata quest'ultima, si perviene alla stima del modulo elastico del rivestimento "E<sub>s</sub>" utilizzando la (4).

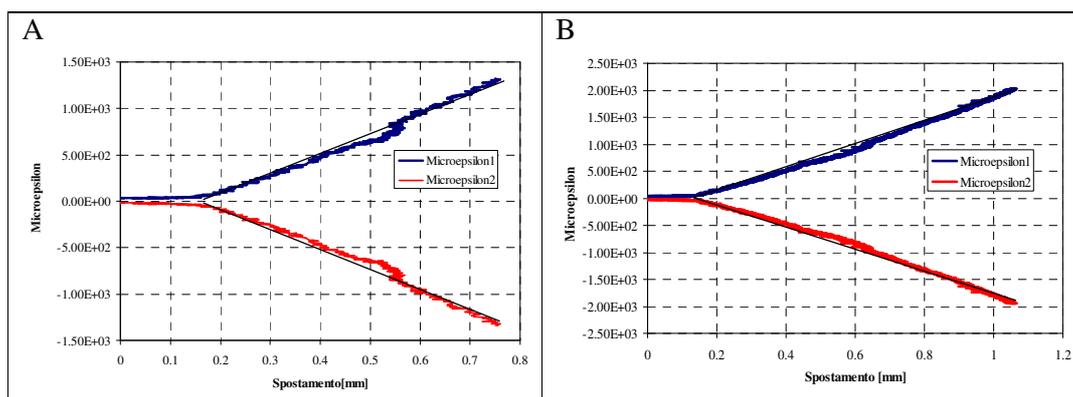


Fig.19: Curve "Microdeformazione longitudinale – Spostamento [mm]" per i provini "proA2A\_est\_AI" (A) e "proL2A2\_20" (B) appartenenti rispettivamente alle tipologie

SM001 e SM005.

### 6.3.3.2.2 Calcolo del modulo elastico del rivestimento: metodo “relativo”

In questa sede si propone il metodo relativo pensato da G.Bao et al[16], per determinare il modulo elastico di rivestimenti fragili. Il carattere “relativo” del metodo discende dal fatto che si confrontano le prestazioni meccaniche della lamiera decarburata con quelle della lamiera composita. In detta formulazione tuttavia si compie un vero e proprio passaggio per astrazione. Infatti si sostituisce in maniera fittizia alla sezione non omogenea di composito una sezione di pari geometria, costituita di un materiale che possiede le proprietà elastiche del composito porcellanato investigato. Questo rende concretamente il metodo proposto poco robusto ed approssimativo, come viene poi ripetuto in seguito.

A seguire si propone la formulazione del problema pensato per due geometrie differenti di campione porcellanato: lamierino porcellanato rivestito su un lato di sezione “ $B \times (H+h_1)$ ”, lamierino porcellanato rivestito su ambo i lati di sezione “ $B \times (H+h_1+h_2)$ ”, con  $B$  [mm] larghezza della sezione,  $H$  [mm] altezza del substrato,  $h_1, h_2$  [mm] spessore del rivestimento (fig.20.). Si precisa inoltre che tutta la formulazione fa riferimento esclusivo allo schema di carico su tre punti, come indicato in fig.16bis.

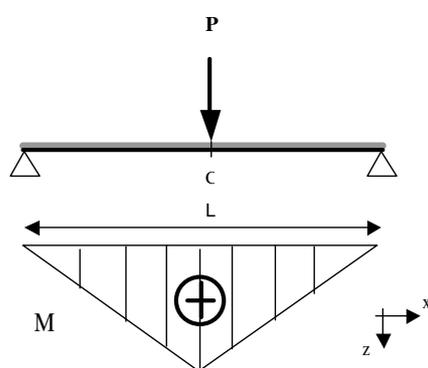
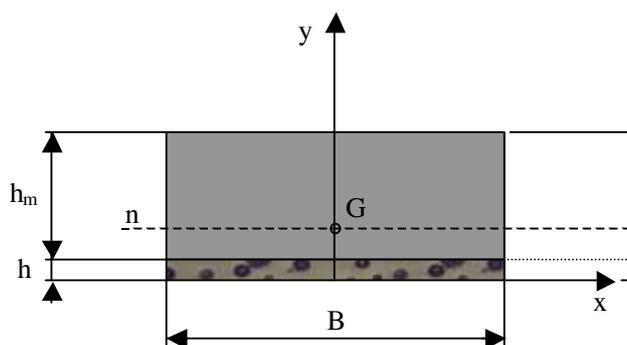


Fig. 16bis: Configurazione di carico su 3 punti



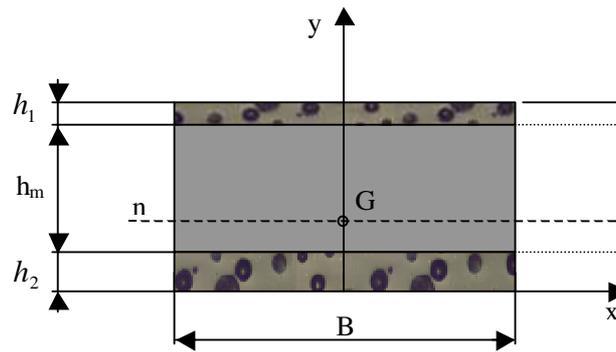


Fig.20: Sezione composita monostrato (A, in alto), Sezione composita bistrato (B, in basso)

Stimata la pendenza della retta di regressione, nella regione di puro comportamento lineare del composito, si perviene al calcolo del modulo elastico del composito, secondo la relazione (7):

$$E_c = \frac{L^3}{4 \cdot B \cdot H^3} \cdot \frac{P}{\eta} \quad (7)$$

ove “ $P/\eta$ ” è la pendenza della retta di regressione lineare, B la larghezza [mm], H l’altezza [mm] della sezione del provino, L [mm] la distanza tra gli appoggi,  $E_c$  il modulo elastico del composito [MPa]. E’ in questa stima il carattere esemplificativo della procedura, in quanto si è pensata la sezione di composito come costituita del materiale composito di caratteristica elastica “ $E_c$ ”, perdendo di fatto la sua natura non omogenea.

Al contrario pienamente rigoroso è lo sviluppo successivo della formulazione, che applica il metodo della sezione trasformata per trattare la sezione di composito porcellanato.

Si introduce il parametro “ $\alpha$ ”, che definisce il rapporto tra il modulo elastico del rivestimento, e il modulo elastico del substrato:

$$\alpha = \frac{E_s}{E_m} \quad (8)$$

ove “ $E_s$ ” [MPa] è il modulo elastico del rivestimento, “ $E_m$ ” [MPa] il modulo elastico del substrato.

Si considera quindi la sezione trasformata della sezione composita assegnata, scegliendo di omogeneizzare quest’ultima rispetto al substrato.

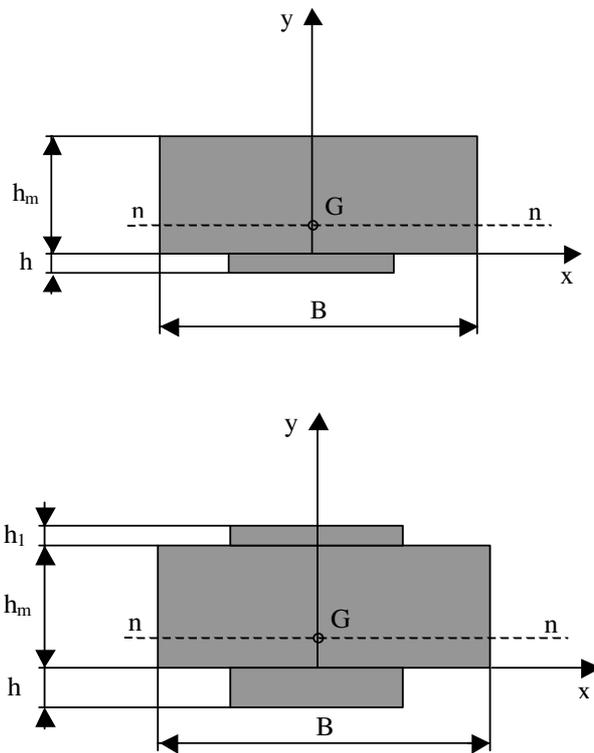


Fig.21: Sezione trasformata monostrato (A, in alto), Sezione trasformata bistrato (B, in basso)

Considerata la configurazione di carico su tre punti di fig.16bis, si esprime analiticamente la freccia del punto di mezzeria di un lamierino decarburato di sezione “B x h<sub>m</sub>”, e quella di un lamierino rivestito di sezione “B x (h<sub>m</sub>+h)” se monorivestito, e di sezione “B x (h<sub>m</sub>+h<sub>1</sub>+h<sub>2</sub>)” se rivestito su due lati.

Sia “f<sub>0</sub>” [mm] la freccia del punto di mezzeria del lamierino decarburato di geometria assegnata, così espressa analiticamente:

$$f_0 = \frac{P \cdot L^3}{48 \cdot E_s \cdot I_0} \quad (9)$$

ove con “P” si indica il carico [kN], “E<sub>s</sub>” [MPa] il modulo elastico del substrato, L [mm] la distanza tra gli appoggi, “I<sub>0</sub>”[mm<sup>4</sup>] momento d’inerzia del lamierino decarburato non rivestito di sezione “B x h<sub>m</sub>”.

Sia “f” [mm] la freccia del punto di mezzeria del lamierino composito di geometria assegnata (fig.16bis):

$$f = \frac{P \cdot L^3}{48 \cdot E_s \cdot I} \quad (10)$$

ove con “ $I$ ” [ $\text{mm}^4$ ] si indica il momento d’inerzia della sezione trasformata rispetto al suo asse neutro.

Si calcola poi la sezione trasformata di ciascuna delle due differenti geometrie considerate, determinando il baricentro, e il momento d’inerzia rispetto all’asse neutro della sezione considerata.

Sia “ $A_{id}$ ” [ $\text{mm}^2$ ] l’area della sezione trasformata, che per le due geometrie assegnate si esprime come segue:

$$A_{id} = A_s + \alpha \cdot A_r \quad (11)$$

ove “ $A_r = Bh$ ” se si è applicato un solo strato di rivestimento, e “ $A_r = B(h_m + h_1 + h_2)$ ” se si sono applicati due strati di rivestimenti.

Sia “ $y_c$ ” [ $\text{mm}$ ] l’ordinata del baricentro della sezione trasformata, calcolata per le due geometrie assegnate:

Rivestimento su 1 lato

$$y_c = \frac{h_m \cdot (h_m + 2h) + \alpha \cdot h^2}{2(h_m + \alpha \cdot h)} \quad (12)$$

Rivestimento su 2 lati

$$y_c = \frac{h_m C + \alpha \cdot D}{2(h_m + \alpha \cdot A)} \quad (12.1)$$

avendo effettuato nella (12.1) le posizioni seguenti: “ $A = h_1+h_2$ ”, “ $C = h_m+2h_2$ ”, “ $D = 2h_m h_1 + A^2$ ”.

Sia “ $I$ ” [ $\text{mm}^4$ ] il momento d’inerzia della sezione trasformata, calcolato per le due geometrie studiate rispetto alla posizione effettiva dell’asse neutro della sezione considerata:

$$I = I_s + \alpha \cdot I_r \quad (13)$$

ove con “ $I_r$ ” si indica il momento d’inerzia del solo strato di rivestimento per la geometria in fig. 20 A, rispetto l’asse neutro della sezione considerata, “ $I_r = I_{R1} + I_{R2}$ ” il momento d’inerzia di ciascuno dei due strati applicati di rivestimento rispetto l’asse neutro della sezione considerata (fig.20B).

Pertanto si forniscono le espressioni analitiche complete:

- 1 lato:

$$I = \frac{Bh_m^3}{12} + \alpha \cdot \frac{Bh^3}{12} + Bh_m \cdot \left[ \frac{\alpha \cdot h \cdot (h + h_m)}{2(h_m + \alpha \cdot h)} \right]^2 + \alpha \cdot Bh \cdot \left[ \frac{h_m \cdot (h + h_m)}{2(h_m + \alpha \cdot h)} \right]^2 \quad (13.1)$$

- 2 lati:

$$I = \frac{1}{12}B[h_m^3 + \alpha(h_1^3 + h_2^3)] + \frac{h_m \cdot \alpha^2 (AC - D)^2}{4(h_m + \alpha \cdot A)^2} B + h_2 \cdot \alpha \frac{\alpha^2 \cdot G^2 + 2\alpha \cdot G \cdot M + M^2}{4(h_m + \alpha \cdot A)^2} B + h_1 \cdot \alpha \frac{\alpha^2 \cdot P^2 + 2\alpha \cdot P \cdot Q + Q^2}{4(h_m + \alpha \cdot A)^2} B \quad (13.2)$$

avendo effettuato nella seconda le posizioni seguenti:

$$G = h_2 A - D \quad (13.2.1)$$

$$M = h_m h_2 - h_m C \quad (13.2.2)$$

$$N = h_1 + 2h_2 + 2h_m \quad (13.2.3)$$

$$P = N h_m - h_m C \quad (13.2.4)$$

Dal confronto tra la (9) e la (10) si ottiene la seguente identità:

$$f_0 I_0 = \frac{PL^3}{48E_s} = fI \quad (14)$$

Sia “f” la freccia del punto di mezzeria del lamierino rivestito nella configurazione di carico su tre punti, considerando la sezione composta di modulo elastico pari a “E<sub>c</sub>”:

$$\text{Rivestimento su 1 lato} \quad f = f_1 = \frac{PL^3}{4E_c B \cdot (h_m + h)^3} \quad (15.1)$$

$$\text{Rivestimento su 2 lati} \quad f_1 = \frac{PL^3}{4E_c B \cdot (h_m + h_1 + h_2)^3} \quad (15.2)$$

Sia “F” il rapporto di inflessione così definito:

$$F = \frac{f_0}{f_1} \quad (16)$$

che si scrive per le due geometrie considerate secondo le espressioni seguenti:

$$\text{Rivestimento su 1 lato} \quad F = \left( \frac{h_m + h}{h_m} \right)^3 \cdot \frac{E_c}{E_s} \quad (16.1)$$

$$\text{Rivestimento su 2 lati} \quad F = \left( \frac{h_m + h_1 + h_2}{h_m} \right)^3 \cdot \frac{E_c}{E_s} \quad (16.2)$$

Considerata la sezione composta con rivestimento su un solo lato (fig.20A), si introduce il parametro “R” così definito:

$$R = \frac{h}{h_m} \quad (17)$$

Si riscrive la (16.1) tenendo conto della (16):

$$F = (1 + R)^3 \cdot \frac{E_c}{E_s} \quad (16.1.1)$$

E' possibile stimare il parametro "F", calcolato il modulo elastico del composito dalla (7), dopo aver determinato la pendenza " $\frac{P}{\eta}$ " della curva carico spostamento nella "Free Failure Zone" della struttura composita.

Si esprime poi il rapporto di inflessione "F" tenendo conto della (14):

$$F = \frac{f_0}{f} = \frac{I}{I_0} \quad (16.1.2)$$

Si scrive la (16.1.2) tenendo conto della (13.1):

$$F = 1 + \alpha R^3 + 3\alpha R \cdot \frac{(1 + R)^2}{(1 + \alpha R)} \quad (16.1.3)$$

Si ottiene dalla (16.1.3) il parametro " $\alpha$ " che noto il modulo elastico del substrato fornisce quello del rivestimento.

Considerata la sezione composita con rivestimento applicato su due lati, è possibile stimare il parametro "F", calcolato il modulo elastico del composito dalla (7), dopo aver determinato la pendenza " $\frac{P}{\eta}$ " della curva carico spostamento nella "Free Failure Zone" della struttura composita. Esprimendo poi il rapporto di inflessione "F" attraverso la (16.1.2), tenendo conto della (13.2), si perviene alla seguente equazione risolvente, con incognita il parametro " $\alpha$ ":

$$a\alpha^3 + b\alpha^2 + c\alpha + d = 0 \quad (16.2.1)$$

ove valgono le posizioni seguenti:

$$a = \frac{Y}{3} + P^2 \cdot h_1 + G^2 \cdot h_2 \quad (16.2.2)$$

$$b = \frac{W}{3} + h_m \cdot (AC - D)^2 + 2G \cdot M \cdot h_2 + 2h_1 \cdot P \cdot Q \quad (16.2.3)$$

$$c = h_1 \cdot Q^2 + h_2 \cdot M^2 + \frac{Z}{3} \quad (16.2.4)$$

$$d = \frac{h_m^2 \cdot R}{3} \quad (16.2.5)$$

Con R, S, Y, W, Z definiti dalle seguenti relazioni:

$$R = h_m^3 - F \cdot h_m^3 \quad (16.2.6)$$

$$S = h_2^3 + h_1^3 \quad (16.2.7)$$

$$N = h_1 + 2h_2 + 2h_m \quad (16.2.8)$$

$$Y = A^2 \cdot S \quad (16.2.9)$$

$$W = 2A \cdot S \cdot h_m + A^2 \cdot R \quad (16.2.10)$$

$$Z = 2A \cdot R \cdot h_m + S \cdot h_m^2 \quad (16.2.11)$$

#### 6.3.4 Comportamento a frattura del rivestimento

Un primo studio concernente il comportamento a frattura dei rivestimenti porcellanati è stato condotto considerando lo spostamento in corrispondenza del quale si verifica il primo evento acustico significativo. Partendo da tale valore di spostamento critico per il campione rivestito, indicato come “ $\eta_{fcf}$ ” [mm], viene introdotto il “First Crack Failure” del rivestimento, definito come segue:

$$FCF = \frac{\eta_{fcf}}{\delta_s} \quad (18)$$

ove con “ $\delta_s$ ” [ $\mu\text{m}$ ] si indica lo spessore del rivestimento. Da un punto di vista operativo “ $\delta_s$ ” è da considerarsi uguale allo spessore del lato teso nel caso di un provino soggetto a flessione.

Il “First Crack Failure” del rivestimento è un parametro adimensionale del rivestimento, che è indipendente dalla geometria del provino e consente di pervenire ad una stima preliminare del grado di fragilità del rivestimento.

Inoltre al fine di completare il quadro sulle informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento, sono stati determinati per ogni campione testato, la curvatura critica assieme alla tensione e deformazione di prima crisi del rivestimento porcellanato. In particolare nella regione di momento uniforme, si calcola la curvatura critica “c” [ $\text{mm}^{-1}$ ] del campione rivestito, noti i parametri di spostamento e di carico “ $P_{fcf}$ ” corrispondenti alla prima crisi del rivestimento:

$$4 \text{ Punti} \quad c = \frac{1}{r} = \frac{M_{fcf}}{EJ} = \frac{P_{fcf} A}{2EJ} \quad (19)$$

con L [mm] ed A [mm] parametri geometrici della particolare configurazione di vincolo e di carico.

Si è poi determinato il livello di tensione e deformazione di prima crisi del rivestimento porcellanato, applicando il metodo della “sezione trasformata”. Allo scopo si è costruito il diagramma tensione deformazione dello smalto, secondo la procedura analitica illustrata a seguire.

Si considera un concio di campione composito, e si mostrano gli andamenti della distribuzione delle tensioni e delle deformazioni in fig.22.

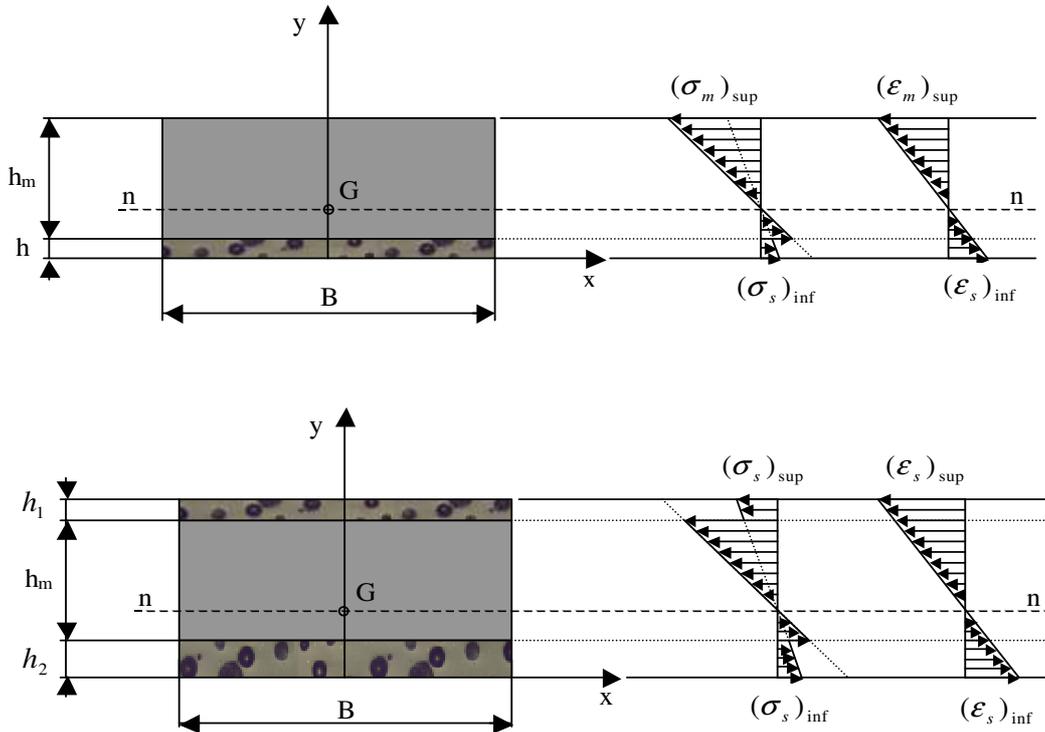


Fig.22: Distribuzione tensioni – deformazioni : sezione monostrato (in alto); sezione bistrato (in basso)

Si sceglie di omogeneizzare detta sezione composita rispetto al substrato, e di conseguenza si introduce il coefficiente “ $\alpha$ ” definito dalla (8).

In riferimento alla sezione di composito monostrato considerata estratta in corrispondenza della regione di momento massimo, si determina il livello di tensione alle fibre inferiori tese di rivestimento:

$$(\sigma_s)_{\text{inf}} = \alpha \frac{M_{\text{max}}}{I_{id}} y_G \quad (20)$$

ove il baricentro e il momento d’inerzia della sezione trasformata rispetto all’asse neutro della sezione si esprimono secondo le relazioni (12) e la (13.1).

Si esprime il momento massimo “ $M_{\text{max}}$ ” in relazione alla corrispondente configurazione di carico considerata:

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

3 Punti 
$$M_{\max} = \frac{PL}{4} \quad (20.1)$$

4 Punti 
$$M_{\max} = \frac{PA}{2} \quad (20.2)$$

Si esprime poi la deformazione alle fibre inferiori di rivestimento, che in relazione al corrispondente sistema di carico (fig.16.) si esprime:

3 Punti 
$$(\varepsilon_s)_{\text{inf}} = \frac{12\eta y_G}{L^2} \quad (21.1)$$

4 Punti 
$$(\varepsilon_s)_{\text{inf}} = \frac{6\eta y_G}{A(2A + 3B)} \quad (21.2)$$

ove  $y_G$  è determinata dalla (12).

In riferimento alla sezione di composito bistrato considerata estratta in corrispondenza della regione di momento massimo, si determina il livello di tensione alle fibre inferiori tese di rivestimento:

$$(\sigma_s)_{\text{inf}} = \alpha \frac{M_{\max}}{I_{id}} y_G \quad (22)$$

ove il baricentro e il momento d'inerzia della sezione trasformata rispetto all'asse neutro della seziona si scrivono secondo le relazione (12.1) e (13.2).

Si esprime poi il momento massimo secondo le relazioni (20.1) e (20.2), e la deformazione alle fibre inferiori di rivestimento che in relazione sempre alla corrispondente configurazione di carico si scrivono secondo le relazioni:

3 Punti 
$$(\varepsilon_s)_{\text{inf}} = \frac{12\eta y_G}{L^2} \quad (23.1)$$

ove " $y_G$ " è determinata secondo la (12),

4 Punti 
$$(\varepsilon_s)_{\text{inf}} = \frac{6\eta y_G}{A(2A + 3B)} \quad (23.2)$$

ove " $y_G$ " è determinata secondo la (12.1).

Noti per ogni campione rivestito il livello di spostamento e di carico critici (" $\eta_{\text{fcf}}$ ", " $P_{\text{fcf}}$ ") è immediato il calcolo della coppia di coordinate (" $\varepsilon_{\text{fcf}}$ ", " $\sigma_{\text{fcf}}$ ") che rappresenta il livello di tensione e di deformazione di prima crisi del rivestimento, alla fibre tese di smalto secondo le relazioni prima descritte.

### 6.3.5 Risultati

In questa sede si presentano i risultati relativi alle prove di flessione effettuate sui lamierini smaltati. Si presentano le curve Carico [kN] – Spostamento [mm] e le curve Carico [kN] – Spostamento [mm] – Parametro Acustico (Energia acustica [J], Energia acustica %, Energia acustica Cumulata, Conteggi Cumulati). Questo al fine di discutere il comportamento meccanico del lamierino composito nel corso del caricamento, con lo scopo primario di individuare la “Free Failure Zone”, ovvero il campo di puro comportamento lineare del composito porcellanato. Infine si discutono i risultati ottenuti in termini di modulo elastico del rivestimento porcellanato, e quelli sui parametri di prima crisi del rivestimento, descrittivi del grado di fragilità di quest’ultimo. Si rimanda all’appendice B per un maggiore livello di dettaglio dei risultati esposti.

#### 6.3.5.1 Curve “Carico [kN] – Spostamento [mm]” e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Parametro Acustico”

Si parte dall’esame delle curve “Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito, rappresentativo della famiglia degli smalti bianchi. In particolare si esamina il comportamento di un campione rivestito con lo smalto bianco SM002, ottenuto con tecnologia a liquido. Dall’analisi parametrica delle emissioni acustiche, si individua il livello di spostamento a cui si realizza la prima emissione acustica significativa dello smalto considerato. Dall’esame delle curve proposte in fig.23, si evince che la prima emissione acustica del rivestimento avviene ad un livello di spostamento pari a 1.95mm, a cui si verifica un picco di emissione acustica di energia pari a  $2.6 \cdot 10^{-6}$  J, che corrisponde al 16% del picco di energia di saturazione. Al livello di spostamento di prima crisi pari a 1.95mm, corrisponde un livello di carico pari a 0.29kN risultando così individuata la regione di puro comportamento lineare, necessaria per poter effettuare l’analisi di regressione lineare successiva, come illustrato nel grafico di fig.23.

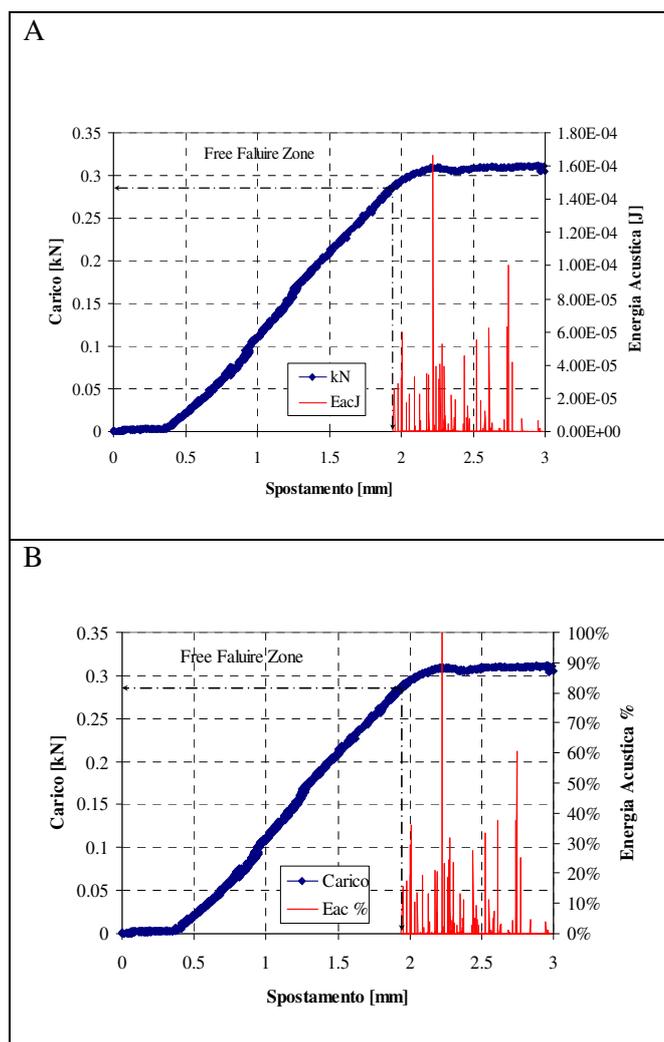


Fig.23: Curva Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
 Curva Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica % (B):  
 individuazione della “Free Failure Zone” (4CRL2L8A 40mm)

Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.24 ove si riportano gli andamenti delle curve “Carico [kN] - Spostamento [mm] – Conteggi Cumulati”, e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J], che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 1706, Energia acustica cumulata pari a  $1.10^{-4}$ J)

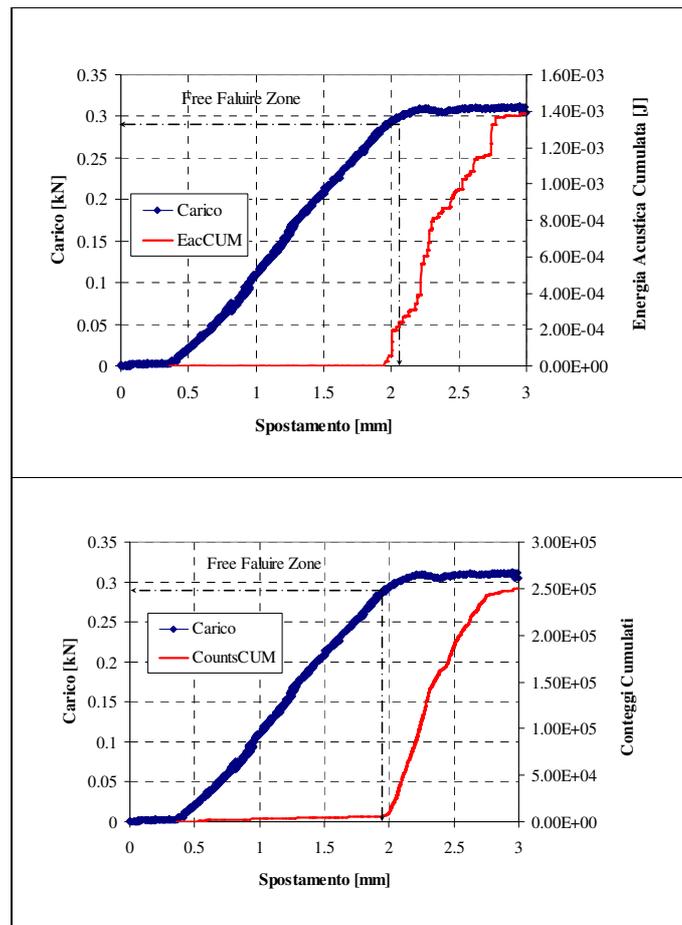


Fig.24: Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J],  
Carico [kN] – spostamento [mm] – Conteggi Cumulati (4CRL2L8A 40mm)

Si presentano poi nel dominio del tempo le curve “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito con lo smalto bianco SM003, ottenuto con tecnologia a liquido, in fig.25.

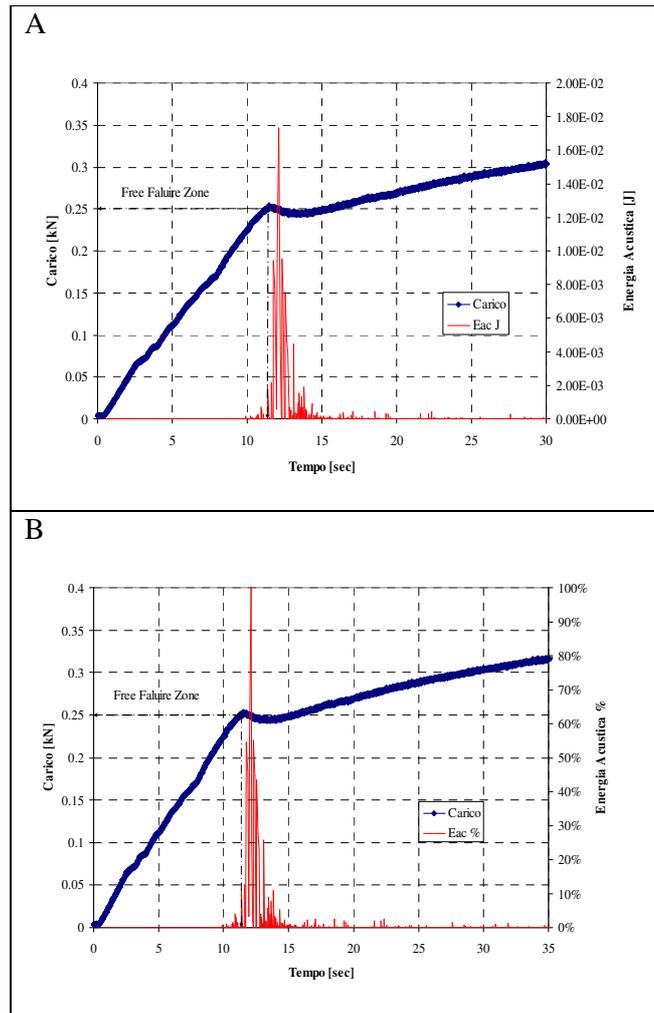


Figura 25: Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica % (B) (40GZL2L3D 40mm)

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza al tempo di 11.4s, ad un livello di energia acustica pari a  $2 \cdot 10^{-3} \text{J}$ , pari all'11% del picco di saturazione. I livelli di spostamento e di carico corrispondenti al picco di prima emissione sono rispettivamente pari a 1.8mm, e 0.25kN. Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.26: ove si riportano gli andamenti delle curve "Carico [kN] - tempo [s] – Conteggi Cumulati", e "Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J], che mostrano il primo cambiamento di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 98999, Energia acustica cumulata pari a  $5 \cdot 10^{-3}$ ).

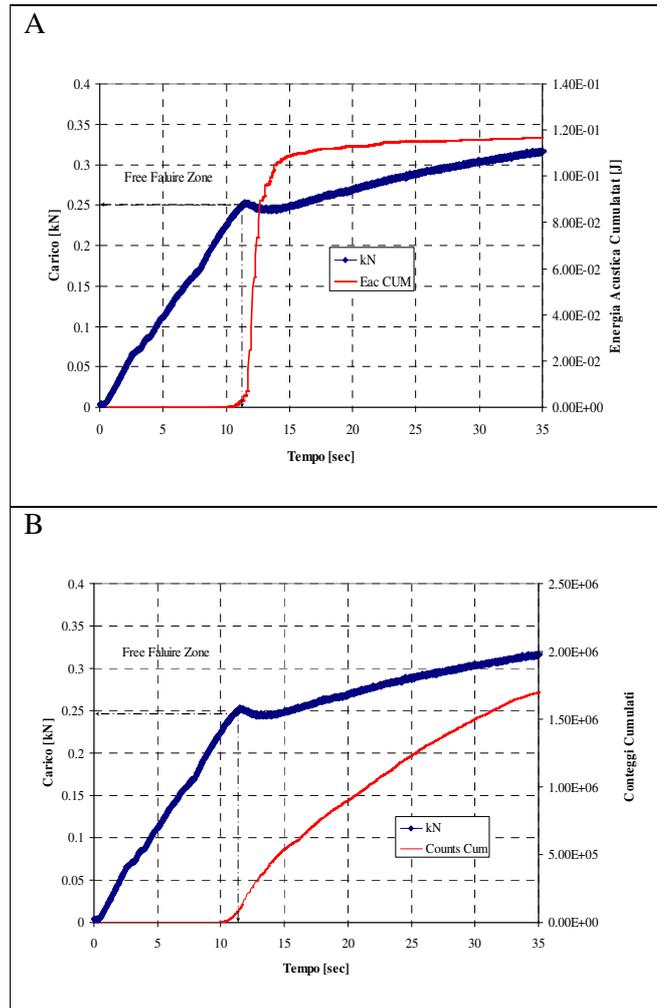


Fig.26: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J] (A), Carico [kN] – tempo [s] – Conteggi Cumulati (B) (40GZL2L3D 40mm)

Prima di passare ad un esame comparativo si completa la trattazione sui bianchi considerando la famiglia degli smalti ottenuti con tecnologia a polvere, SM007, SM008. Si parte dall'esame delle curve "Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]", e "Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica %", per un campione rivestito con lo smalto SM007, proposte in fig.27. Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 1.86mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $5 \cdot 10^{-5}$ J, pari al 6% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.116 kN.

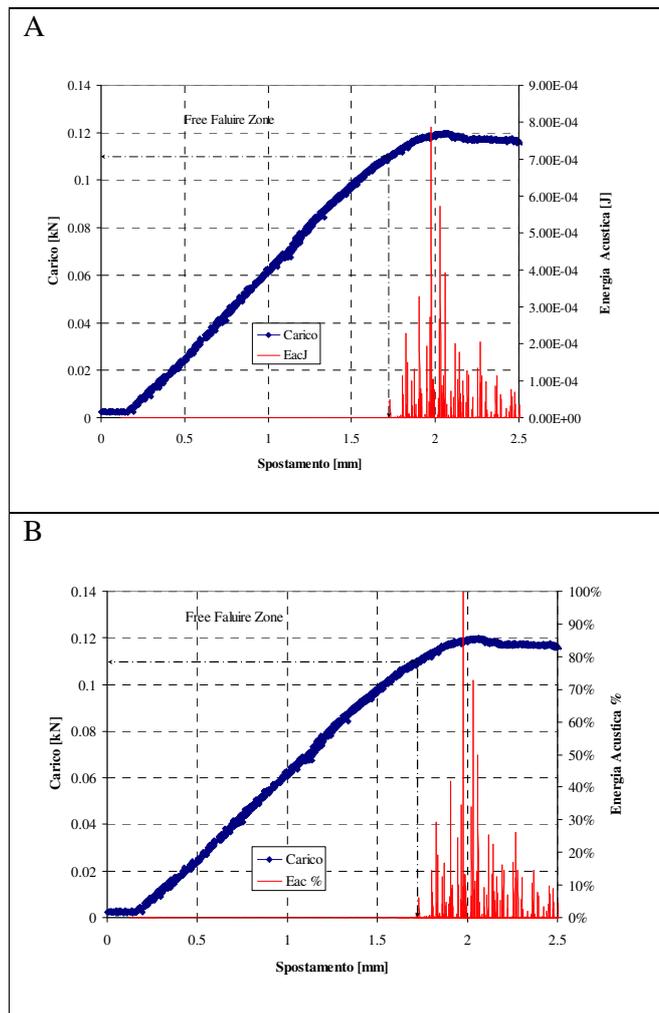


Fig.27: Curva Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
Curva Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica % (B):  
individuazione della “Free Failure Zone” (2BGZP242A 20mm)

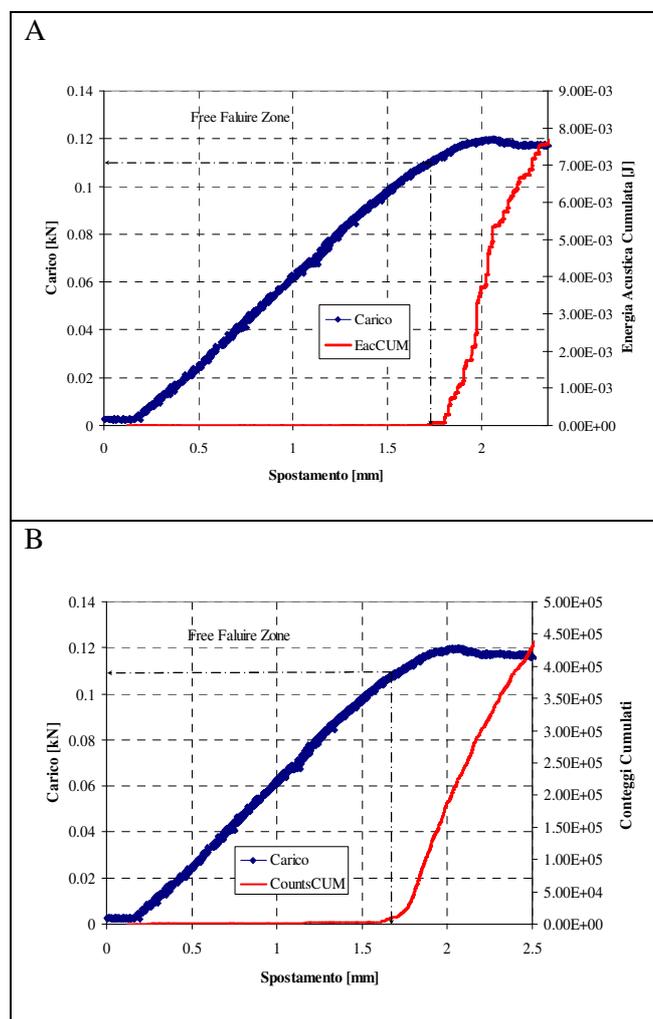


Fig.28: Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J] (A),  
Carico [kN] – Spostamento [mm] – Conteggi Cumulati (B) (2BGZP242A 20mm)

Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.28: ove si riportano gli andamenti delle curve “Carico [kN] - tempo [s] – Conteggi Cumulati”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J]”, che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 17535, Energia acustica cumulata pari a  $6.21 \cdot 10^{-5}$  J).

A completamento della famiglia dei bianchi resta da considerare lo smalto bianco SM008, ottenuto con tecnologia a polvere, le cui curve sono riportate nei grafici di fig.29.

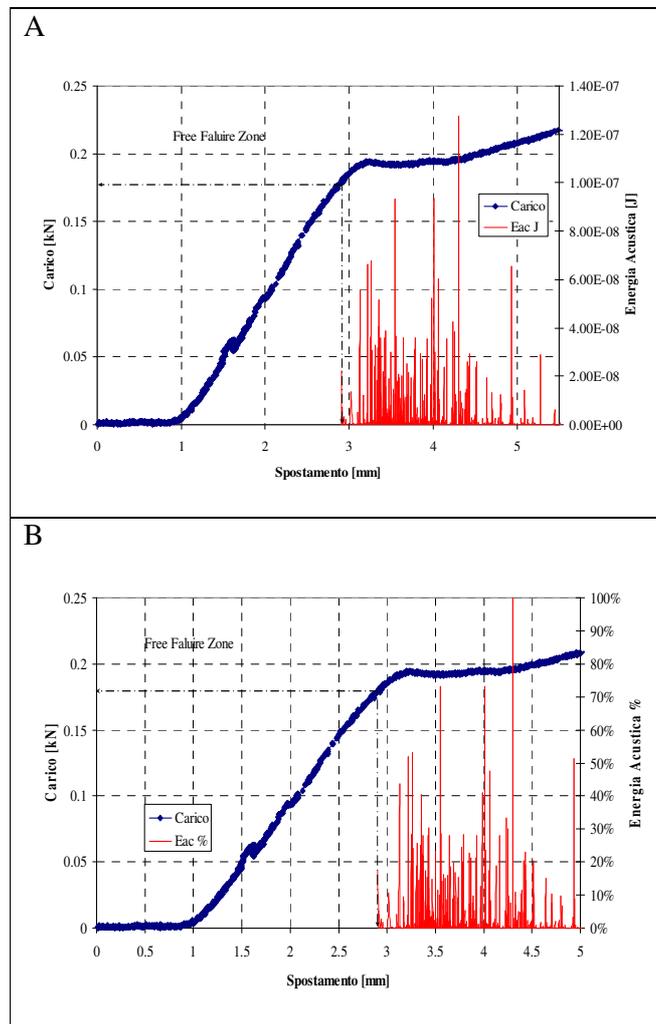


Fig.29: Curva Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
 Curva Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica %:  
 individuazione della “Free Failure Zone” (40CRP19C 40mm)

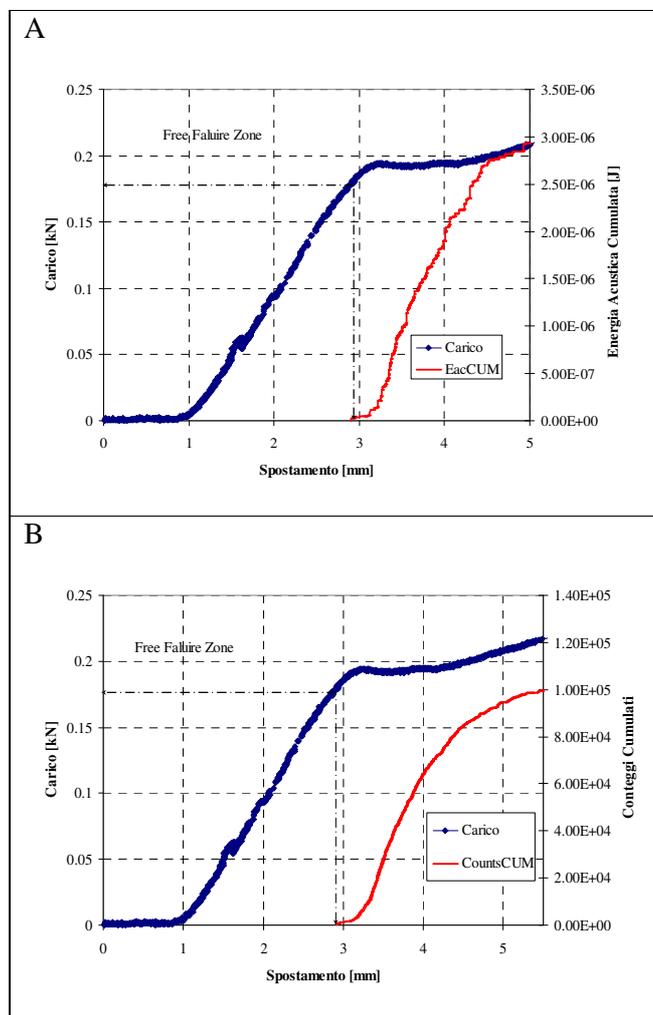


Fig.30: Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J] (A), Carico [kN] – Spostamento [mm] – Conteggi Cumulati (B) (40CRP19C 40mm)

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 2.9mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $2.2 \cdot 10^{-8}$ J, pari al 17% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.18 kN. Dalle curve di fig.30 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulati corrispondenti alla prima crisi dello smalto, sono pari rispettivamente a 284, e  $2.2 \cdot 10^{-8}$ J.

Si può evidenziare come gli smalti bianchi ottenuti con tecnologia a liquido siano caratterizzati da una popolazione di eventi acustici alla prima crisi dello smalto, di alta energia e numero di conteggi elevato, rispetto ai corrispondenti smalti bianchi ottenuti

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

con tecnologia a polvere. In relazione al grado di fragilità di entrambi, e non trascurando l'influenza dello spessore del rivestimento, si può asserire che i primi più rigidi, assorbono un 'aliquota di carico maggiore rispetto agli smalti SM007, SM008, generando alla prima crisi eventi acustici a più alto numero di conteggi e di maggiore energia acustica.

Si presentano poi i risultati per gli smalti colorati e in particolare si parte dal considerare gli smalti di colore blu. Si parte dall'esame delle curve "Carico [kN] - Spostamento [mm] - Energia Eventi Acustici [J]", e "Carico [kN] - Spostamento [mm] - Energia Acustica %", per un campione rivestito con lo smalto SM005, proposte in fig.31.

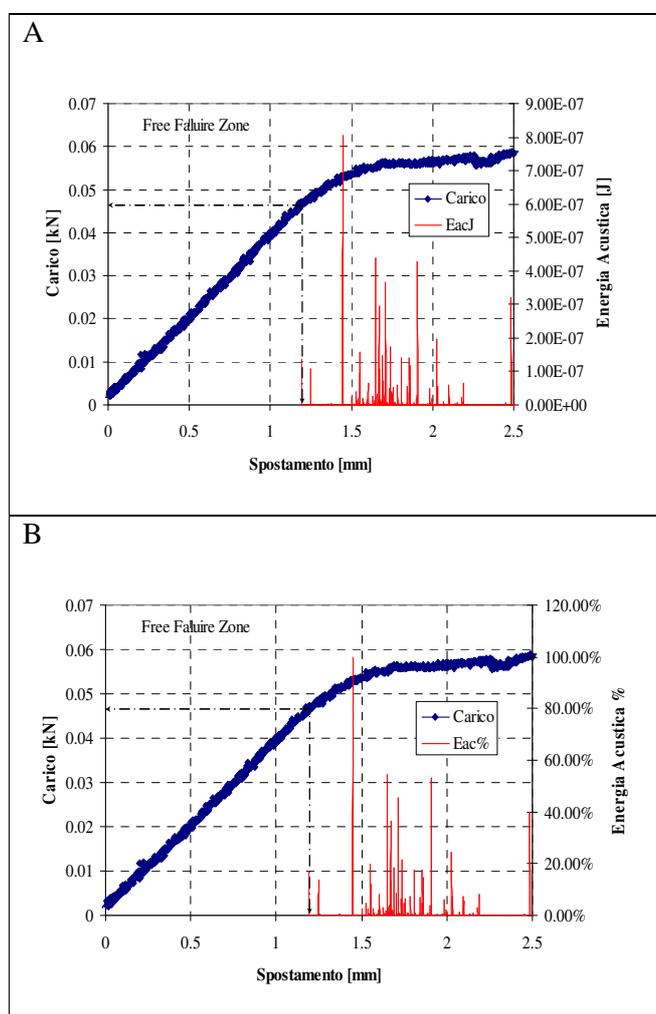


Fig.31: Carico [kN] - Spostamento [mm] - Energia Eventi Acustici [J] (A), Carico [kN] - Spostamento [mm] - Energia Acustica %: individuazione della "Free Failure Zone" (20BYX5A 20mm).

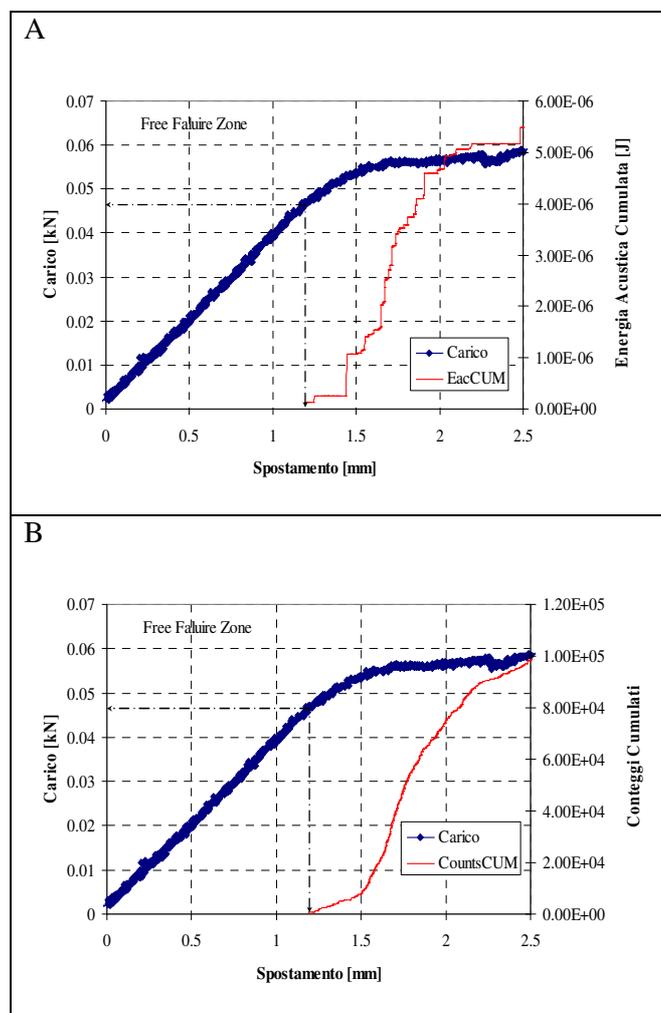


Fig.32: Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J] (A),  
Carico [kN] – Spostamento [mm] – Conteggi Cumulati (B) (20BYX5A 20mm).

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 1.1mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $1.1 \cdot 10^{-7} \text{J}$ , pari al 14% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.043 kN. Dalle curve di fig.32 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulati corrispondenti alla prima crisi dello smalto, sono pari rispettivamente a 1752, e  $1.1 \cdot 10^{-7} \text{J}$ .

A completamento della famiglia degli smalti blu di composizione standard si considerano le curve meccaniche relative ad un campione rivestito con lo smalto SM012 del fornitore 1. In particolare si propongono nel dominio del tempo e sono illustrate in fig.33.

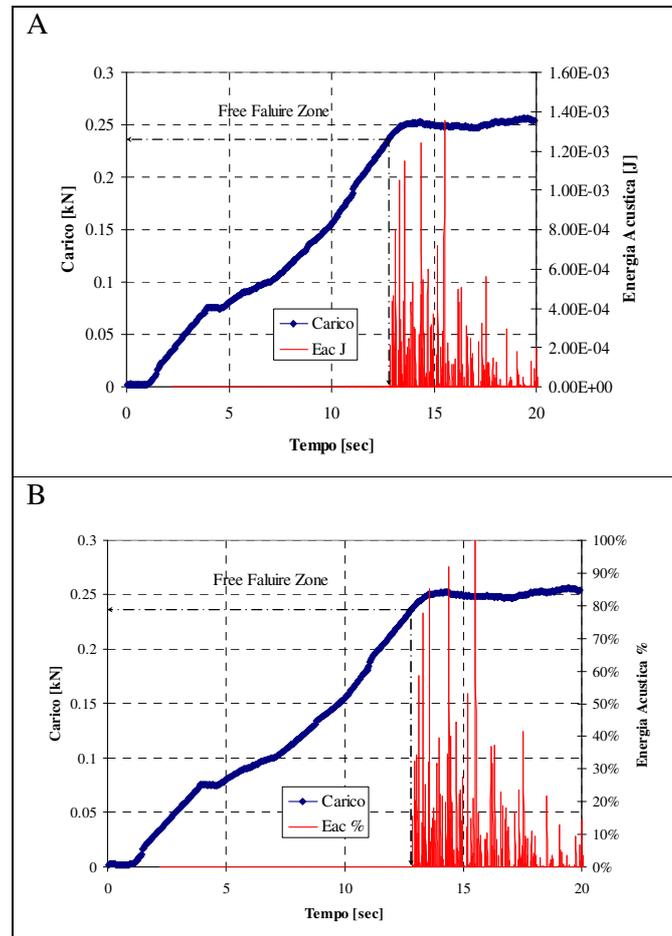


Fig.33: Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica % (B) (4BCLR4C 40mm).

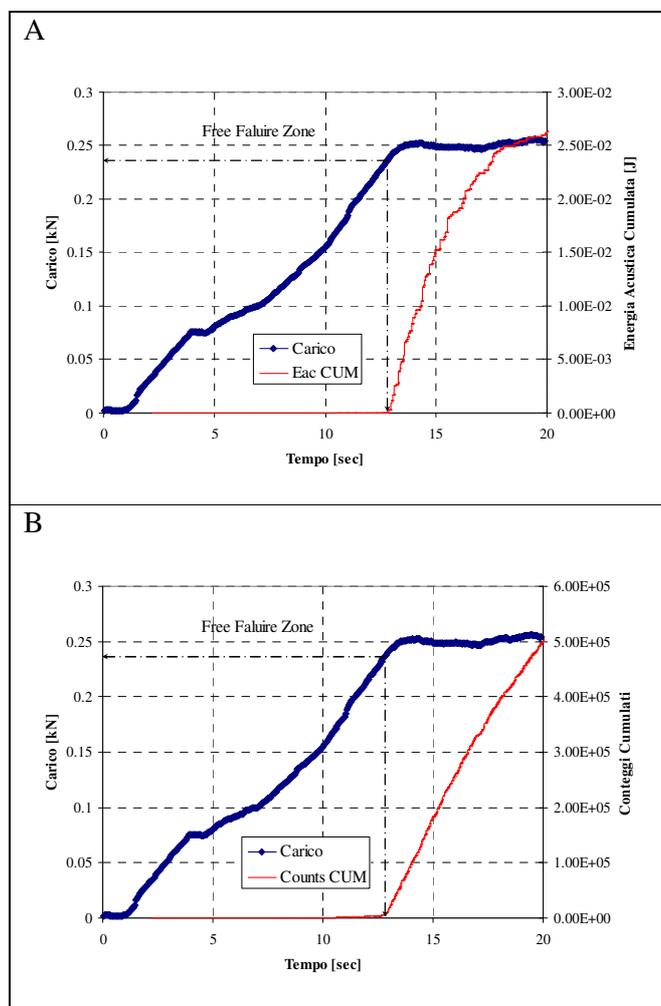


Fig.34: Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J] (A),  
Carico [kN] – Tempo [s] – Conteggi Cumulati (B) (4BCLR4C 40mm).

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza al tempo di 12.8s, ad un livello di energia acustica pari a  $2.12 \cdot 10^{-4}$ J, pari all'16% del picco di saturazione. I livelli di spostamento e di carico corrispondenti al picco di prima emissione sono rispettivamente pari a 1.4mm, e 0.24kN. Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.34 ove si riportano gli andamenti delle curve "Carico [kN] - tempo [s] – Conteggi Cumulati", e "Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J], che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato,

completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 7231, Energia acustica cumulata pari a  $2.12 \cdot 10^4$ ).

Si può osservare come questa tipologia di smalto blu a liquido, SM012, sia caratterizzata alla prima crisi da un numero elevato di eventi di più alta energia, rispetto alle tipologie SM005, SM006 che manifestano un comportamento simile. Di fatti come emerge poi dall'analisi dei dati, il primo è significativamente più rigido degli altri due, che contrariamente esibiscono piccole differenze nella rigidità.

Si passa poi a comparare il comportamento dello smalto SM006 di composizione standard, ottenuto con tecnologia a liquido, con quello degli smalti blu SM012 0.15%, SM012 0.30%, ottenuti con tecnologia a liquido, ove a livello di frittatura è stata aggiunta l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanometrica nello 0.15% e nello 0.30%. Si valuta infatti l'effetto dell'aggiunta dell'allumina nanometrica sulla rigidità flessionale del composito, e la genesi e propagazione delle cricche nel rivestimento, nel confronto tra gli smalti indicati. Dall'esame delle curve Carico [kN] – Spostamento [mm] del campione standard, e quello ove a livello di frittatura è stata praticata l'aggiunta dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanometrica nello 0.15% e nello 0.30% in peso, proposte in fig.35, 36, 37, si osserva come il composito nanomodificato sia più rigido di quello di composizione standard. Infatti le pendenze delle rispettive curve nella “Free Failure Zone” del composito, risultano di 76.5 N/mm per il campione smaltato con lo smalto SM006, e di 163.6 N/mm per quello rivestito con lo smalto SM012 0.15% , e di 141.3 N/mm per quello rivestito con lo smalto SM012 0.30% , con un incremento % significativo di rigidità flessionale rispetto al lamierino porcellanato di composizione standard. Inoltre considerando il punto di transizione dalla linearità alla non linearità, prima della crisi plastica della lamiera, al campione rivestito con lo smalto blu di composizione standard corrispondono valori minori in carico [kN] e in spostamento [mm] in detto punto, rispetto a quelli non convenzionali. Queste evidenze sperimentali supportano l'ipotesi che l'aggiunta dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$  conferisca maggiore rigidità e tenacità alla struttura composita risultante. Dall'analisi parametrica delle emissioni acustiche, oltre all'individuazione della “Free Failure Zone” del composito si sono tratte alcune interessanti considerazioni, in merito al meccanismo di danneggiamento dei rivestimenti porcellanati investigati. Come più volte ribadito gli eventi acustici sono la conseguenza di processi di frattura che si realizzano nel materiale in seguito al caricamento, e producono onde elastiche che si differenziano in termini di durata, ampiezza, numero di conteggi, ed energia in relazione al particolare modo di danno. Dall'esame delle curve “Durata [ $\mu\text{s}$ ] – Ampiezza [dB]” in

fig. 35 e 38 per il campione rivestito con lo smalto convenzionale e non, si osserva che al campione rivestito con lo smalto nanomodificato, corrispondono valori minori di ampiezza e di durata. Questo supporta l'evidenza sperimentale di due differenti meccanismi di danno avvenuti nei campioni esaminati. In particolare si associa una frattura duttile o tenace ad una popolazione di eventi acustici di piccoli valori di ampiezza, durata, ed energia. In corrispondenza ad una popolazione di eventi acustici con valori elevati di ampiezza, durata, ed energia, si associa un processo di frattura fragile nel materiale. Anche considerando le curve "Conteggi Cumulati – Spostamento [mm]" in fig.36. e 39., si riconosce che il campione rivestito con lo smalto nanomodificato, è certamente più tenace.

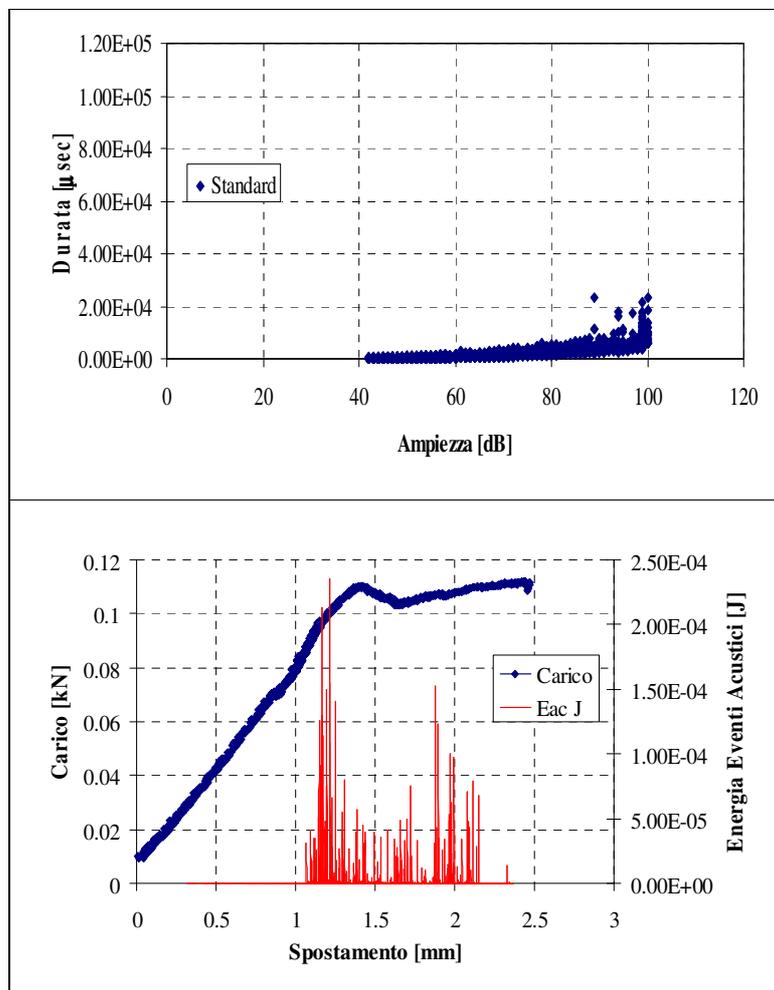


Fig.35.a: Curve "Durata [μs] – Ampiezza [dB] (alto);  
"Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [dB] (basso);  
SM006 (20BLX3B 20mm).

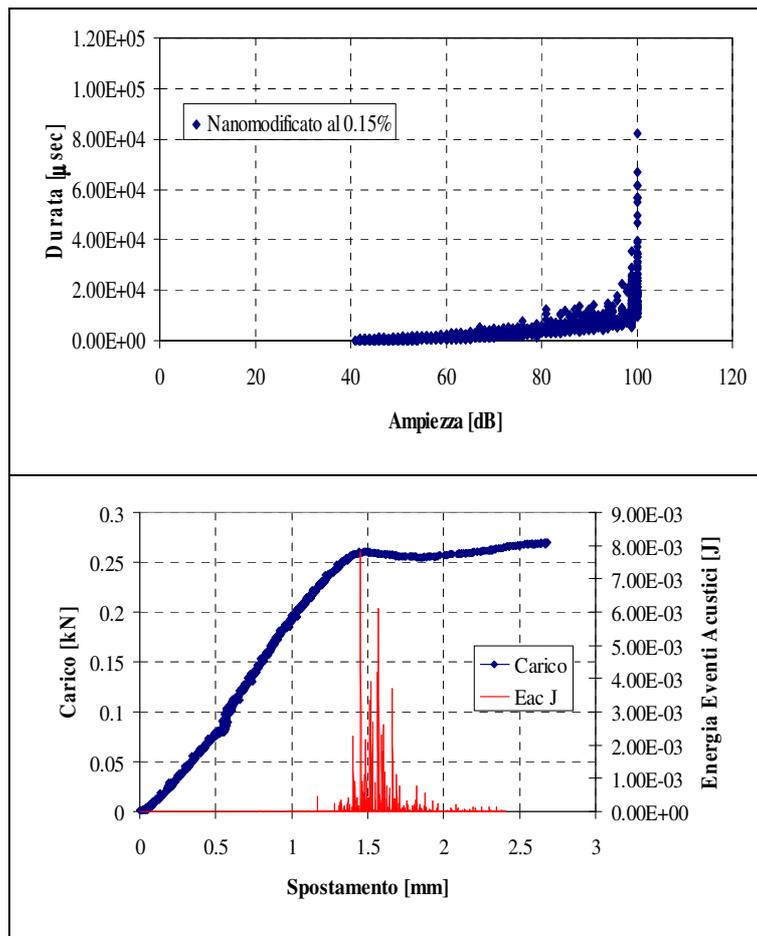


Fig.35.b: Curve “Durata [μs] – Ampiezza [dB];  
“Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [dB]  
SM012 0.15% (40BLCRD1D 40mm)

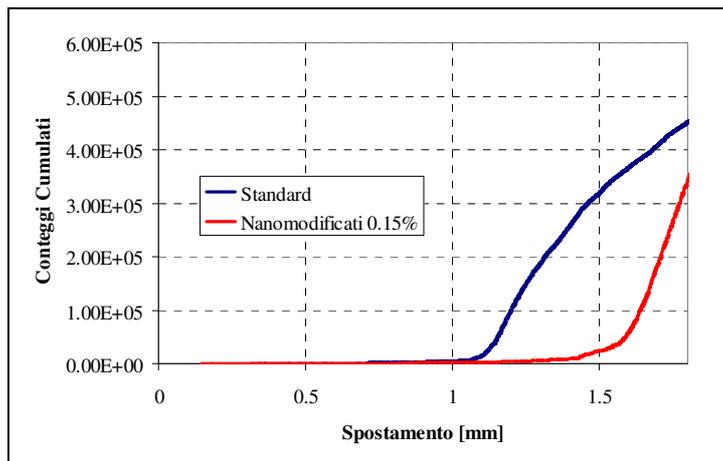


Fig.36: Conteggi Cumulati – Spostamento [mm]: SM006, SM012 0.15%  
(20BLX3B 20mm e 40BLCRD1D 40mm)

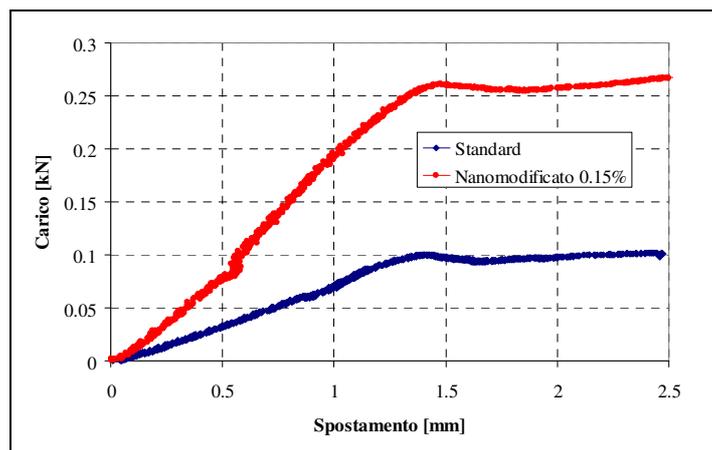


Fig.37: Carico [kN] – Spostamento [mm]: SM006, SM012 0.15%  
(20BLX3B 20mm e 40BLCRD1D 40mm)

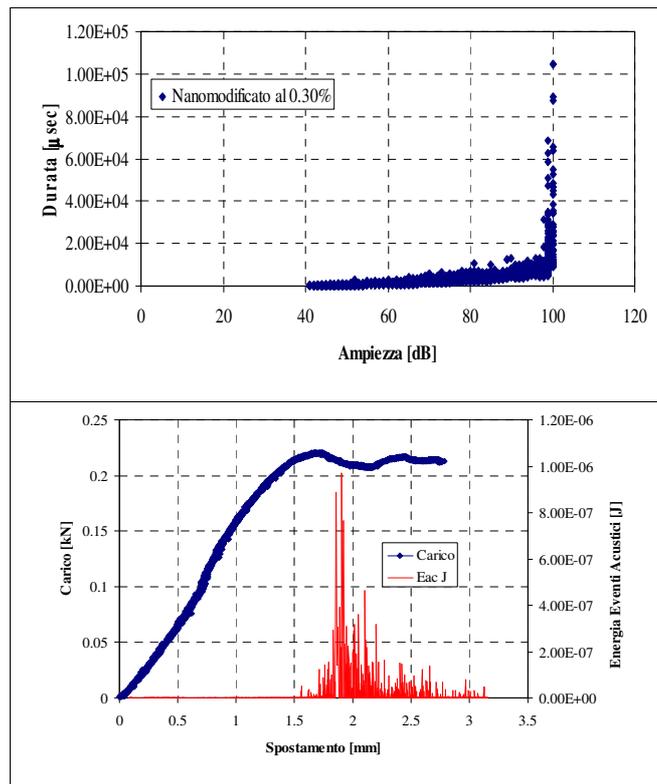


Fig.38: Curve “Durata [μs] – Ampiezza [dB];  
 “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [dB]  
 ( SM012 0.30% 4BLCD1C 40mm)

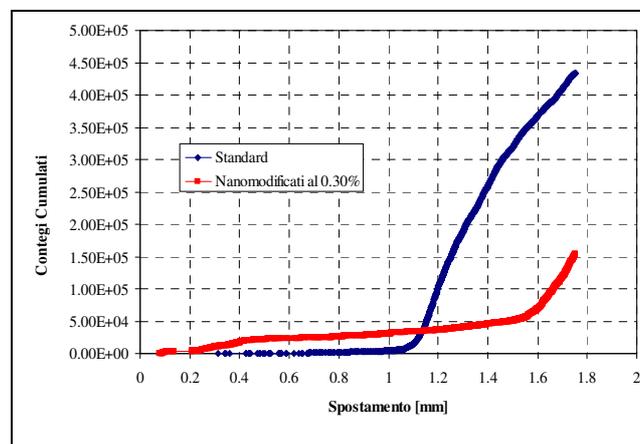


Fig.39: Conteggi Cumulati – Spostamento [mm]: SM006, SM012 0.30%  
 (20BLX3B 20mm 4BLCD1C 40mm)

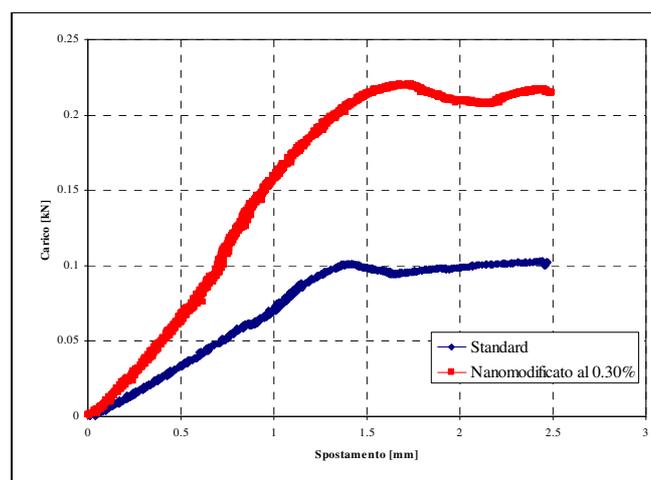


Fig.40: Carico [kN] – Spostamento [mm]: SM006, SM012 0.30%  
(20BLX3B 20mm e 4BLCD1C 40mm)

Ad ulteriore conferma di quanto asserito sulla diversità del comportamento meccanico tra lo smalto blu convenzionale e non, ha ulteriore importanza considerare la distribuzione dell'energia degli eventi acustici nel dominio dello spostamento, come mostrato in fig. 35 e 38. Si osserva come l'attività acustica ha luogo nel campo lineare della curva "Carico [kN] – Spostamento [mm]" per entrambi i campioni esaminati, tuttavia la prima emissione acustica significativa avviene per il campione rivestito con lo smalto blu di composizione standard ad un livello di spostamento minore e di intensità di energia maggiore, rispetto ai campioni rivestiti con lo smalto nanomodificato. Ciò attribuisce allo smalto SM012 un comportamento più fragile rispetto allo smalto SM012 0.15%, ed SM012 0.30%. Si può asserire che al campione di composizione standard, corrisponde una attività emissiva precoce, con una popolazione di eventi di alto contenuto di energia acustica, con il picco di saturazione che si realizza prima della crisi plastica del composito. Diversamente nel campione rivestito con lo smalto SM012 0.15% ed SM012 0.30%, la prima crisi del rivestimento avviene ad un livello di spostamento maggiore rispetto al caso di prima, con una distribuzione di eventi acustici di energia minore, con il picco di saturazione che avviene dopo la crisi plastica del composito. Ciò consente di asserire che il campione di lamiera decarburata rivestito mediante lo smalto porcellanato nanomodificato, risulta maggiormente capace di seguire la deformazione del substrato anche nel dominio plastico, risultando di fatto più tenace rispetto al campione rivestito mediante lo smalto di composizione standard. Si associa pertanto alle particelle aggiunte di  $Al_2O_3$  nanometriche un effetto tenacizzante.

*Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

In sintesi considerando le curve di fig.41, si può asserire che lo smalto blu SM006 ottenuto con tecnologia a liquido, di composizione standard, è significativamente più fragile degli smalti nanomodificati considerati. In particolare questi sono caratterizzati alla crisi del rivestimento da una popolazione di eventi acustici a più basso numero di conteggi, e di energia acustica minore. Apprezzabili seppur contenute sono le differenze di comportamento tra gli smalti SM012 0.15%, ed SM012 0.30%, ove nel secondo l'incremento

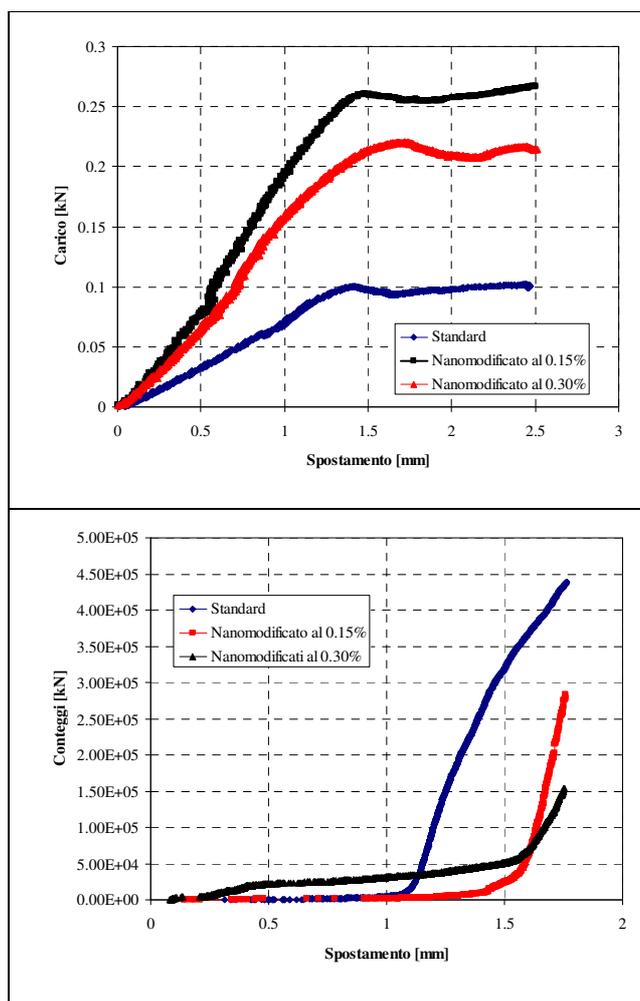


Fig.41: Curve “Carico [kN] – Spostamento [mm]”, “Conteggi Cumulati – Spostamento[mm]”:  
SM006, SM012 0.15%, SM012 0.30% (20BLX3B, 40BLCRD1D, 4BLCD1C)

Si completa la rassegna sulle proprietà meccaniche degli smalti investigati, considerando le restanti tipologie di smalti porcellanati colorati, quelli neri SM009, SM010, dei fornitori 2 e 1, ottenuti con tecnologia a polvere, lo smalto nero SM011 ottenuto con tecnologia a liquido, del fornitore 3. Infine si caratterizza anche lo smalto grigio SM001, del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a liquido.

Si parte dal considerare nel dominio dello spostamento le curve “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito con lo smalto nero SM009 del fornitore 2, ottenuto con tecnologia a polvere, in fig.42

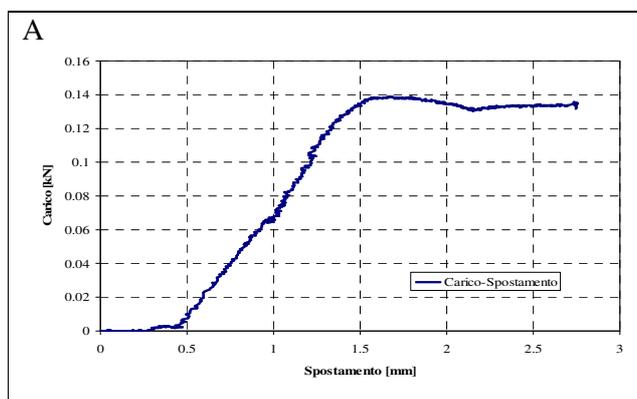


Fig. 42A: Curva “Carico [kN] – Spostamento [mm]” (4ngp12c 40mm)

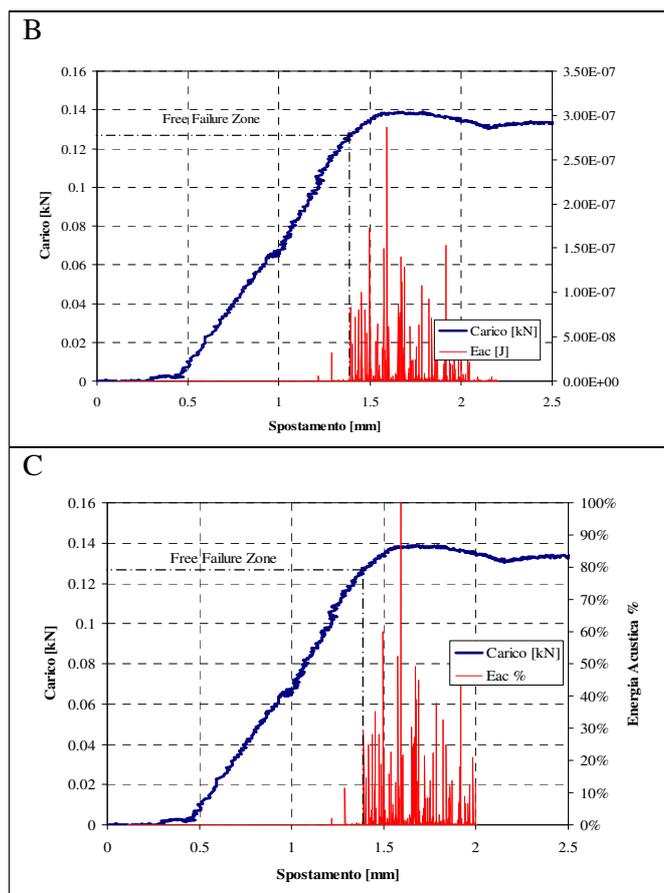


Fig.42: “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]” (4ngp12C40mm) (B),  
 “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici %” (4ngp12c40mm) (C)

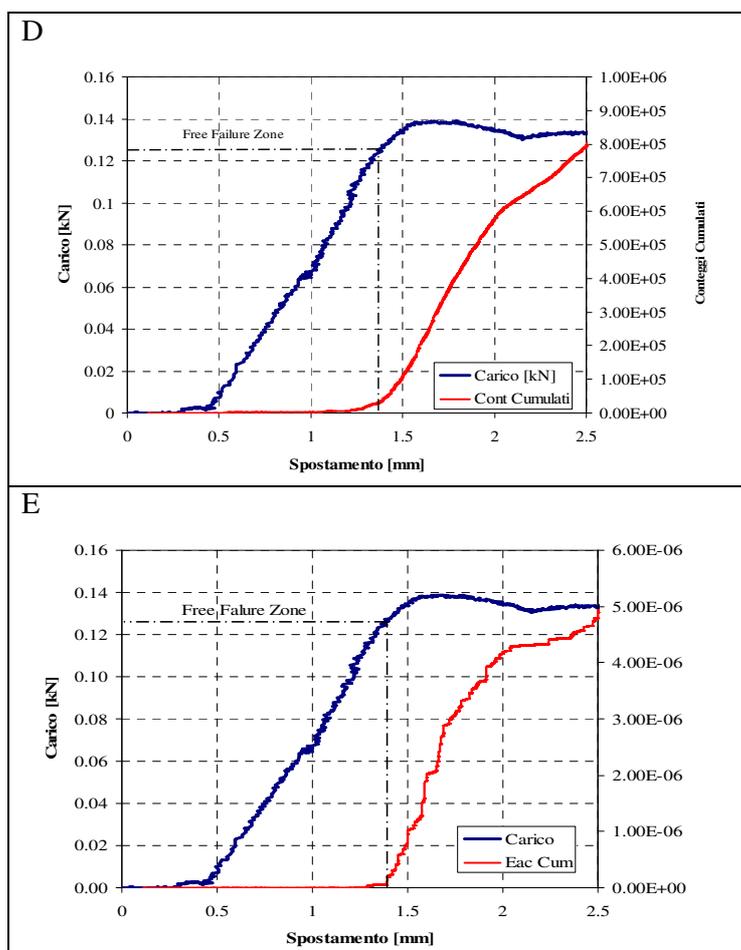


Fig.42: “Carico [kN] – Spostamento [mm] –Conteggi Cumulati” (4ngpl2c 40mm) (D),  
 “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J]” (4ngpl2c 40mm) (E)

Dall’esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 1.4mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $8.3 \cdot 10^{-8} \text{J}$ , pari al 29% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.126 kN. Dalle curve di fig.42 si ha che i livelli di conteggi cumulti e di energia acustica cumulata corrispondenti alla prima crisi dello smalto sono pari rispettivamente a 39458, e  $1.36 \cdot 10^{-7} \text{J}$ .

Si considerano poi le curve “Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica %”, per un

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

campione rivestito con lo smalto nero SM010, del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a polvere, riportate in fig.43.

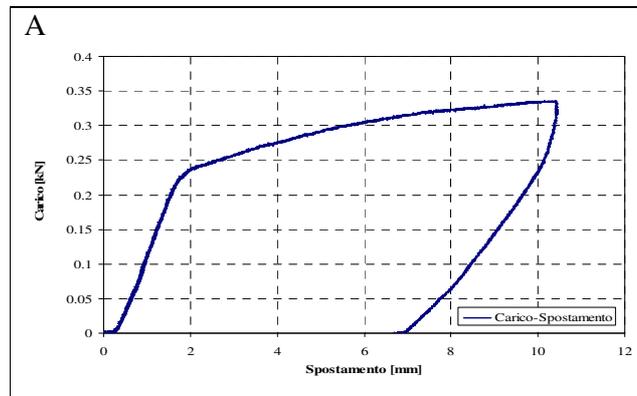


Fig.43A: Curva “Carico [kN] – Spostamento [mm]” (pro12a2\_EST 20mm)

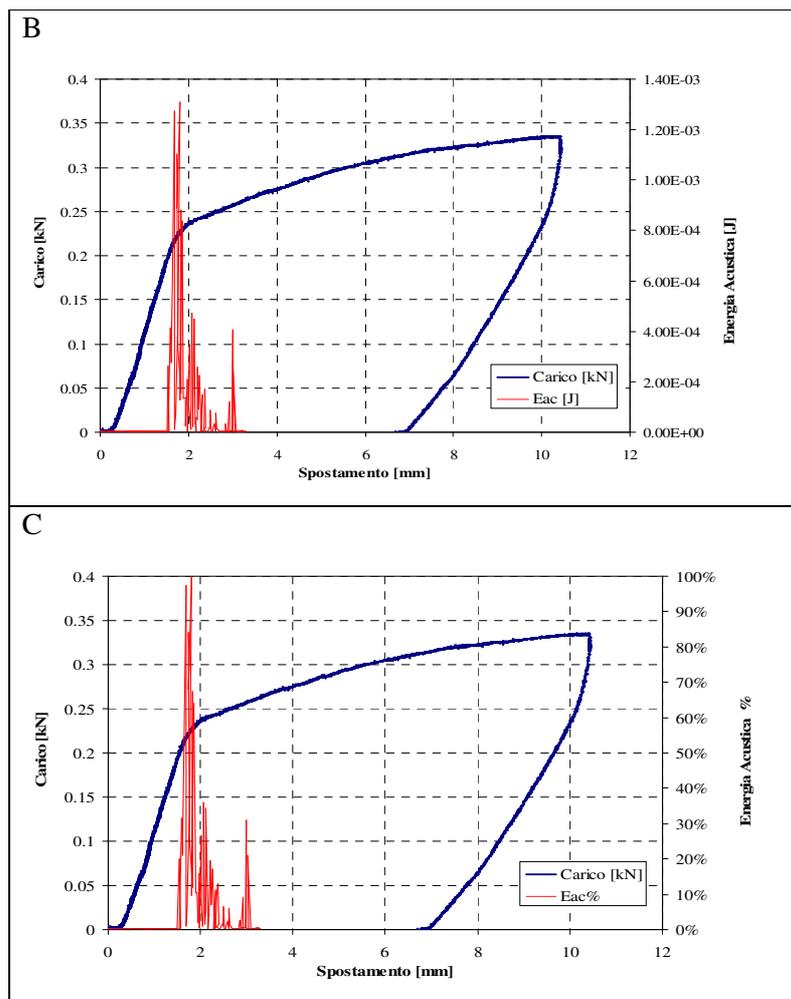


Fig.43: “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]” (pro12a2\_EST 20mm) (B),  
“Carico [kN] – spostamento [mm] – Emissione Eventi Acustici %” (pro12a2\_EST 20mm) (C)

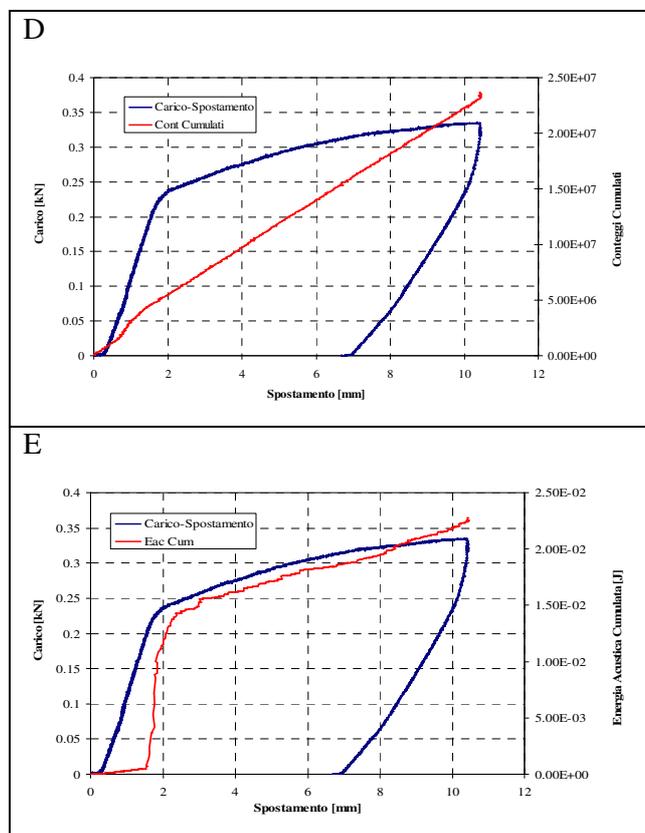


Fig.43: “Carico [kN] – spostamento [mm] –Conteggi Cumulati” (pro12a2\_EST 20mm) (D), “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J]” (pro12a2\_EST 20mm) (E)

Dall’esame delle curve si ha che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 1.5mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $2.6 \cdot 10^{-4} \text{J}$ , pari al 20% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.06 kN. Dalle curve di fig.43 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulata corrispondenti alla prima crisi dello smalto sono pari rispettivamente a 457954, e  $7.5 \cdot 10^{-4} \text{J}$ .

A completamento dello studio condotto sul comportamento degli smalti neri, si considerano le curve “Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito con lo smalto nero SM011, del fornitore 3, ottenuto con tecnologia a liquido, riportate in fig.44.

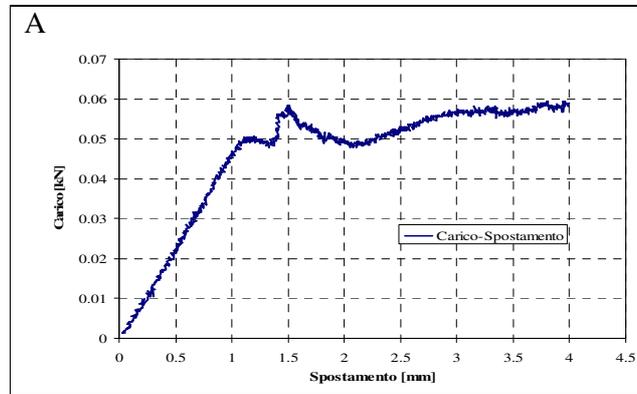


Fig.44A: Curva “Carico [kN] – Spostamento [mm]” (2nwd14b2 20mm)

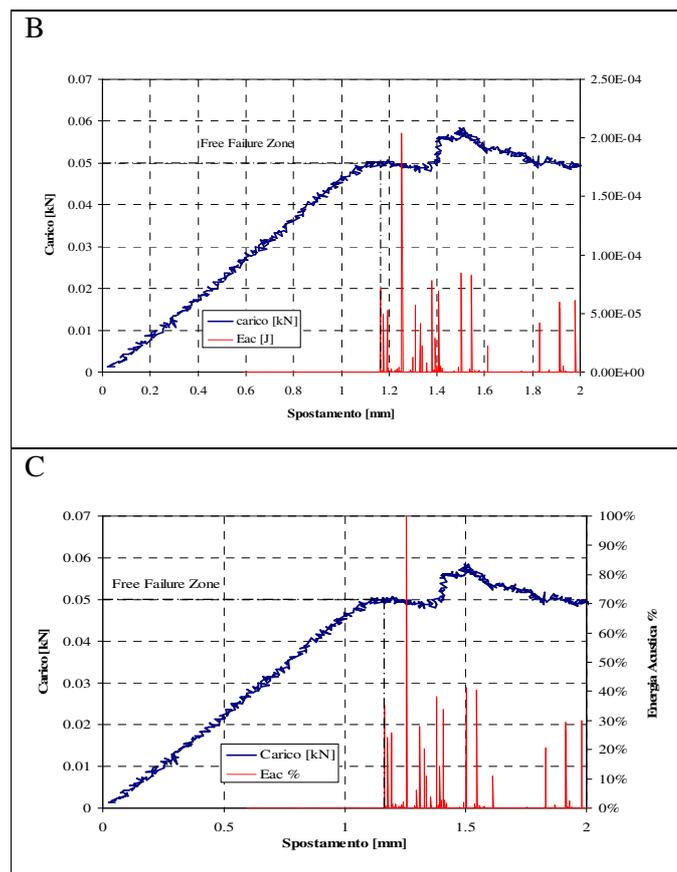


Fig.44: “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]” (2nwd14b2 20mm) (B),  
 “Carico [kN] – spostamento [mm] – Emissione Eventi Acustici %” (2nwd14b2 20mm) (C)

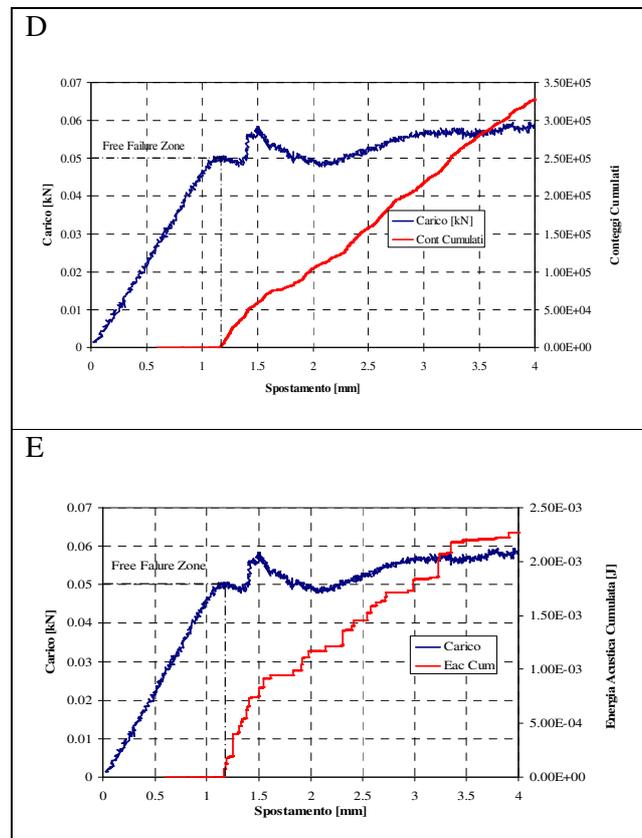


Fig.44: “Carico [kN] – spostamento [mm] –Conteggi Cumulati” (2nwd14b2 20mm) (D),  
 “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J]” (2nwd14b2 20mm) (E)

Dall’esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 1mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $5.01 \cdot 10^{-7}$  J, pari al 34% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.05 kN. Dalle curve di fig.44. si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulati corrispondenti alla prima crisi dello smalto sono rispettivamente pari a 1697, e  $2.27 \cdot 10^{-5}$  J.

Dall’esame comparativo emerge come questa particolare tipologia di rivestimento porcellanato sia caratterizzata alla prima crisi, da una popolazione di eventi acustici ad alto numero di conteggi e di energia acustica maggiore, rispetto alla tipologia SM009 ottenuta con tecnologia a polvere.

In relazione alla fragilità degli smalti investigati e non tralasciando l’influenza dello spessore, lo smalto a liquido resiste di più del corrispondente smalto a polvere, in quanto meno bolloso e più rigido. In conseguenza il primo è capace di assorbire senza

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

rompersi un'aliquota di carico maggiore rispetto allo smalto corrispondente ottenuto con tecnologia a polvere, generando alla prima genesi del danno eventi acustici di energia significativamente più alta.

Resta infine lo smalto grigio SM001 del fornitore 3, ottenuto con tecnologia a liquido, di cui si riportano le curve rappresentativamente in fig.45, che mostrano il ciclo di carico e scarico.

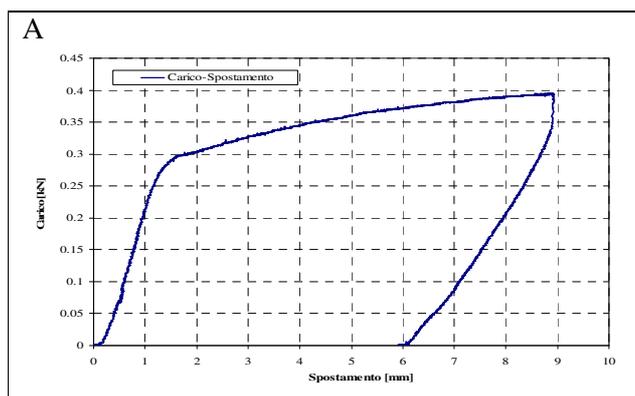


Fig.45A: Curva “Carico [kN] – Spostamento [mm]” (proA2A\_est\_AI 20mm)

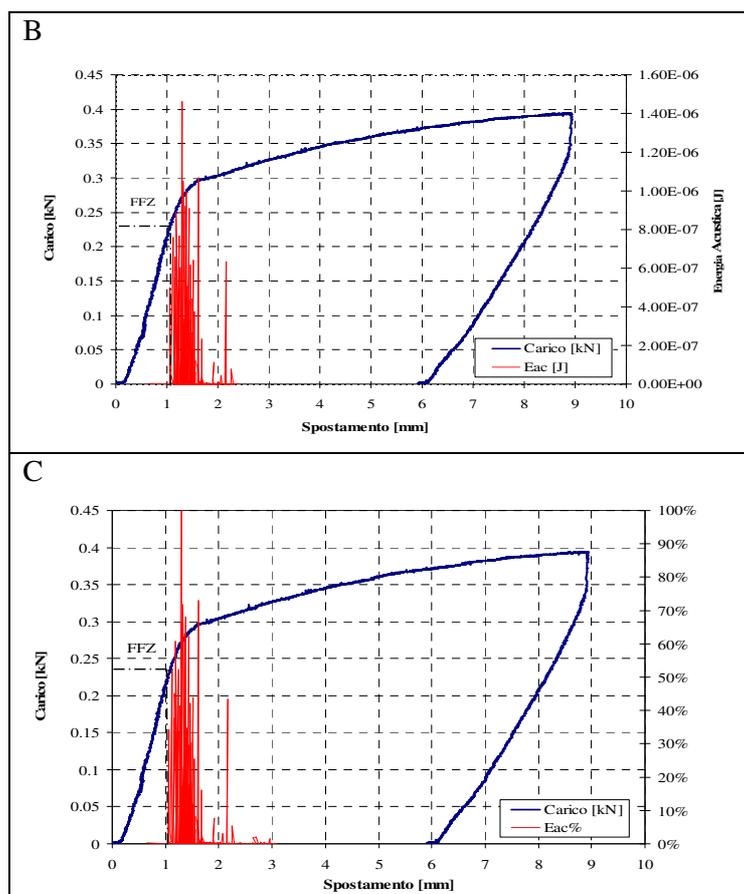


Fig.45: “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]” (proA2A\_est\_AI 20mm) (B), “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici %” (proA2A\_est\_AI 20mm) (C)

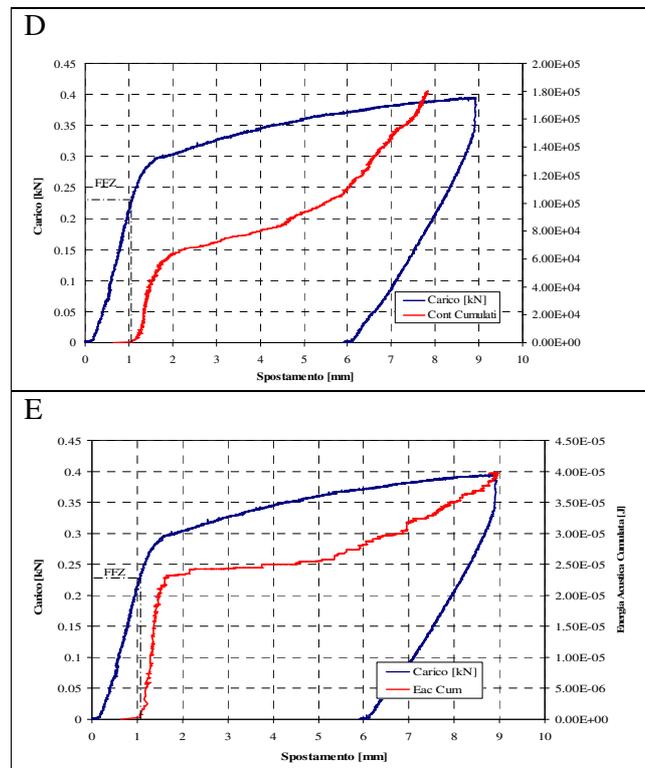


Fig.45: “Carico [kN] – spostamento [mm] –Conteggi Cumulati” (proA2A\_est\_AI 20mm) (D),  
 “Carico [kN] – spostamento [mm] – Energia Acustica Cumulata [J]” (proA2A\_est\_AI 20mm) (E)

Dall’esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza ad un livello di spostamento pari a 1mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $7.2 \cdot 10^5$ J, pari al 35% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 0.225 kN. Dalle curve di fig.45 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulati corrispondenti alla prima crisi dello smalto, sono rispettivamente pari a 1697, e  $2.27 \cdot 10^{-5}$ J.

Si osserva anche in questo caso come lo smalto grigio SM001, sia significativamente rigido, come riscontrato per la maggior parte degli smalti ottenuti con questa tecnologia. Più sono le ragioni che giustificano un tale comportamento, legate alle caratteristiche di microstruttura di questa famiglia di rivestimenti porcellanati. Si tratta di smalti più densi e meno bollosi rispetto ai corrispondenti ottenuti con tecnologia a polvere, data l’aggiunta di agenti sospensivanti (argille). Questi in particolare promuovono la migrazione delle bolle dagli strati più interni verso la superficie, generando distribuzioni uniformi da strato a strato, con il risultato di una più alta densità di bolle in corrispondenza degli strati più superficiali di rivestimento. Ciò pur determinando un

## Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

certo infragilimento degli strati superficiali, rende gli strati più interni maggiormente capaci di seguire la deformazione del substrato.

### 6.3.5.2 Modulo elastico dello smalto porcellanato

Nella tabella 4. sono riassunti per ciascuno smalto i valori del modulo elastico, che sono stati calcolati secondo le procedure esposte.

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	$E_{S-F}$ [MPa]	Dev. St.	C.V.%
SM001	Grigio	Liquido	7	67000	280.0	0.4%
SM002	Bianco	Liquido	14	67400	2436.3	4%
SM003	Bianco	Liquido	6	65530	2847.2	4%
SM005	Blu + Y	Liquido	31	65260	2628.6	4%
SM006	Blu	Liquido	32	66280	1925.9	3%
SM007	Bianco	Polvere	31	65095	4469.2	7%
SM008	Bianco	Polvere	7	61120	1639.9	3%
SM009	Nero	Polvere	29	64195	2846.4	4%
SM010	Nero	Polvere	3	61000	1300.0	2%
SM011	Nero	Liquido	6	63770	2738.3	4%

Tab.4: Modulo elastico dello smalto porcellanato

Tra gli smalti bianchi quelli ottenuti con tecnologia a liquido (SM002 e SM003) sono più rigidi dei corrispondenti ottenuti con tecnologia a polvere (SM007, SM008). In particolare lo smalto bianco SM002 del fornitore 1 è il più rigido, lo smalto bianco SM008 dello stesso fornitore è il più flessibile. Tra i colorati e in particolare tra i blu, non esistono differenze significative in termini di rigidità dello smalto, seppur lo smalto blu SM006 del fornitore 1 sia lievemente meno flessibile dello smalto blu SM005 dello stesso fornitore, ove a livello di frittura è stata aggiunta l'ittria ( $Y_2O_3$ ). Al contrario tra gli smalti neri esistono differenze sostanziali in termini di modulo elastico dello smalto, passando dallo smalto nero SM010 del fornitore 2 maggiormente flessibile rispetto allo smalto nero SM011 del fornitore 3 ottenuto con tecnologia a liquido. Proprietà elastiche simili a quelle dello smalto nero SM011, possiede lo smalto nero SM009 del fornitore 2 ottenuto con tecnologia a polvere. Lo smalto grigio SM001 del fornitore 3 ottenuto con tecnologia a liquido, assieme allo smalto bianco SM002 del fornitore 1 ottenuto con tecnologia a liquido, sono gli smalti meno flessibili. Si riporta in fig.46, la distribuzione

del modulo elastico del rivestimento per i rivestimenti porcellanati di composizione standard.

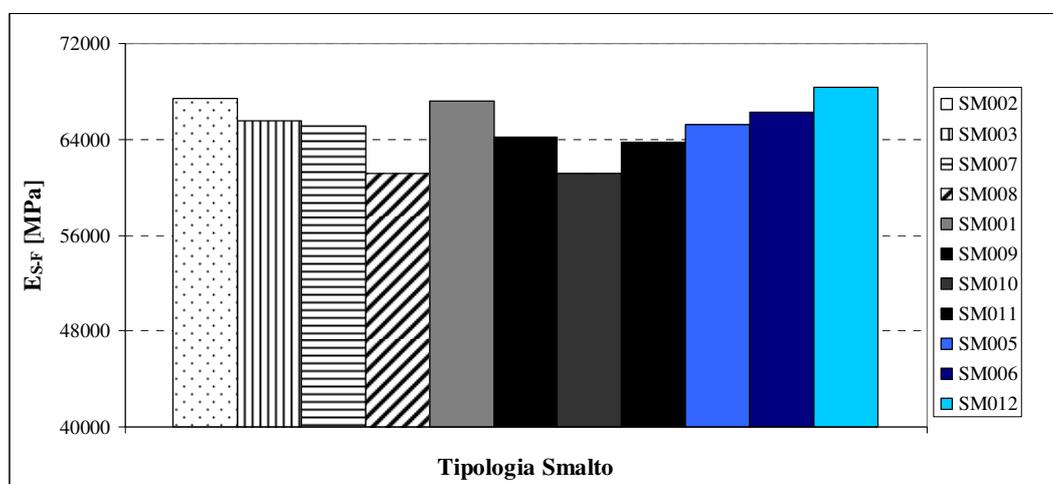


Fig.46: Modulo elastico dello smalto porcellanato: istogrammi

Si riportano poi in tab.n°5 i dati del modulo elastico relativi agli smalti blu SM0012 del fornitore 1 ottenuto con tecnologia a liquido, e gli smalti blu SM012 0.15% e SM030 0.30% dello stesso fornitore, ove a livello di frittura è stata praticata l'aggiunta dell'allumina ( $Al_2O_3$ ) rispettivamente nello 0.15% e nello 0.30% in peso.

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	$E_{S-F}$ [MPa]	Dev. St.	C.V.%
SM012	Blu	Liquido	10	68400	5034.6	7%
SM012 0.15%	Blu	Liquido	10	73300	5450.6	7%
SM012 0.30%	Blu	Liquido	9	80450	7956.7	10%

Tab.5: Modulo elastico dello smalto porcellanato: smalti convenzionali e non

Codice	Colore	Tecnologia	$E_{S-F}$ [MPa]	Scarto %
SM012	Blu	Liquido	68400	-
SM012 0.15%	Blu	Liquido	73300	7%
SM012 0.30%	Blu	Liquido	80450	18%

Tab.6: Modulo elastico dello smalto porcellanato: scarto %

Gli smalti blu non convenzionali SM012 0.15%, SM012 0.30%, sono significativamente più rigidi del corrispondente smalto blu SM012 di composizione standard. In particolare l'aggiunta dell' $Al_2O_3$  nanometrica sortisce un effetto consistente di incremento della rigidità dello smalto, rispettivamente nel 7% e nel 18% per gli smalti blu SM012 0.15% e SM012 0.30% rispetto allo smalto blu SM012 di composizione standard.

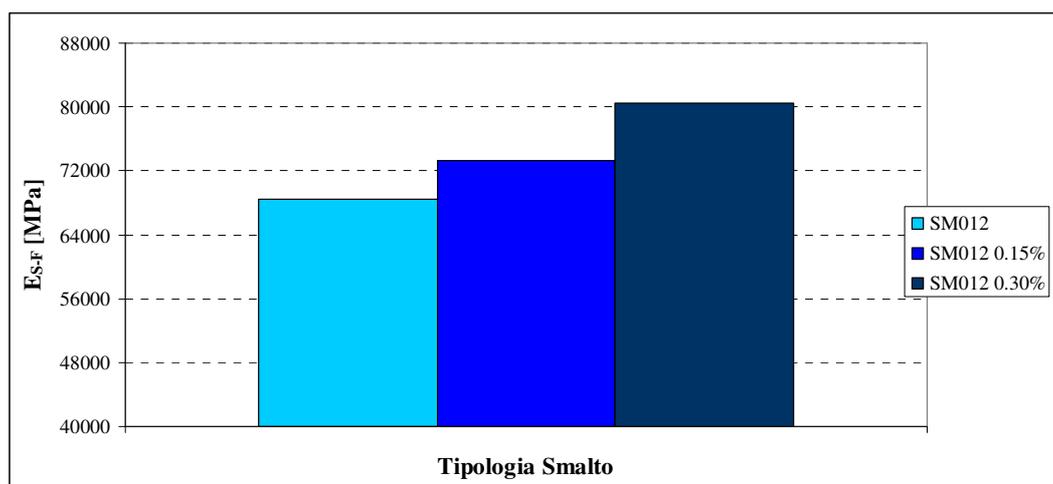


Fig.47.: Modulo elastico dello smalto porcellanato: smalti convenzionali e non (istogrammi)

### 6.3.5.3 Parametri di prima crisi del rivestimento

Nella tabella n°7. sono riassunti per ciascuno smalto i valori del “First Crack Failure” ovvero della prima emissione significativa del rivestimento, che sono stati calcolati secondo la (18).

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	FCF	Dev. St.	C.V.%
SM001	Grigio	Liquido	4	6.59	0.41	6%
SM002	Bianco	Liquido	10	7.76	1.03	13%
SM003	Bianco	Liquido	7	8.74	1.15	13%
SM005	Blu + Y	Liquido	10	7.39	0.55	7%
SM006	Blu	Liquido	10	5.03	0.57	11%
SM007	Bianco	Polvere	12	8.02	1.09	14%
SM008	Bianco	Polvere	2	7.77	0.45	6%
SM009	Nero	Polvere	13	7.74	0.01	0.2%
SM010	Nero	Polvere	3	7.72	0.51	7%
SM011	Nero	Liquido	6	7.32	0.69	9%

Tab.7: First Crack Failure dello smalto porcellanato

E' importante ribadire che la fragilità di un rivestimento come quello porcellanato deve essere esaminata in un contesto più globale, considerando nel loro insieme anche le caratteristiche specifiche. Dai valori ottenuti si ha che gli smalti bianchi presentano

caratteristiche di fragilità simili, fatta eccezione per lo smalto bianco SM007 ottenuto con tecnologia a polvere che risulta essere lievemente meno fragile. Tra gli smalti blu di composizione standard, lo smalto blu SM006 del fornitore 2 ottenuto con tecnologia a liquido, risulta più fragile del corrispondente smalto SM005 dello stesso fornitore, essendo di fatto più rigido. Gli smalti neri presentano caratteristiche di fragilità simili a quelle dei bianchi SM002 e SM008, con piccole variazioni % da smalto a smalto.

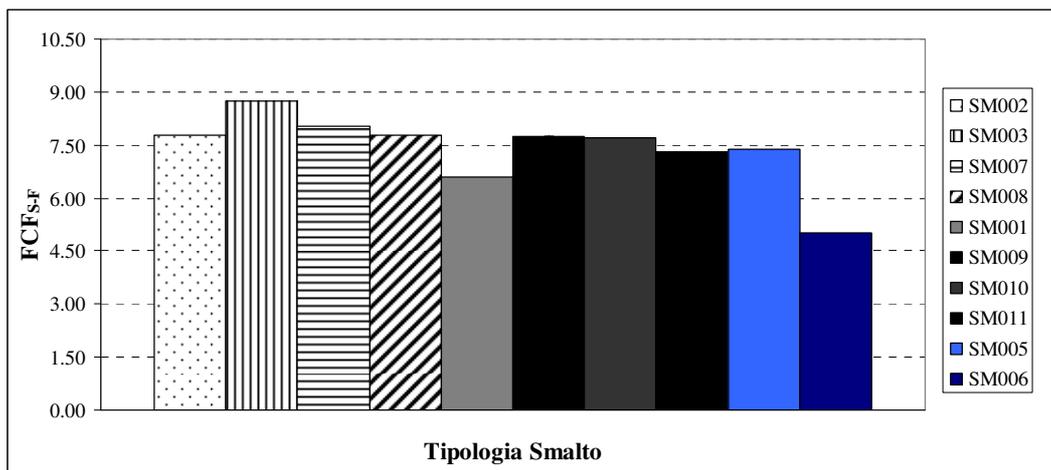


Fig.48.: First Crack Failure

Si riportano poi in tab.n°8 i dati del “First Crack Failure” relativi agli smalti blu SM012 del fornitore 1 ottenuto con tecnologia a liquido, e gli smalti blu SM012 0.15% e SM012 0.30% dello stesso fornitore, ove a livello di frittura è stata praticata l’aggiunta dell’allumina ( $Al_2O_3$ ) rispettivamente nello 0.15% e nello 0.30% in peso.

Codice	Colore	Tecnologia	Ripetizioni	FCF	Dev. St.	C.V.%
SM012	Blu	Liquido	10	4.83	0.61	13%
SM012 0.15%	Blu	Liquido	8	5.28	0.57	11%
SM012 0.30%	Blu	Liquido	4	10.26	0.75	7%

Tab.8: First Crack Failure dello smalto porcellanato: smalti convenzionali e non

Dall’esame dei dati ottenuti si osserva che gli smalti blu non convenzionali SM012 0.15%, ed SM012 0.30%, risultano meno fragili del corrispondente smalto blu di composizione standard. Si ricordi l’effetto tenacizzante prima discusso, indotto dall’aggiunta dell’ $Al_2O_3$  nanometrica.

Oltre alla prima emissione acustica significativa del rivestimento, tra i parametri caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato sono stati calcolati la curvatura di prima crisi e il livello di tensione e deformazione di prima crisi del rivestimento. In particolare sono stati calcolati la tensione e la deformazione di prima

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

crisi dello smalto alle fibre tese del rivestimento. E' importante considerare che l'aliquota di tensione di prima crisi determinata per il particolare campione testato, non tiene conto del livello di tensione residua preesistente nel rivestimento. Pertanto per determinare il livello di tensione effettiva che ha determinato la crisi dello smalto per il particolare campione considerato, è necessario sottrarre alla tensione di prima crisi dello smalto calcolata, quella residua di compressione determinata per il campione in esame alla fibra di smalto. Si riportano in tab. n°9 i dati relativi alla tensione e deformazione di prima crisi determinati per i campioni esaminati, che non tengono conto del livello di tensione residua preesistente nel campione smaltato. La tabella n°9 proposta contiene i dati relativi alle tipologie SM002, SM003, SM007, SM008.

SM002			SM003			SM007		
Codice	$\sigma$ [MPa]	$\epsilon$	Codice	$\sigma$ [MPa]	$\epsilon$	Codice	$\sigma$ [MPa]	$\epsilon$
20cr1216d	1.70E+02	3.12E-03	40gzl211c	1.59E+02	2.89E-03	2bgp141a	1.75E+02	2.49E-03
20cr1218c	1.92E+02	3.28E-03	40gzl212c	1.55E+02	3.16E-03	2bgp141b	1.70E+02	2.53E-03
20cr1218d	1.90E+02	3.41E-03	40gzl212d	1.55E+02	2.89E-03	2bgp142a	1.35E+02	3.28E-03
20cr1219c	1.89E+02	2.83E-03	40gzl213c	1.60E+02	3.03E-03	2bgp142b	1.46E+02	3.14E-03
20cr1219d	2.00E+02	2.67E-03	40gzl213d	1.63E+02	2.97E-03	2bgp241a	1.48E+02	4.12E-03
20cr12110c	1.87E+02	3.05E-03				2bgp241b	1.23E+02	2.26E-03
20cr12110d	1.94E+02	2.84E-03				2bgp242a	1.52E+02	3.13E-03
2bcr12b	1.86E+02	2.59E-03				2bgp242b	1.33E+02	3.46E-03
2bcr19	2.07E+02	2.26E-03				4bgp131a	1.37E+02	3.54E-03
4cr2119	1.78E+02	3.84E-03				4bgp131b	1.33E+02	2.51E-03
4cr2120	1.58E+02	4.48E-03				4bgp132b	1.43E+02	2.62E-03
4cr2120b	1.72E+02	3.35E-03				4bgp230b	1.60E+02	2.64E-03
4cr1218a	1.77E+02	2.97E-03				2bgp40a	1.28E+02	3.21E-03
						2bgp40b	1.21E+02	3.11E-03
						2bgp172a	2.05E+02	2.39E-03
						2bgp172b	2.46E+02	2.72E-03
						2bgp192a	2.14E+02	2.47E-03
						4bgp213a	1.35E+02	2.75E-03
						4bgp30a	1.09E+02	1.47E-03
						20gzp214c	1.84E+02	2.58E-03
						20gzp211c	1.56E+02	2.34E-03
						20gzp211d	1.72E+02	2.61E-03
						20gzp212c	1.59E+02	2.64E-03
						20gzp212d	1.85E+02	2.77E-03
						20gzp214d	1.73E+02	2.43E-03
						20gzp213d	2.07E+02	2.92E-03
						20gzp213c	1.62E+02	2.42E-03
						2bgp140a	1.41E+02	3.82E-03
						2bgp140b	1.49E+02	2.29E-03

SM008		
Codice	$\sigma$ [MPa]	$\epsilon$
40crp2116a	8.75E+01	3.09E-03
40crp2116b	1.13E+02	2.83E-03
40crp2112a	1.34E+02	2.91E-03
40crp2110d	1.17E+02	2.69E-03
40crp2113d	1.27E+02	3.52E-03
40crp2110c	1.02E+02	2.47E-03

Tab. 9.: Tensione e deformazione di prima crisi: Smalti bianchi (SM002, SM003, SM007, SM008)

Le curve ottenute della tensione dello smalto con la deformazione sono quelle caratteristiche di un materiale fragile. Si presentano nel grafico di fig.50 le curve

*Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

tensione – deformazione per gli smalti bianchi SM002, SM003, ottenuti con tecnologia a liquido, e SM007, SM008 ottenuti con tecnologia a polvere. Si osserva che gli smalti SM002, ed SM003 ottenuti con tecnologia a liquido sono più rigidi dello smalto bianco SM007, ottenuto con tecnologia a polvere. Inoltre in coerenza con quanto osservato nelle corrispondenti curve meccaniche, la crisi del rivestimento giunge per i rivestimenti porcellanati bianchi, SM002, SM003, ad un livello di tensione maggiore, a riprova della maggiore resistenza alla deformazione che mostrano questi rivestimenti. A questo livello di tensione corrisponde come più volte riscontrato, la genesi di una popolazione di eventi acustici di alta energia acustica e di numero di conteggi elevato. Tra gli smalti blu, è significativo il confronto tra lo smalto SM012 0.15% che raggiunge in conseguenza della maggiore tenacità, livelli di tensione significativamente più alti rispetto agli smalti di composizione standard. Nel confronto tra gli smalti neri si ha in coerenza con quanto osservato dall'analisi parametrica delle emissioni acustiche, che lo smalto SM010 realizza alla prima crisi i livelli di tensione e deformazione maggiori.

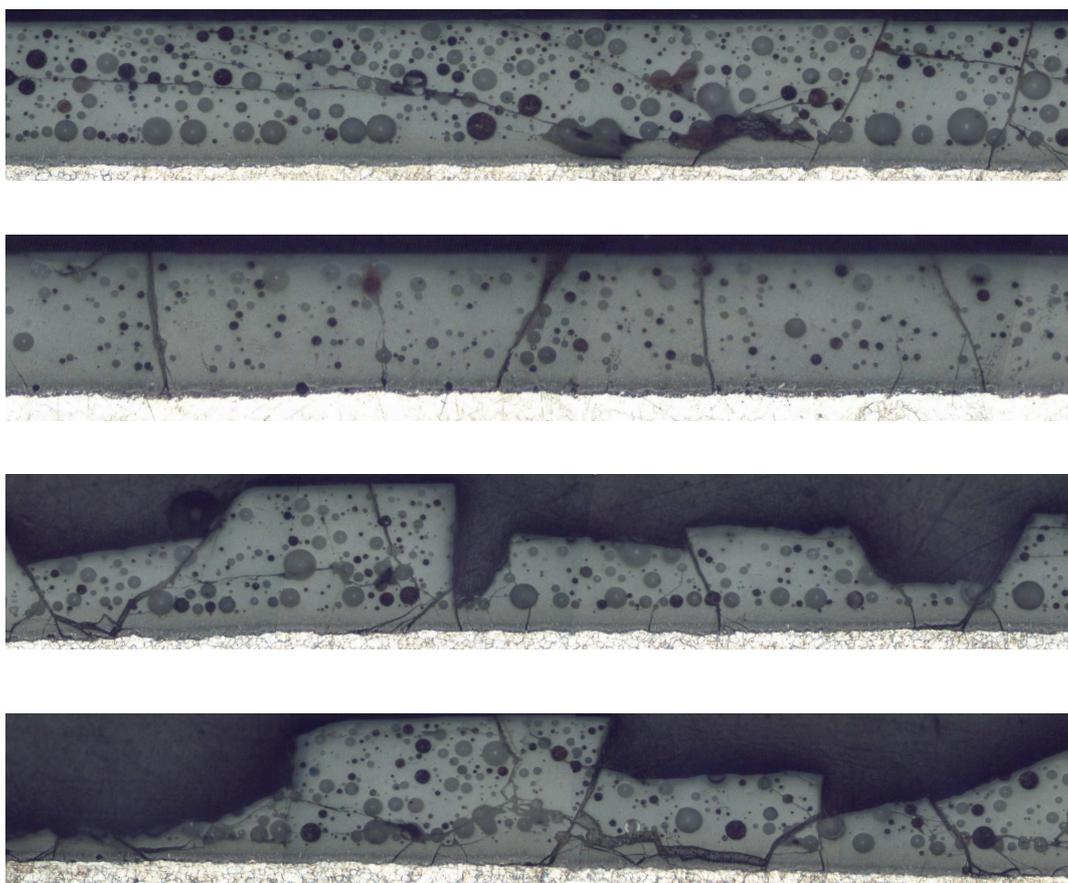


Fig.49: Sezioni post.-test : Smalti SM002 , SM003, SM007, SM008

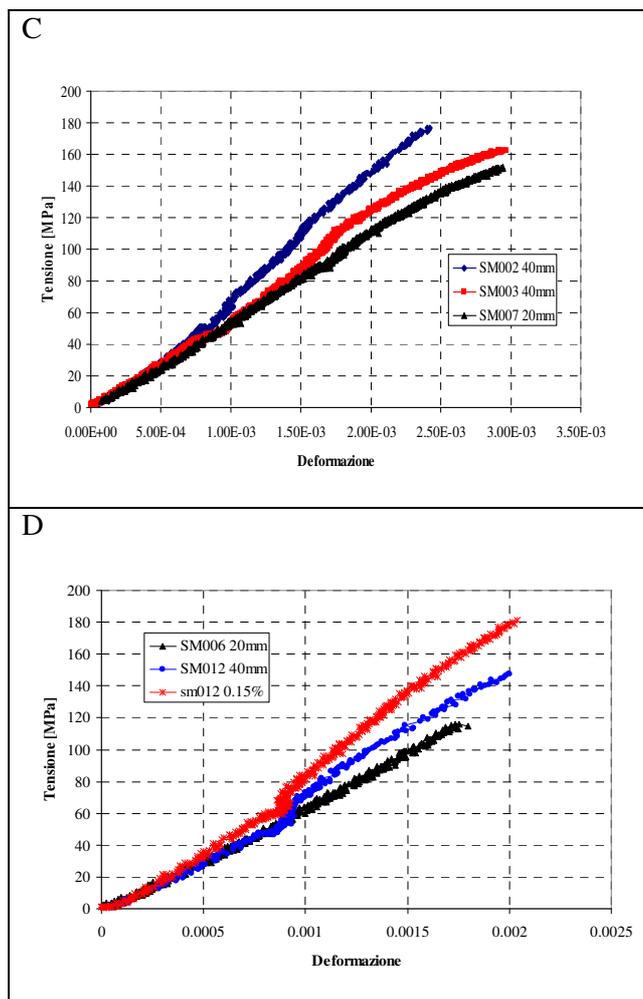


Fig.50: Curve “Tensione Smalto - Deformazione” per provini appartenenti alla tipologia dei Bianchi (C) e dei Blu (D)

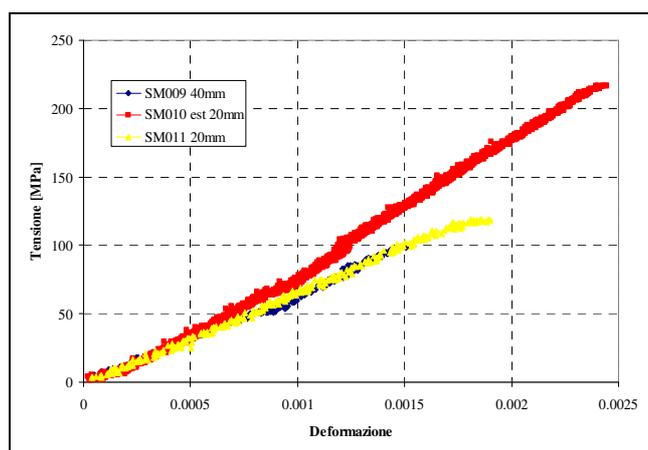


Fig.50: Curve “Tensione Smalto - Deformazione” per provini appartenenti alla tipologia dei Neri (E)

Si presentano a corredo le sezioni post – test di alcuni campioni porcellanati (fig.49), ove sono stati applicati gli smalti bianchi delle tipologie SM002, SM003, ottenuti con

tecnologia a liquido, e quelli delle tipologie SM007, SM008, ottenuti con tecnologia a polvere. Analizzando gli esami micrografici eseguiti, emerge negli smalti bianchi delle tipologie SM002 ed SM003, la chiara presenza di linee di frattura che attraversano lo spessore dello smalto, senza alcun evidente sfaldamento del rivestimento porcellanato. Contrariamente in quelli ottenuti con tecnologia a polvere il processo di frattura è decisamente più severo, causa la quasi completa asportazione di straterelli di smalto, ben più marcata nello smalto bianco SM008, ottenuto con tecnologia a polvere. Si può pertanto asserire che gli smalti ottenuti con tecnologia a liquido, sono più compatti e resistenti di quelli ottenuti con tecnologia a polvere, essendo i primi caratterizzati da densità più elevate, con densità % di bolle più contenute, che fanno il composito decisamente più tenace. A chiarimento di ciò si possono mettere a confronto la sezione post-test della tipologia SM003, con quella dello smalto bianco SM008 danneggiata quasi completamente.

#### 6.3.6 Mappe di relazione e conclusioni

Le indagini fin qui esposte consentono di costruire delle mappe che pongono in relazione alcuni dei parametri misurati. Si presentano pertanto le mappe di relazione tra i parametri funzionali (modulo elastico, first crack failure) e i parametri di struttura (densità, densità % di bolle, durezza HV, rugosità Ra).

In particolare si riportano le seguenti mappe di relazione:

- Modulo elastico [MPa] - Densità [ $\text{kg/m}^3$ ]
- Modulo elastico [MPa] - Microdurezza [MPa]
- Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno
- Modulo elastico [MPa] – Densità % di bolle
- Modulo elastico [MPa] – Circolarità
- Modulo elastico [MPa] – Diametro [ $\mu\text{m}$ ]
- Modulo elastico [MPa] – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]
- First Crack Failure - Densità [ $\text{kg/m}^3$ ]
- First Crack Failure - Microdurezza [MPa]
- First Crack Failure - Densità % di pieno
- First Crack Failure - Densità % di bolle
- First Crack Failure - Circolarità
- First Crack Failure - Diametro [ $\mu\text{m}$ ]
- First Crack Failure - Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

Si propongono a seguire le relazioni tra i vari parametri determinati, fornendo per ciascun legame proposto la retta di regressione lineare al fine di apprezzare la bontà del fitting lineare eseguito. Si parte dal considerare il legame tra il modulo elastico e la densità [kg/m<sup>3</sup>] dello smalto porcellanato, presentandolo prima per gli smalti bianchi , poi per quelli colorati, come illustrato in fig.51,52,53, 54 e 55.

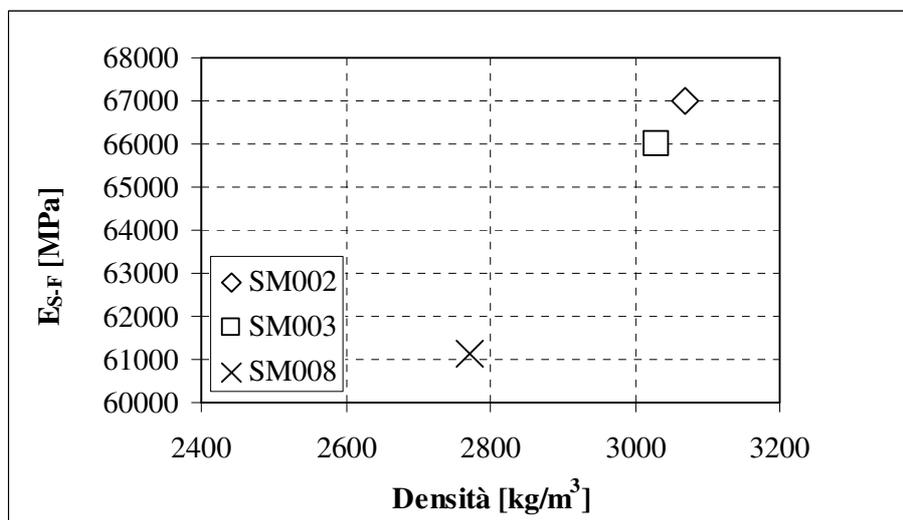


Fig.51: Modulo elastico [MPa] – Densità sperimentale [kg/m<sup>3</sup>]: Smalti Bianchi

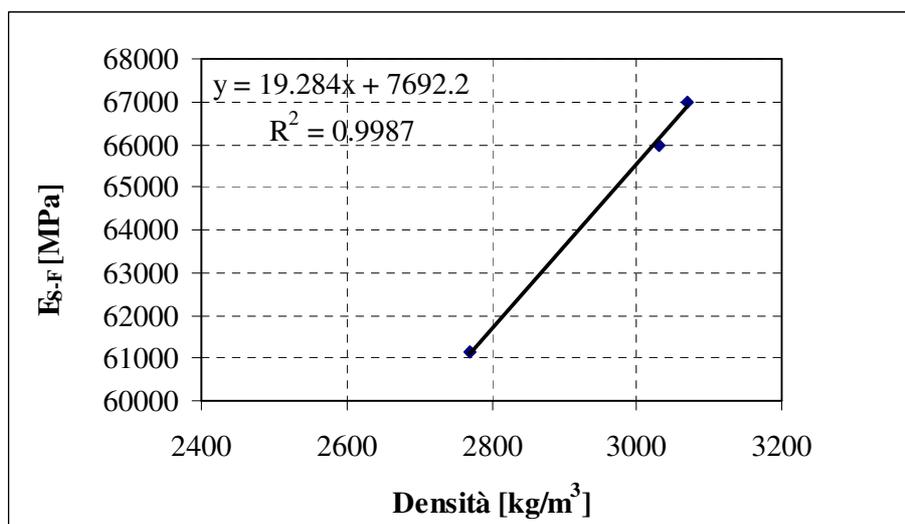


Fig.51bis: Modulo elastico [MPa] – Densità sperimentale [kg/m<sup>3</sup>] con retta di regressione lineare

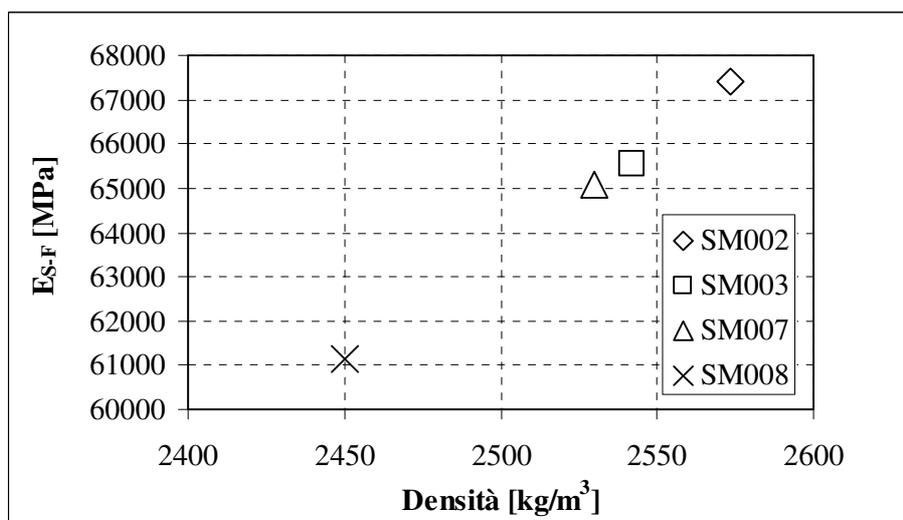


Fig.52: Modulo elastico [MPa] – Densità teorica [kg/m³]: Smalti Bianchi

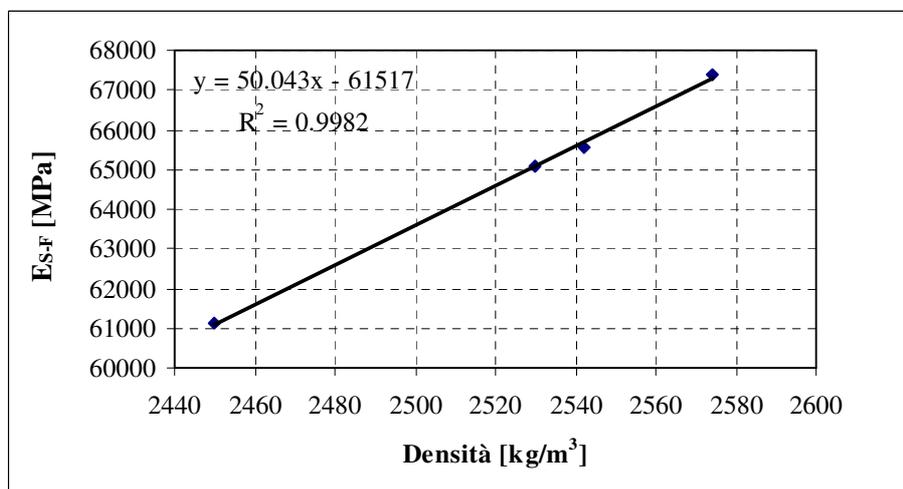


Fig.52bis: Modulo elastico [MPa] – Densità teorica [kg/m³] con retta di regressione lineare

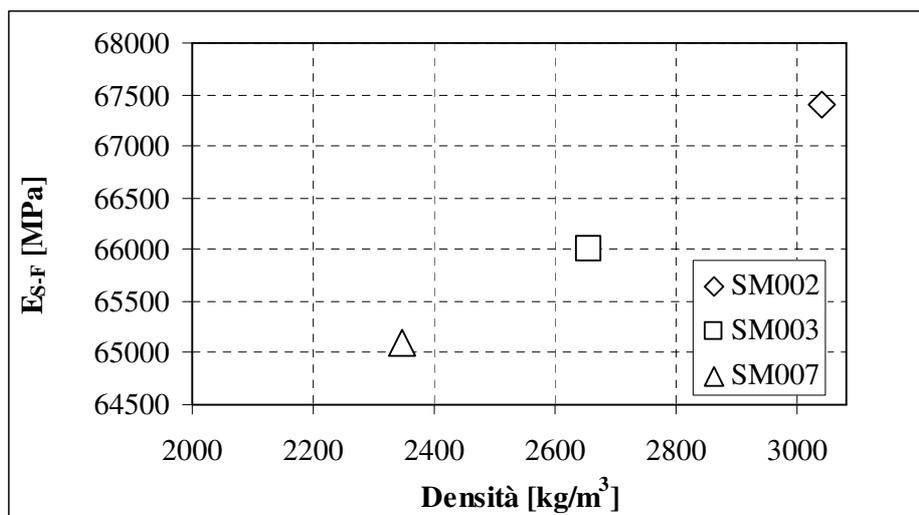


Fig.53: Modulo elastico [MPa] – Densità media [kg/m³] : Smalti bianchi

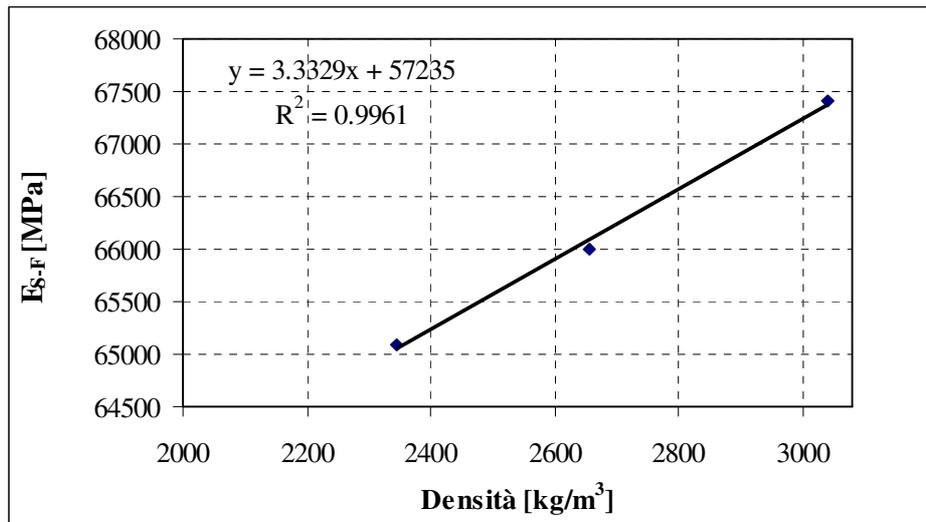


Fig.53bis: Modulo elastico [MPa] – Densità media [kg/m³] con retta di regressione lineare

Si osserva chiaramente come esista un legame diretto tra le due grandezze investigate. Gli smalti bianchi più densi sono tendenzialmente i più rigidi. In particolare lo smalto bianco SM002 del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a liquido, è il più rigido e il più denso. Contrariamente lo smalto bianco SM008 dello stesso fornitore, ottenuto con tecnologia a polvere, è il più flessibile e quello con densità minore. Inoltre gli smalti bianchi ottenuti con tecnologia a liquido sono tendenzialmente più densi e quindi più rigidi, dei corrispondenti ottenuti con tecnologia a polvere. Ciò è riconducibile alla differente microstruttura che caratterizza questa categoria di smalti, ove l'aggiunta delle argille, che fungono da agenti sospensivanti, consente di controllare la genesi e la distribuzione delle bolle in seno allo smalto.

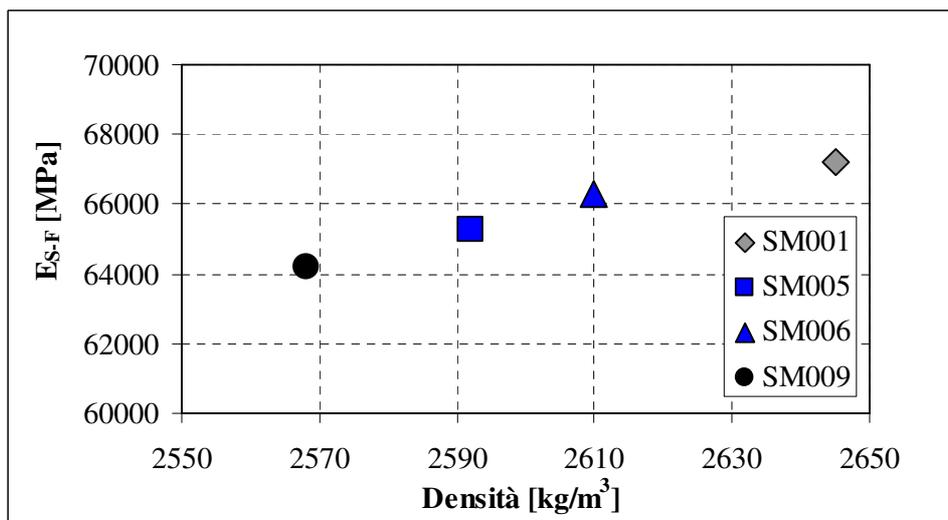


Fig.54: Modulo elastico [MPa] – Densità sperimentale [kg/m³]: smalti colorati

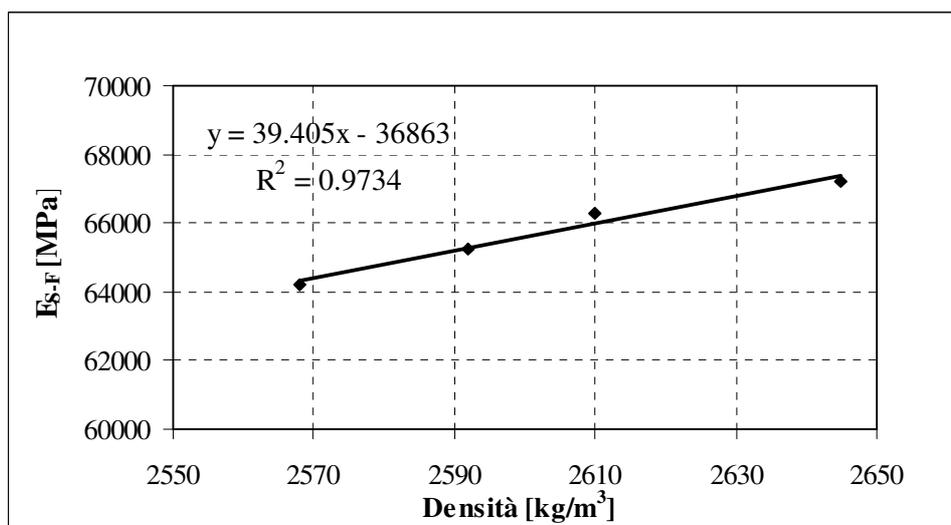


Fig.54bis: Modulo elastico [MPa] – Densità sperimentale  $[\text{kg/m}^3]$  con regressione lineare

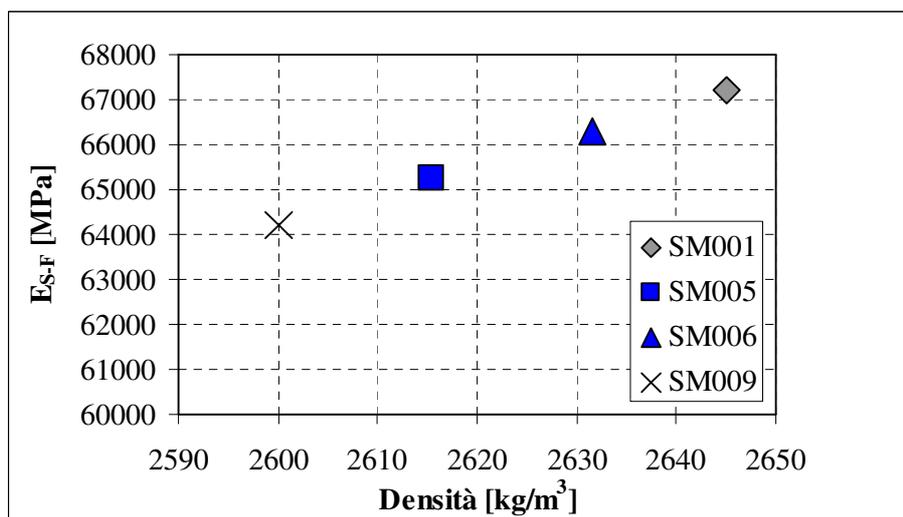


Fig.55(A): Modulo elastico [MPa] – Densità media  $[\text{kg/m}^3]$ : Smalti colorati

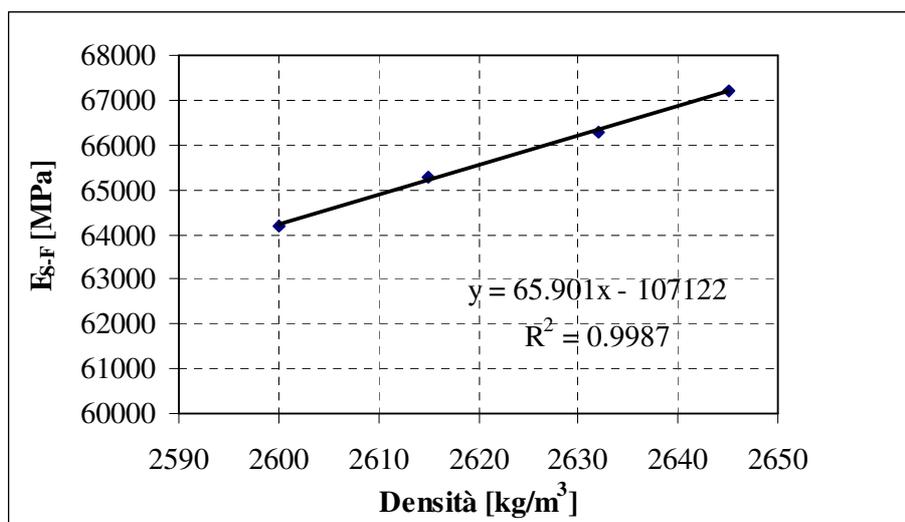


Fig.55(A)bis: Modulo elastico [MPa] – Densità media  $[\text{kg/m}^3]$  con regressione lineare

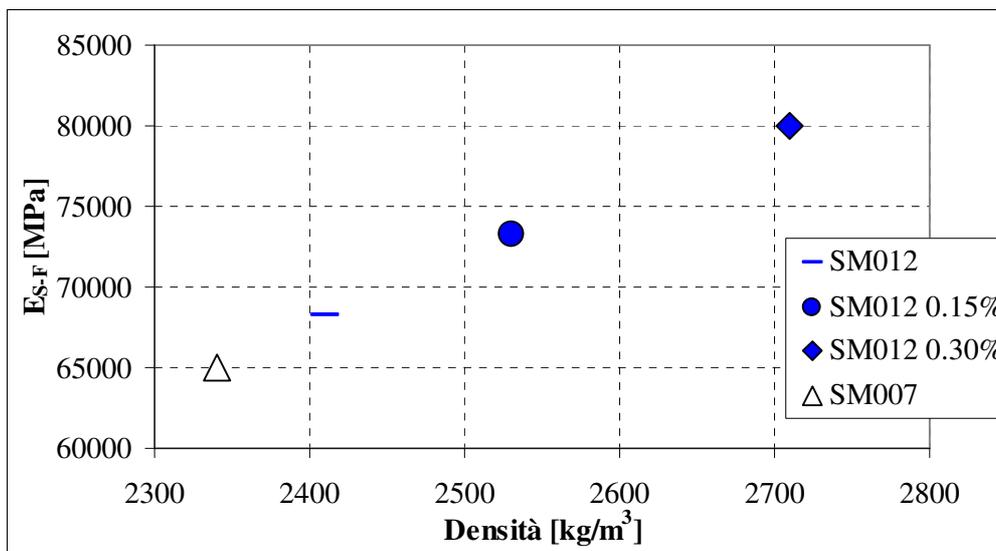


Fig.55(B): Modulo elastico [MPa] – Densità media [ $\text{kg/m}^3$ ]: Smalti bianchi e colorati

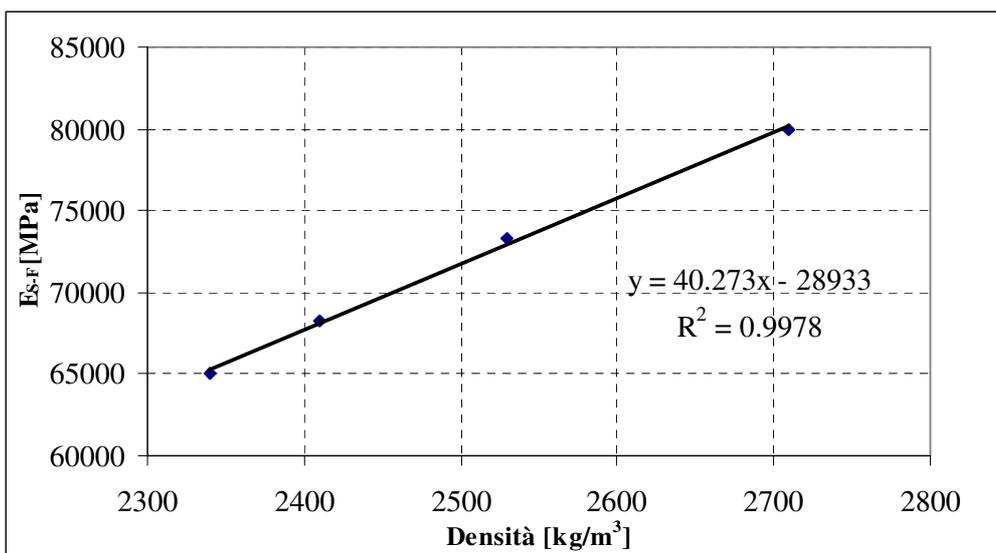


Fig.55(B)bis: Modulo elastico [MPa] – Densità media [ $\text{kg/m}^3$ ] con retta di regressione lineare

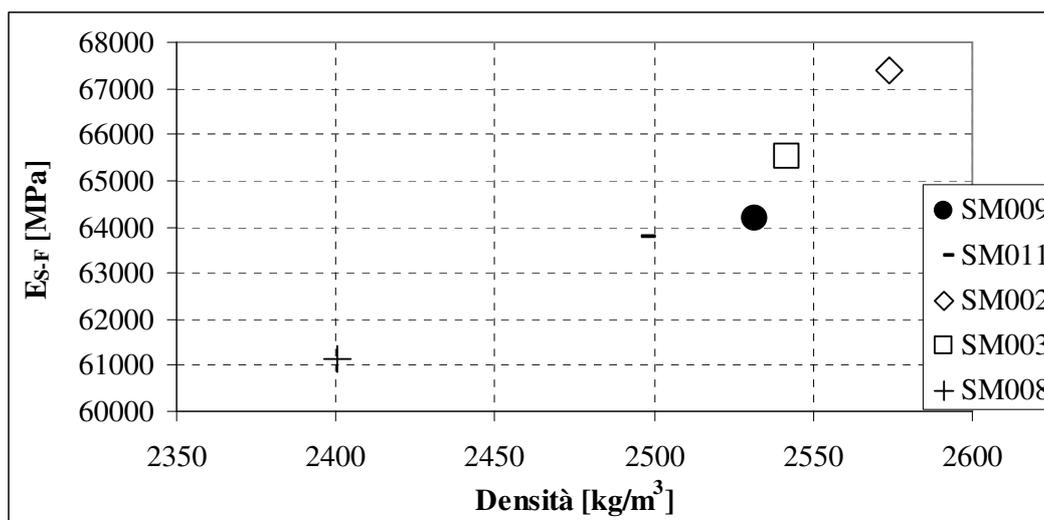


Fig.55(C): Modulo elastico [MPa] – Densità media [kg/m<sup>3</sup>]: Smalti bianchi e colorati

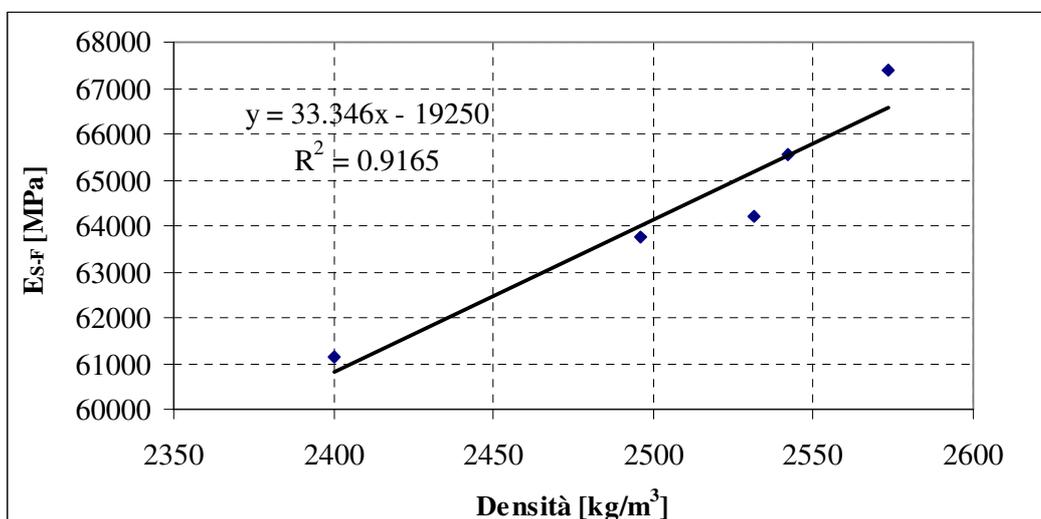


Fig.55(C)bis: Modulo elastico [MPa] – Densità media [kg/m<sup>3</sup>] con retta di regressione lineare

Analoghe considerazioni si estendono agli smalti colorati, in merito al legame diretto riscontrato tra le due grandezze in esame. In particolare gli smalti grigio SM001 del fornitore 3, e blu SM005, SM006 del fornitore 2, ottenuti con tecnologia a liquido, sono più densi e più rigidi dello smalto nero SM009 del fornitore 2, ottenuto con tecnologia a polvere.

Si considera poi il legame tra il modulo elastico [MPa] dello smalto porcellanato e la microdurezza [MPa] del rivestimento. Si parte dal considerare gli smalti bianchi, e poi a seguire quelli colorati, come illustrato nei grafici di fig.56 e 57.

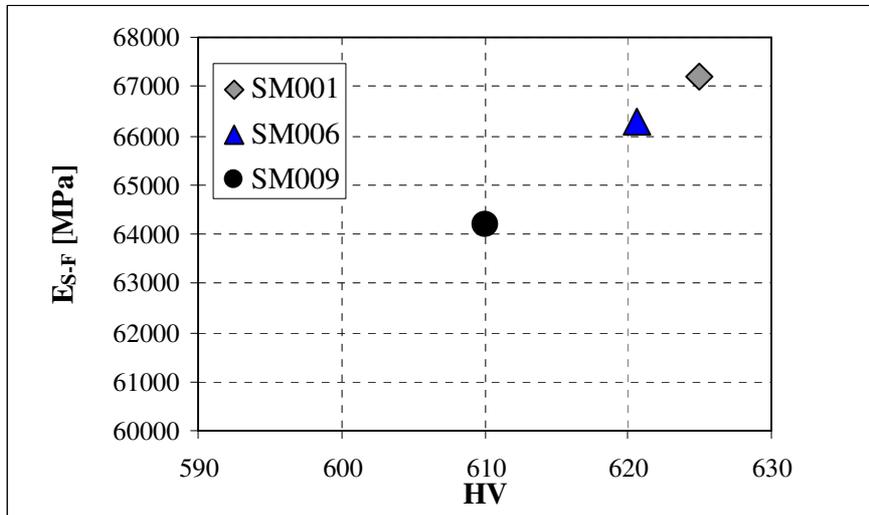


Fig.56: Modulo elastico [MPa] – Microdurezza [MPa] : smalti bianchi

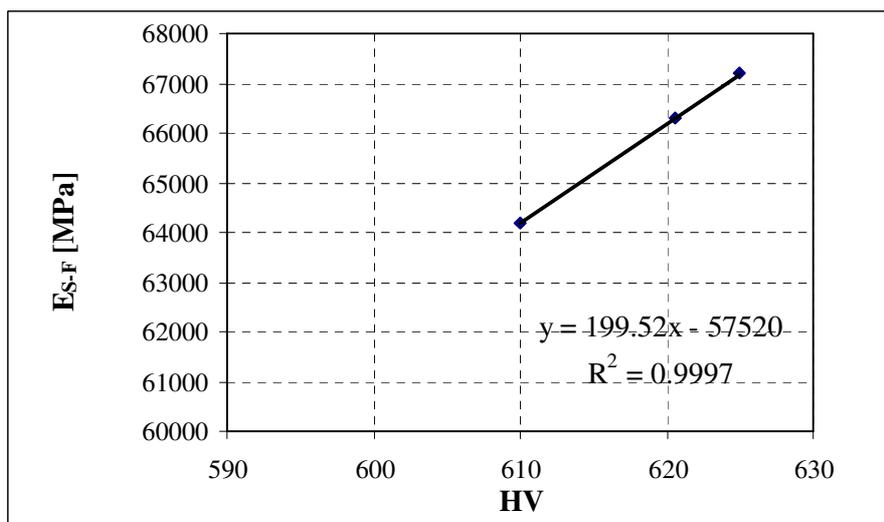


Fig.56bis: Modulo elastico [MPa] – Microdurezza [MPa] con retta di regressione lineare

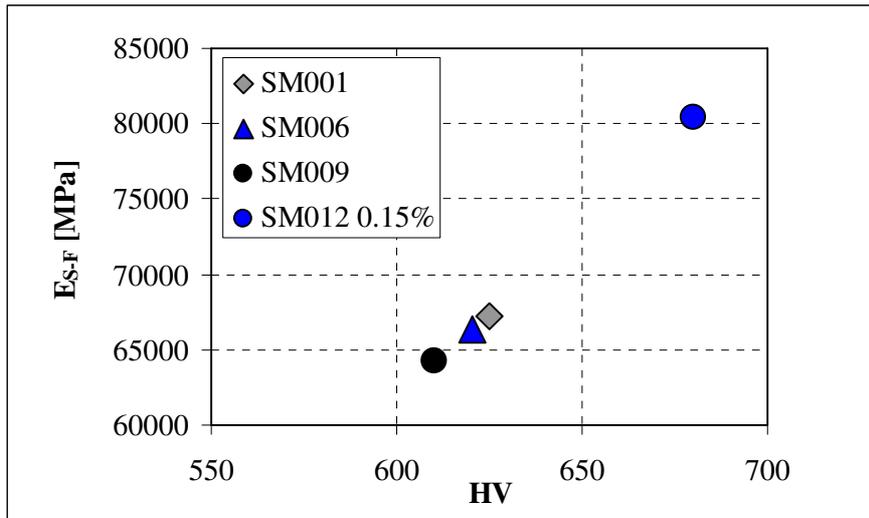


Fig.57: Modulo elastico [MPa] – Microdurezza [MPa] : Smalti colorati

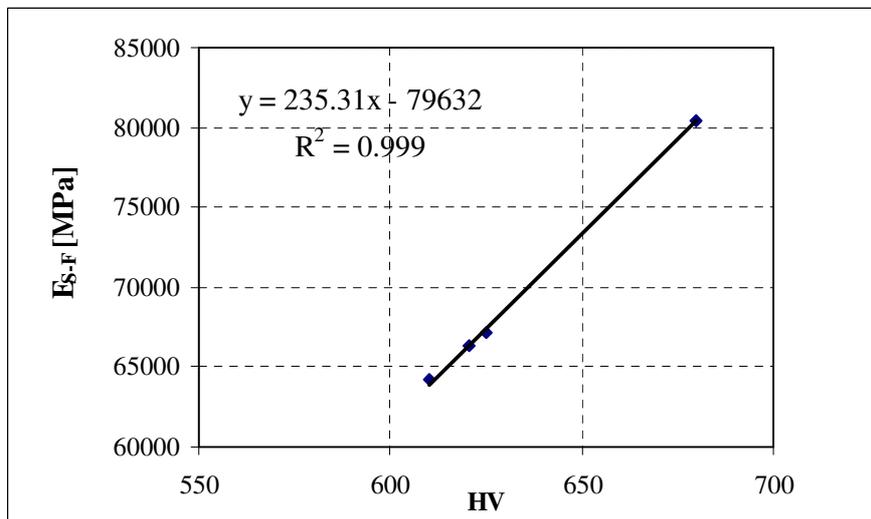


Fig.57bis: Modulo elastico [MPa] – Microdurezza [MPa] con regressione lineare

Si osserva un legame diretto tra le due grandezze investigate, essendo del resto della stessa natura il legame riscontrato tra la densità e la microdurezza del rivestimento porcellanato. Tra gli smalti bianchi, lo smalto SM002 del fornitore 1 ottenuto con tecnologia a liquido, è il più denso, il più rigido, e quello di durezza maggiore. Contrariamente lo smalto SM008 dello stesso fornitore, ottenuto con tecnologia a polvere, risulta quello di durezza minore, avendo la densità più bassa ed essendo conseguentemente il più flessibile. Tra gli smalti colorati si ritrova lo stesso tipo di legame tra le grandezze investigate, con gli smalti ottenuti con tecnologia a liquido SM012 0.15% del fornitore 1, SM001 del fornitore 1, SM006 del fornitore 2, più rigidi e di durezza maggiore dello smalto nero SM009 del fornitore 2, ottenuto con tecnologia a polvere.

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

Si prendono poi in esame i legami tra il modulo elastico del rivestimento e i parametri di microstruttura del rivestimento, quali densità % di pieno, densità % di bolle, circolarità e diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ].

Si parte dal considerare il legame tra il modulo elastico e la densità % di pieno per gli smalti bianchi e poi a seguire per quelli colorati, come proposto nei grafici di fig.58,59,60.

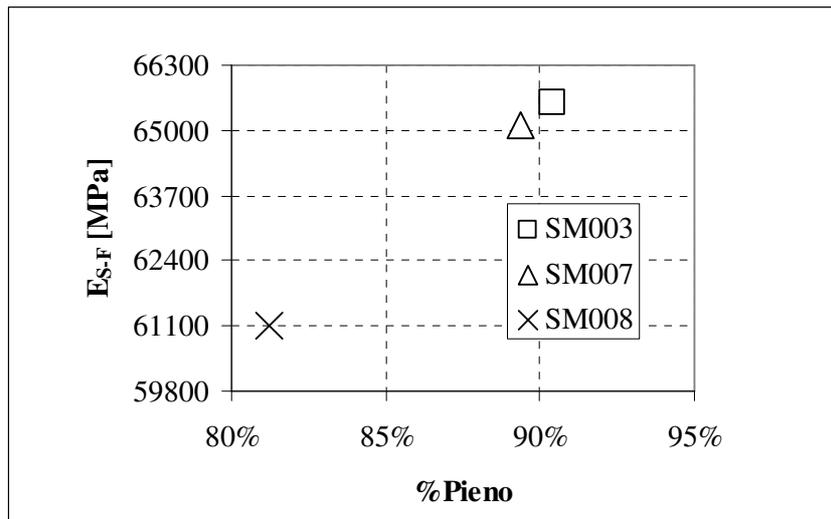


Fig.58: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno: Smalti bianchi

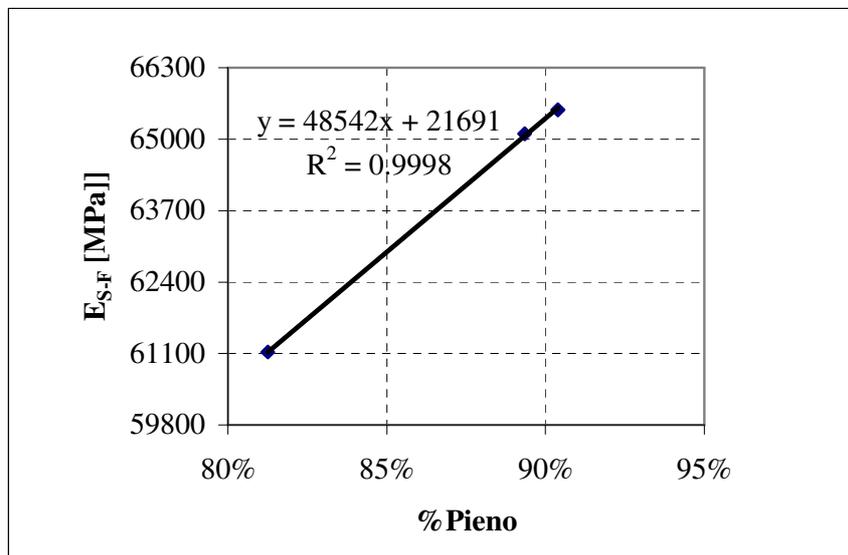


Fig58bis.: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno con regressione lineare

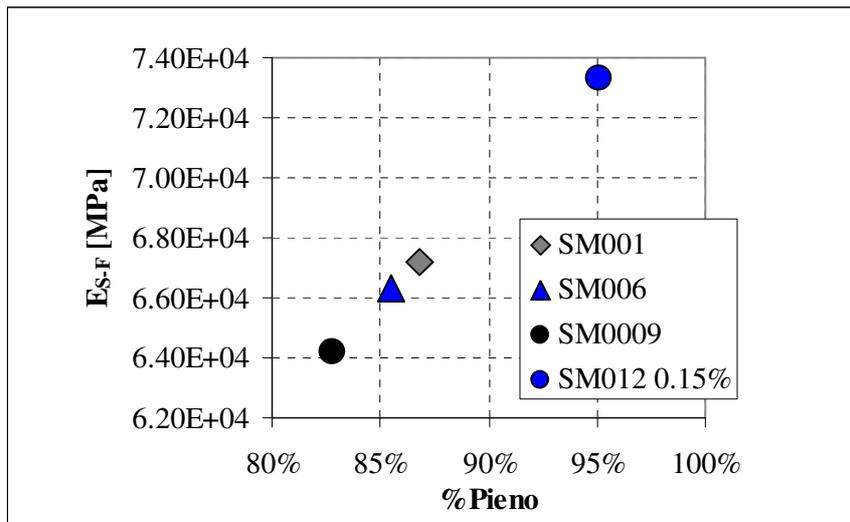


Fig.59: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno: Smalti colorati

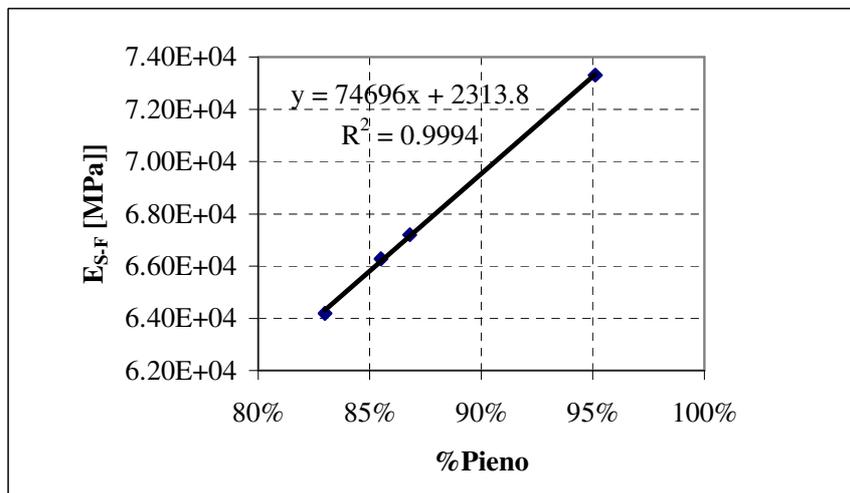


Fig.59bis: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

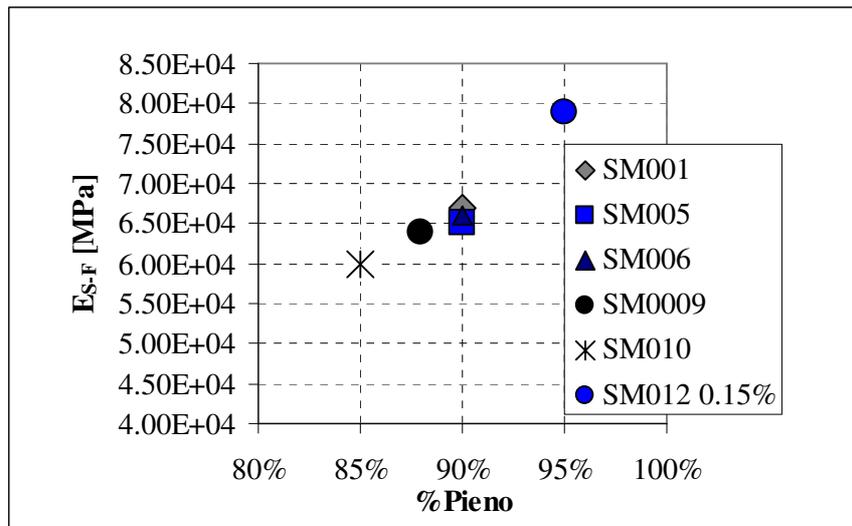


Fig.60: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno: Smalti colorati

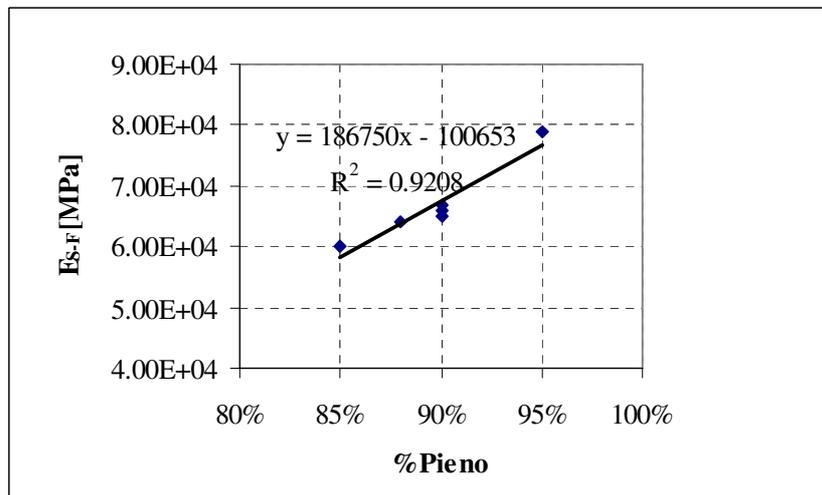


Fig.60bis: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

Come è intuitivo supporre si riconosce anche in questo caso un legame diretto tra le due grandezze investigate, che fa corrispondere agli smalti più densi quelli più rigidi. Tra gli smalti bianchi lo smalto bianco SM003 del fornitore 2, ottenuto con tecnologia a liquido, è più denso e dunque più rigido del corrispondente smalto bianco SM008 del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a polvere. Tra i colorati, gli smalti a liquido sono più densi e più rigidi degli smalti neri a polvere SM009, SM010. In particolare tra gli smalti blu, lo smalto di composizione non convenzionale SM012 0.15% è più denso e più rigido dei corrispondenti smalti blu SM005, SM006, ottenuti con tecnologia a liquido. E' importante osservare come gli smalti SM012 0.15%, SM012 0.30%, si manifesti causa l'aggiunta dell'allumina nanometrica un chiaro effetto densificante, oltre a quello già sortito dall'aggiunta delle argille. Infine si presenta in fig.61, la mappa di relazione tra le due grandezze considerate, per gli smalti bianchi e colorati.

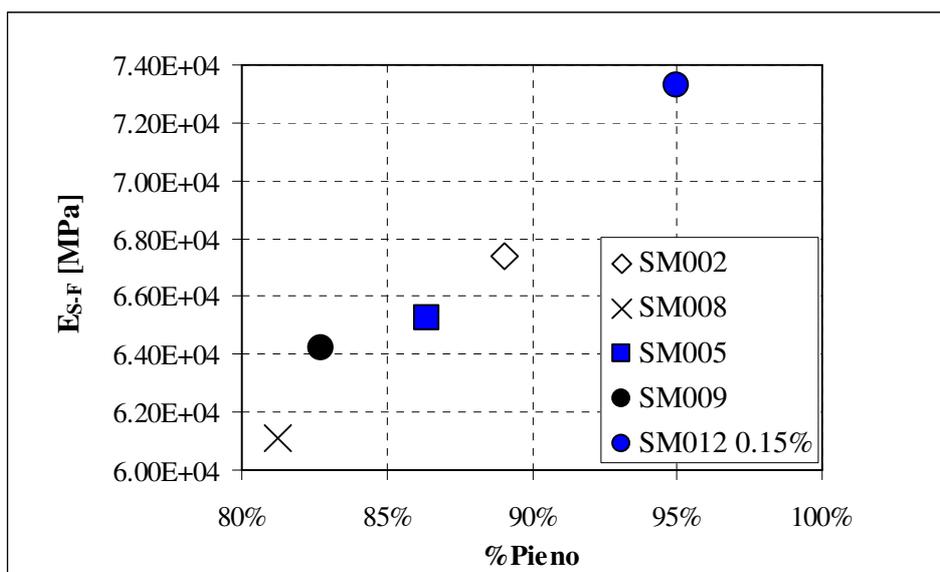


Fig.61: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno: smalti bianchi e colorati

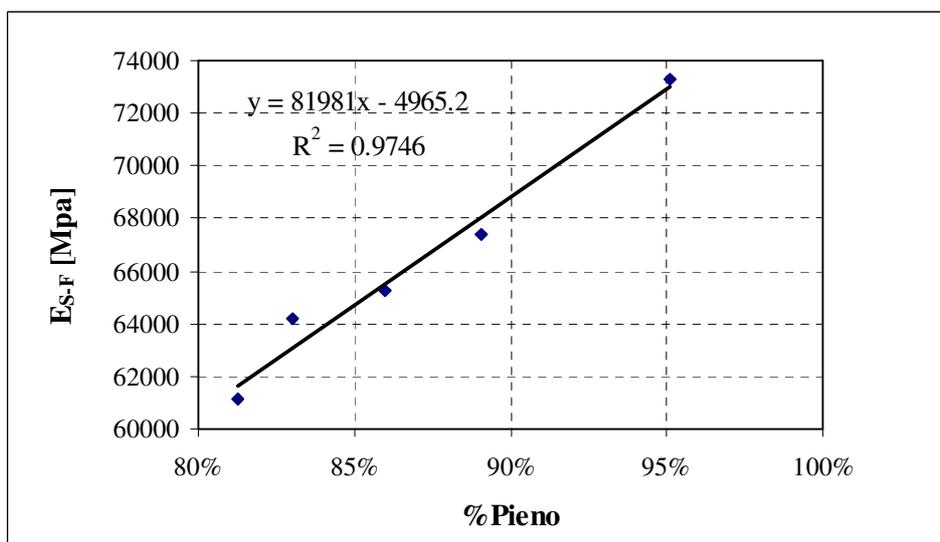


Fig.61bis: Modulo elastico [MPa] – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

Di natura inversa è invece il legame tra il modulo elastico [MPa] e la densità % di bolle dello smalto porcellanato. Si presentano in rassegna per gli smalti bianchi prima, e poi per i colorati il legame tra le grandezze considerate, nei grafici di fig.62, 63.

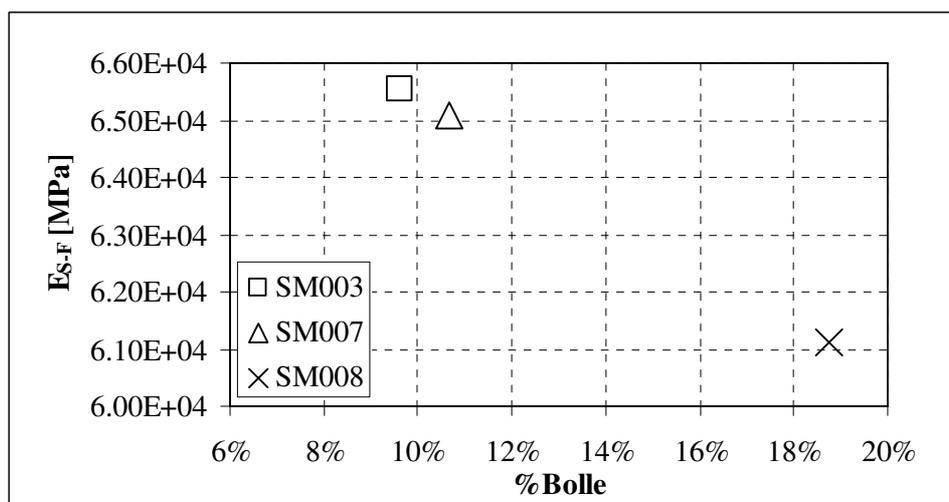


Fig.62: Modulo elastico [MPa] – Densità % di bolle: Smalti bianchi

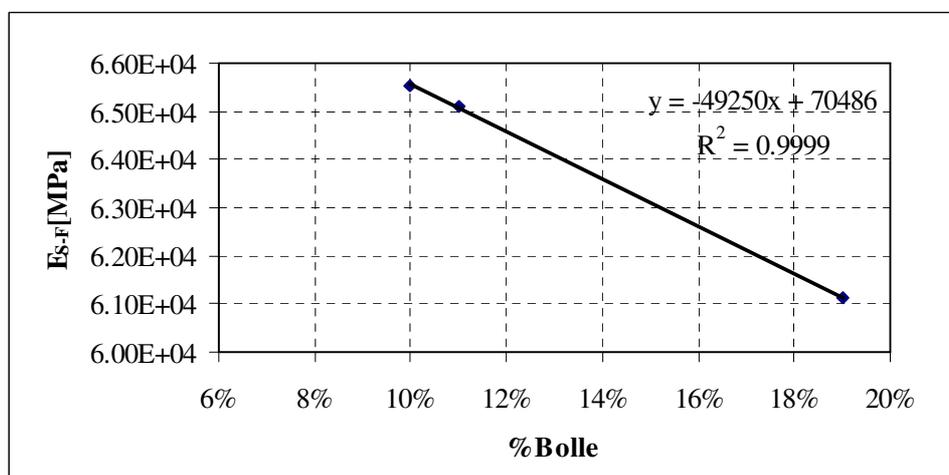


Fig.62bis: Modulo elastico [MPa] – Densità % di bolle con retta di regressione lineare

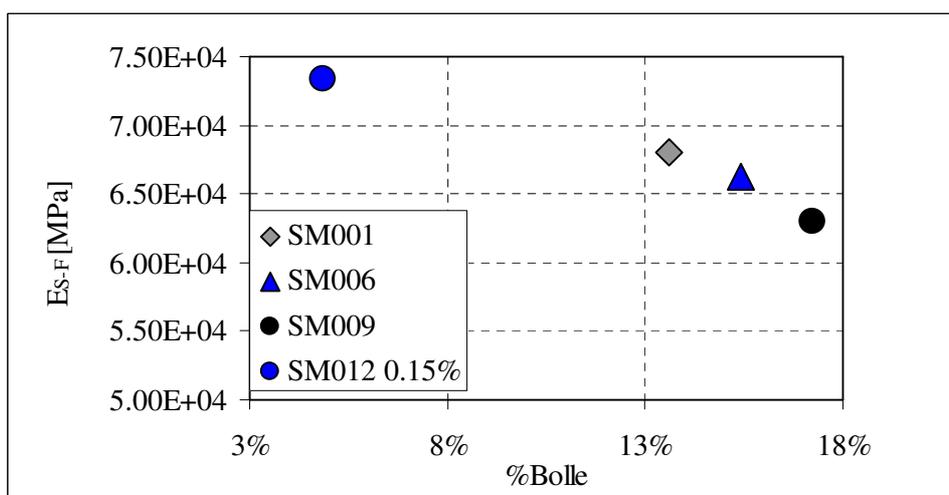


Fig.63: Modulo elastico [MPa] – Densità % di bolle: Smalti colorati

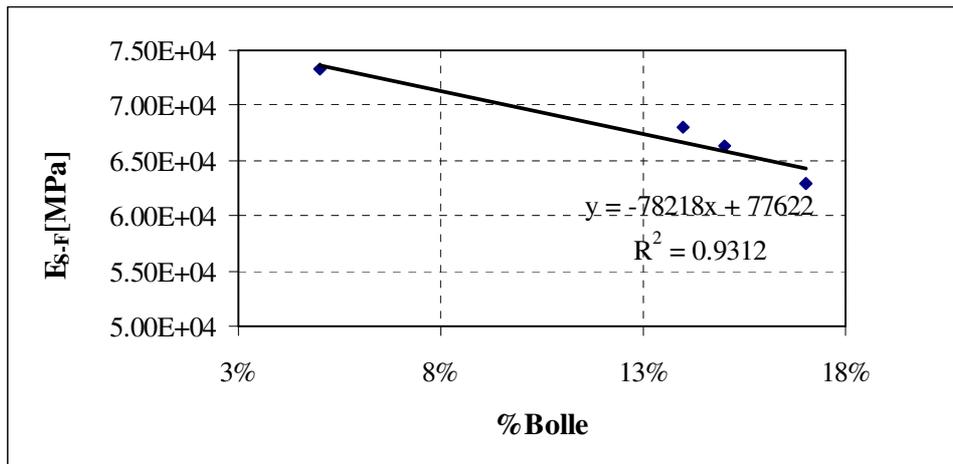


Fig.63bis: Modulo elastico [MPa] – Densità % di bolle con retta di regressione lineare

Ad una migliore comprensione del legame esistente tra la rigidità di uno smalto porcellanato e la sua densità % di bolle, concorre il legame della rigidità di uno smalto porcellanato con la circolarità e il diametro [ $\mu\text{m}$ ] delle bolle in seno allo smalto. Distribuzioni di bolle di piccolo diametro, e tipicamente tondeggianti riducono le concentrazioni delle tensioni nel materiale, contrariamente alle distribuzioni di bolle di grande diametro e non perfettamente circolari, che fungono da sedi di cedevolezza naturali. Nei rispettivi casi l'effetto di indebolimento della rigidità della struttura composita è determinante nella seconda delle due eventualità.

Si parte con il considerare il legame tra il modulo elastico e la rotondità o circolarità media delle bolle in seno allo smalto, come proposto nei grafici di fig.64 e 65.

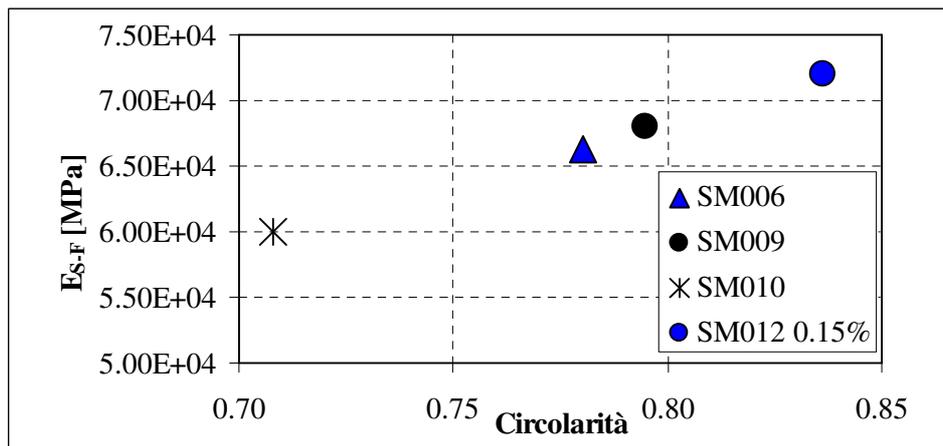


Fig.64: Modulo elastico [MPa] – Circolarità delle bolle: Smalti colorati

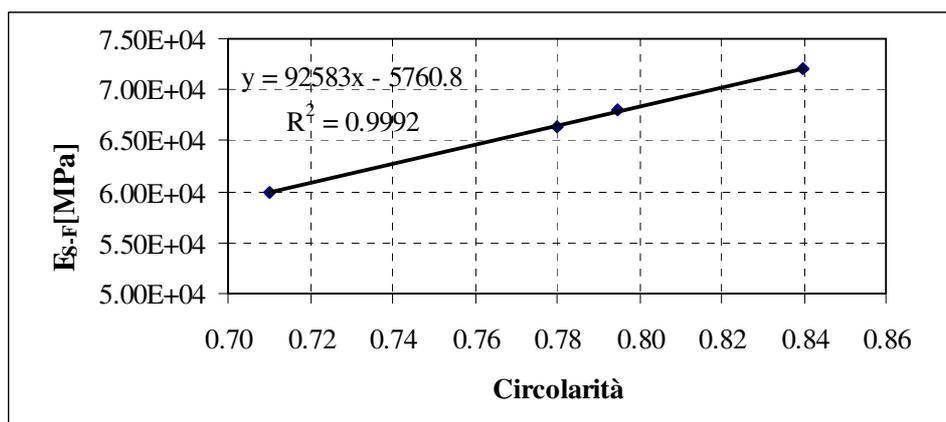


Fig.64bis: Modulo elastico [MPa] – Circolarità delle bolle con retta di regressione lineare

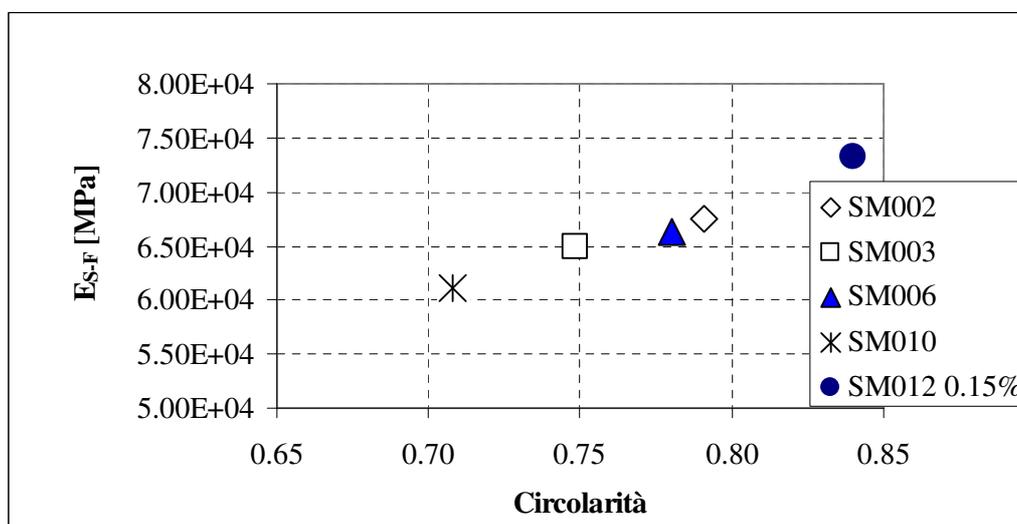


Fig.65: Modulo elastico [MPa] – Circolarità delle bolle: smalti bianchi e colorati

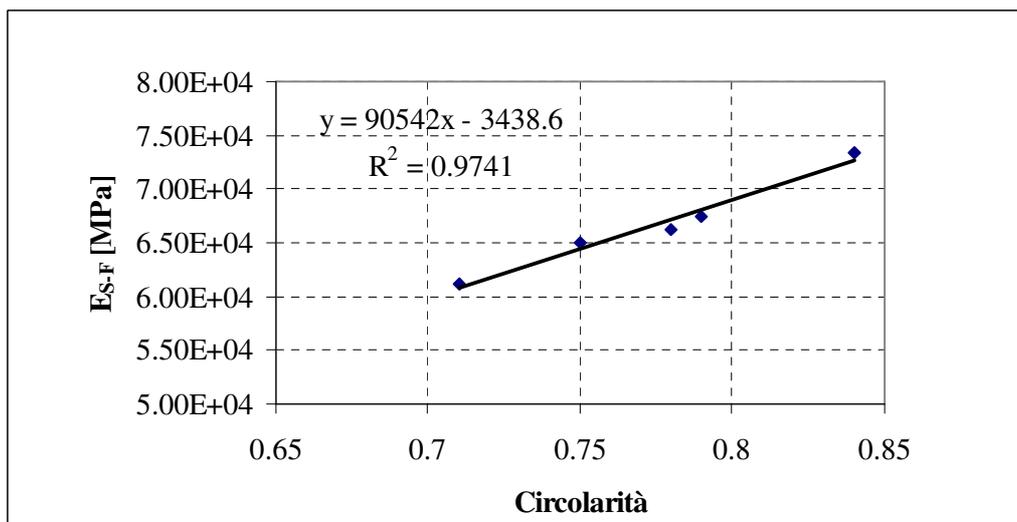


Fig.65bis Modulo elastico [MPa] – Circolarità delle bolle con retta di regressione lineare

*Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato*

Si riconosce il legame diretto tra il modulo elastico dello smalto porcellanato e la circolarità delle bolle in seno allo smalto, che fa corrispondere agli smalti con distribuzioni di bolle maggiormente tondeggianti, quelli tendenzialmente più rigidi, fungendo queste ultime da barriere alla propagazione delle cricche. Come anticipato, negli smalti ottenuti con tecnologia a liquido, l'aggiunta delle argille determina lo sviluppo di bolle con distribuzione controllata, più rade e di piccolo diametro negli strati più interni, e più numerose e di diametro maggiore negli strati di rivestimento più superficiali. Contrariamente negli smalti ottenuti con tecnologia a polvere, la distribuzione delle bolle è maggiormente non uniforme da strato a strato, essendo la genesi delle bolle principalmente ricondotta alla presenza di aria negli spazi interstiziali. Resta da considerare la relazione tra il modulo elastico dello smalto porcellanato e il diametro delle bolle in seno allo smalto, di natura chiaramente inversa rispetto al precedente. Allo scopo si propongono i grafici di fig. 66, 67, 68, 69,70.

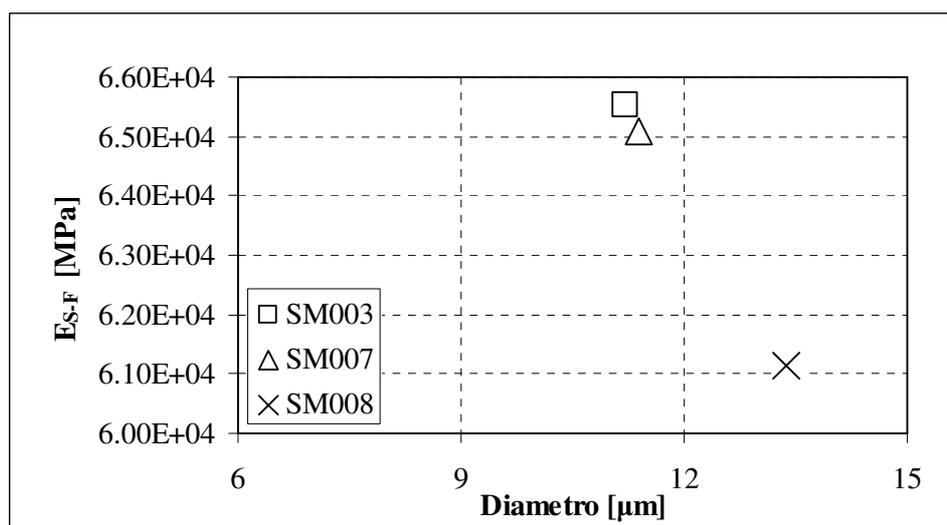


Fig.66: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [µm]: smalti bianchi

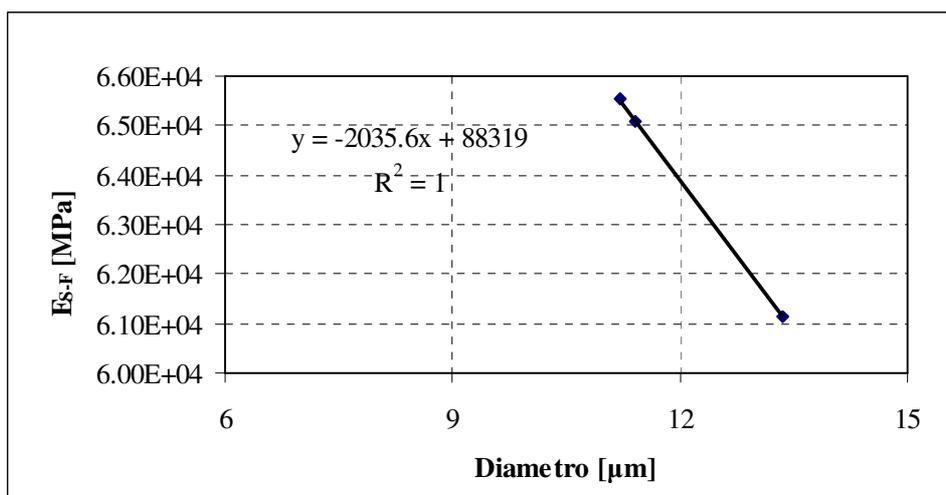


Fig.66bis: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

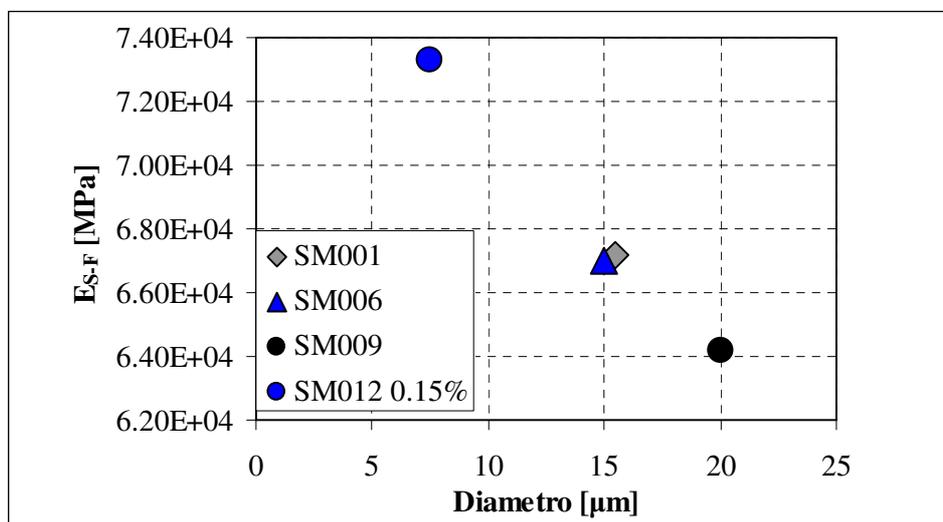


Fig.67: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ]: smalti colorati

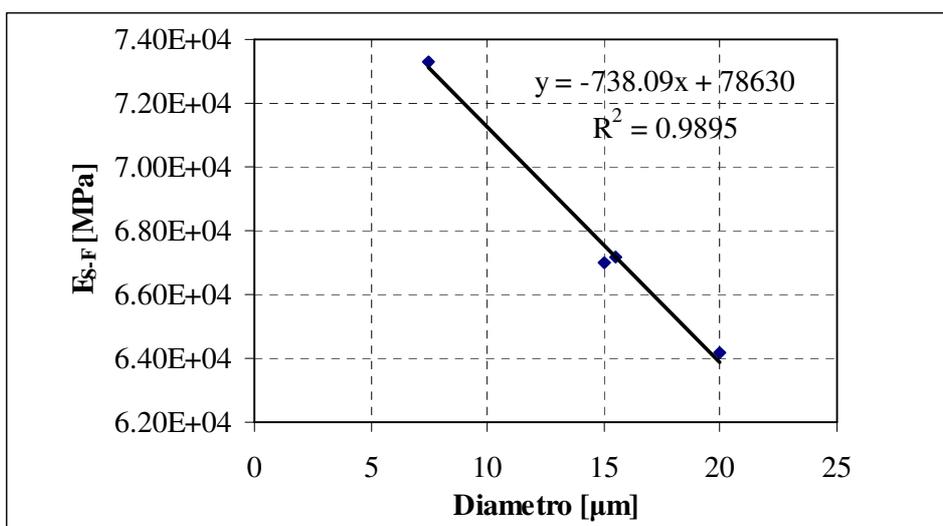


Fig.67bis: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

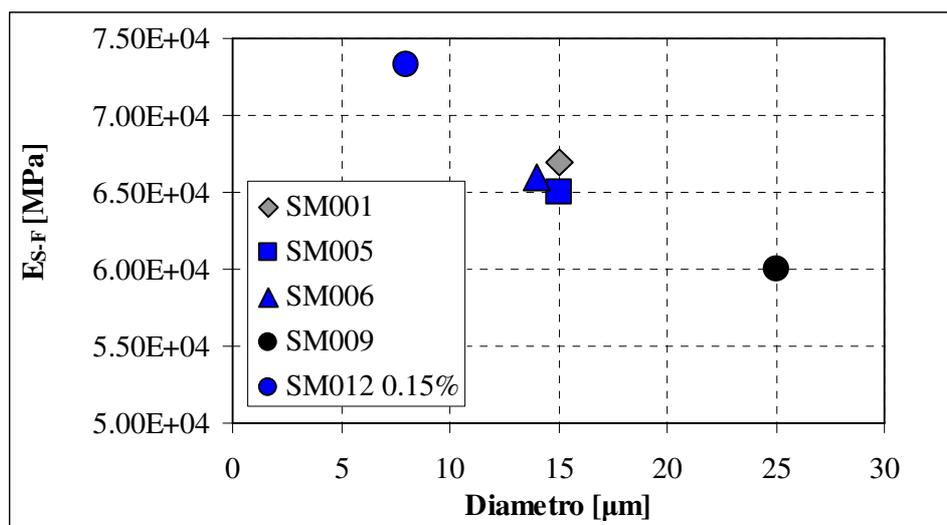


Fig.68: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ]: smalti colorati

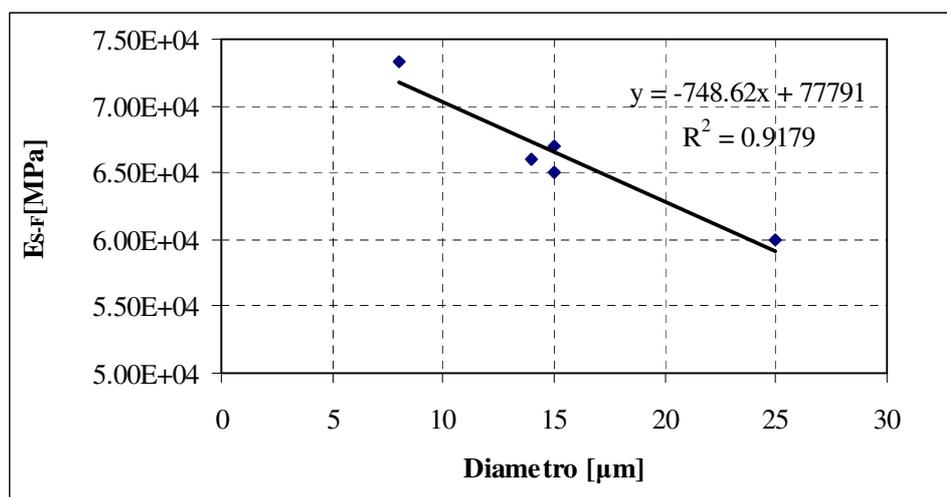


Fig.68bis: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

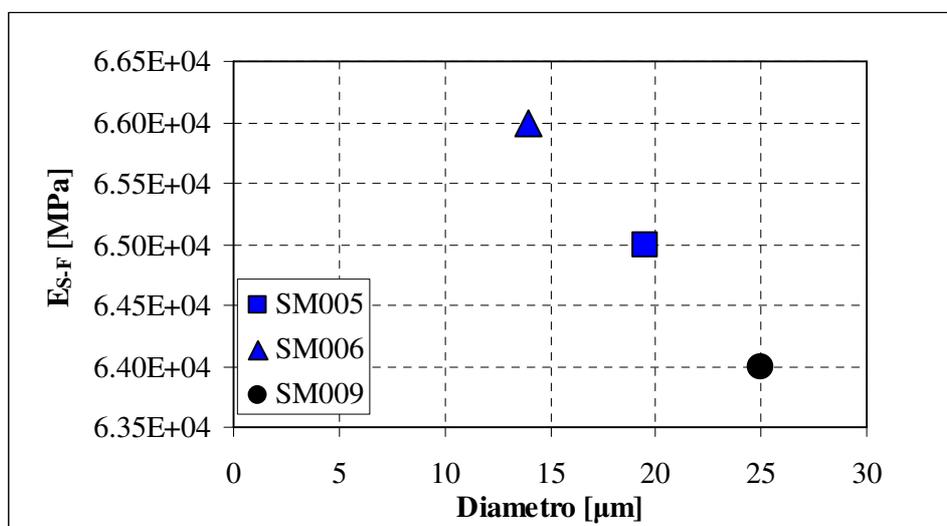


Fig.69: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ]: smalti colorati

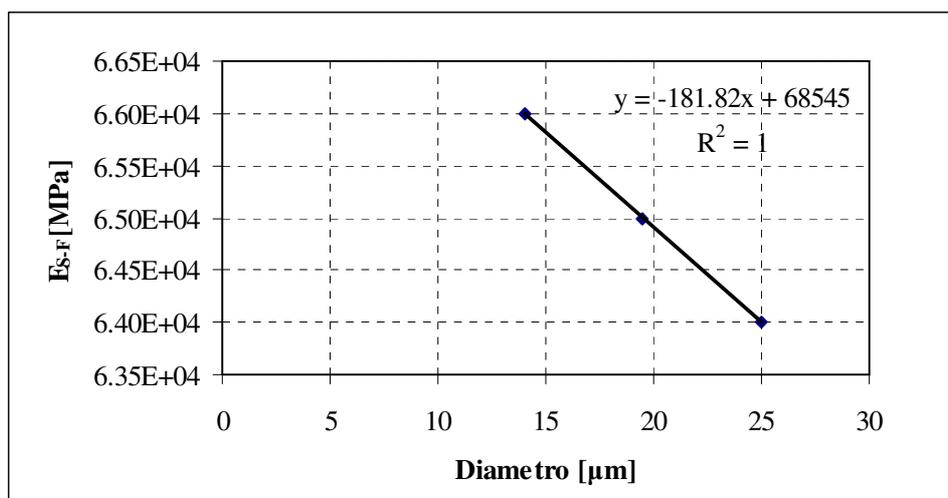


Fig.69bis: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

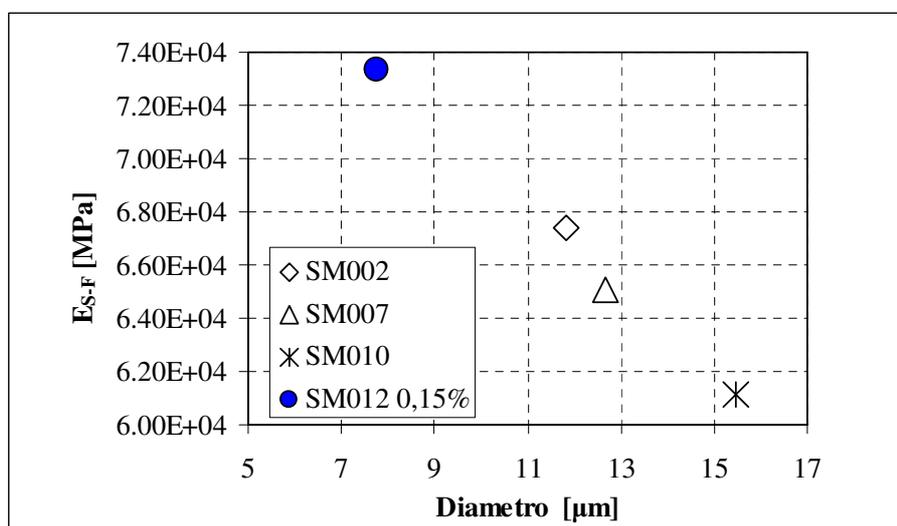


Fig.70: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ]: smalti bianchi e colorati

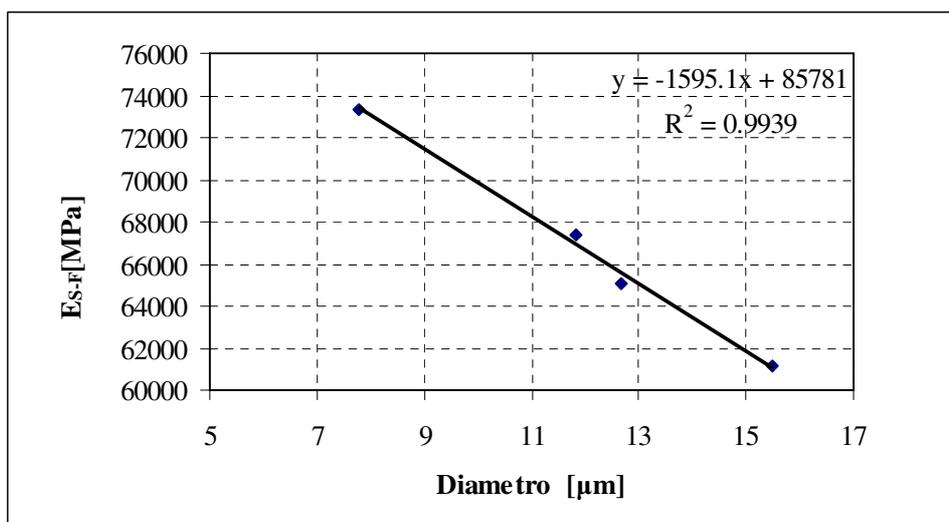


Fig.70bis: Modulo elastico [MPa] – Diametro delle bolle [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

Distribuzioni di bolle di grande diametro infragiliscono sensibilmente lo smalto. In particolare gli smalti ottenuti con tecnologia a polvere esibiscono distribuzione di bolle di diametro medio maggiore rispetto a quelli ottenuti con tecnologia a liquido, risultando in conseguenza più fragili. Si considera poi il legame esistente tra il modulo elastico e la rugosità del rivestimento porcellanato, mostrato nelle mappe di fig.71, proposta per gli smalti colorati, ed assieme per i bianchi e i colorati.

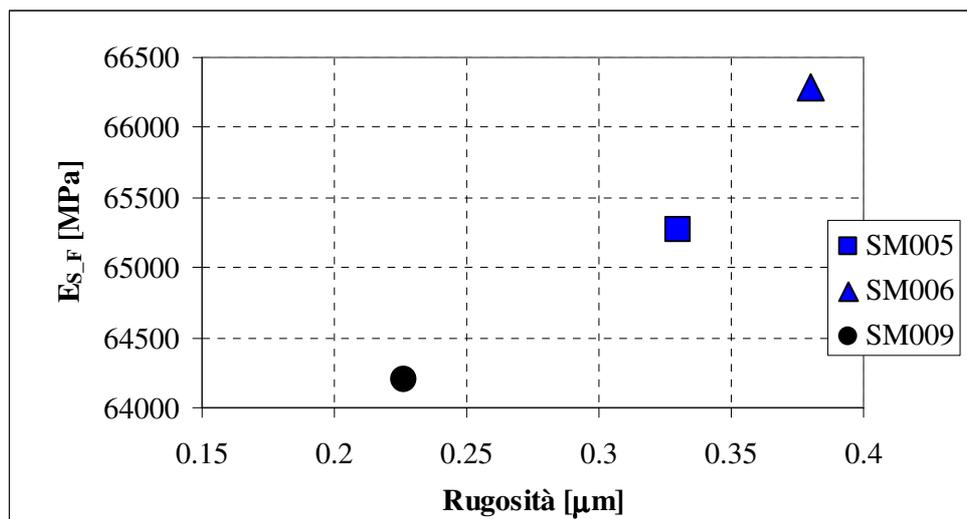


Fig.71: Modulo elastico [MPa] – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]: Smalti colorati

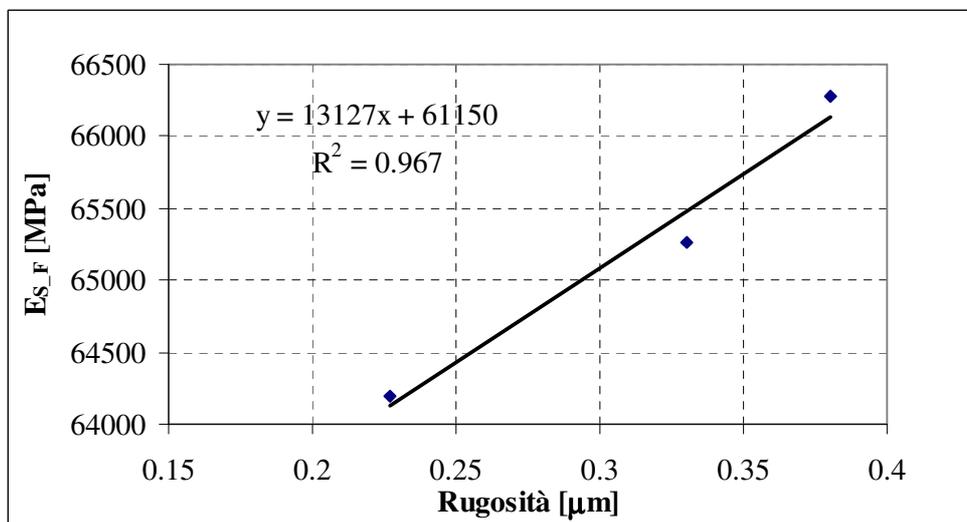


Fig.71bis: Modulo elastico [MPa] – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] con regressione lineare: smalti colorati

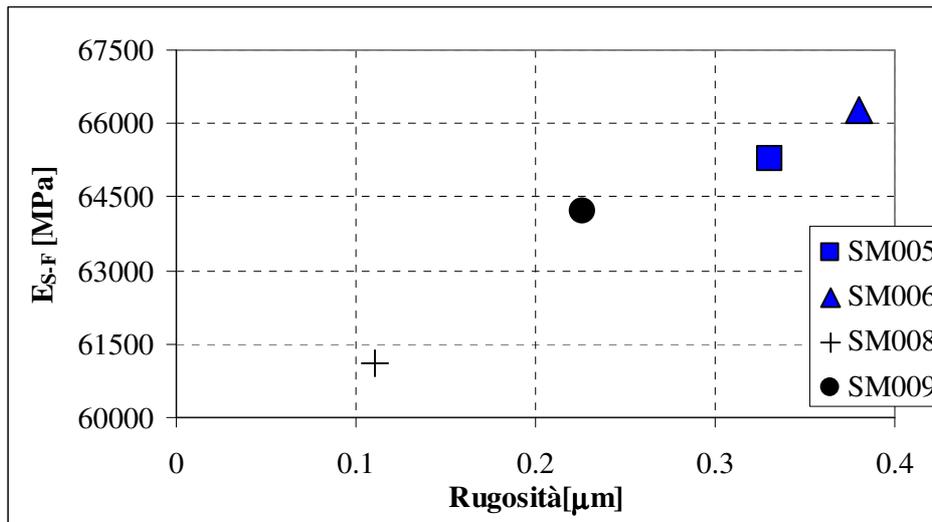


Fig.72: Modulo elastico [MPa] – Rugosità [μm]: smalti bianchi e colorati

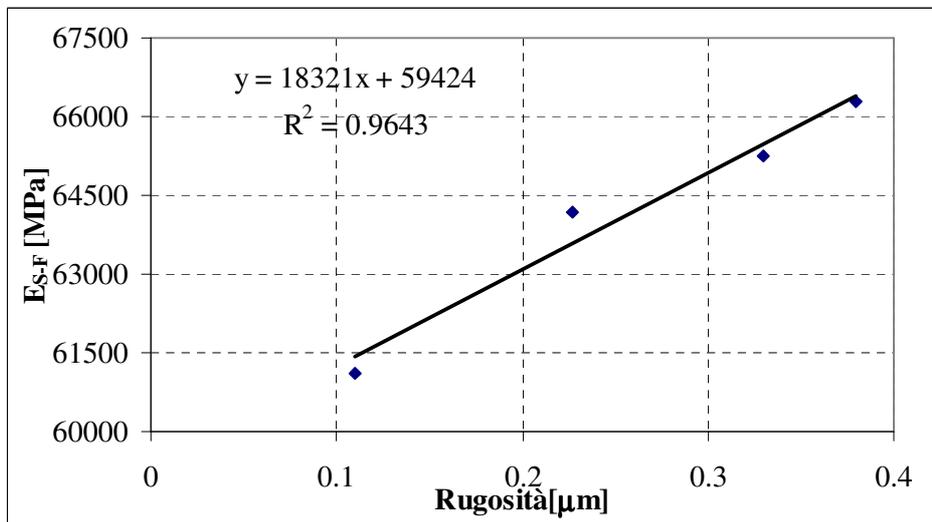


Fig.72bis: Modulo elastico [MPa] – Rugosità [μm]: smalti bianchi e colorati

Si riconosce un legame diretto tra le due grandezze investigate che identifica negli smalti più rugosi quelli tendenzialmente più rigidi. Si pensa che l'incremento di rugosità sia associato ad una maggiore concentrazione di bolle, anche di grande diametro, negli strati più esterni di smalto, quelli che esibiscono la maggiore fragilità. Questa migrazione delle bolle in superficie, rende gli strati più interni maggiormente tenaci e meno fragili rispetto a quelli più esterni. In particolare in seno agli smalti ottenuti con tecnologia a liquido, ove l'aggiunta delle argille determina la genesi e la distribuzione delle bolle, questo fenomeno è maggiormente controllabile, rispetto agli smalti ottenuti con tecnologia a polvere che mostrano distribuzioni non uniformi da strato a strato di rivestimento.

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

Dopo aver illustrato le relazioni dei parametri di struttura con il modulo elastico, si esaminano quelle del primo danneggiamento significativo del rivestimento porcellanato (first crack failure), con i parametri di struttura prima considerati.

Si parte dal considerare il legame tra il “first crack failure” e la densità dello smalto porcellanato [ $\text{kg/m}^3$ ], nei grafici di fig.73.

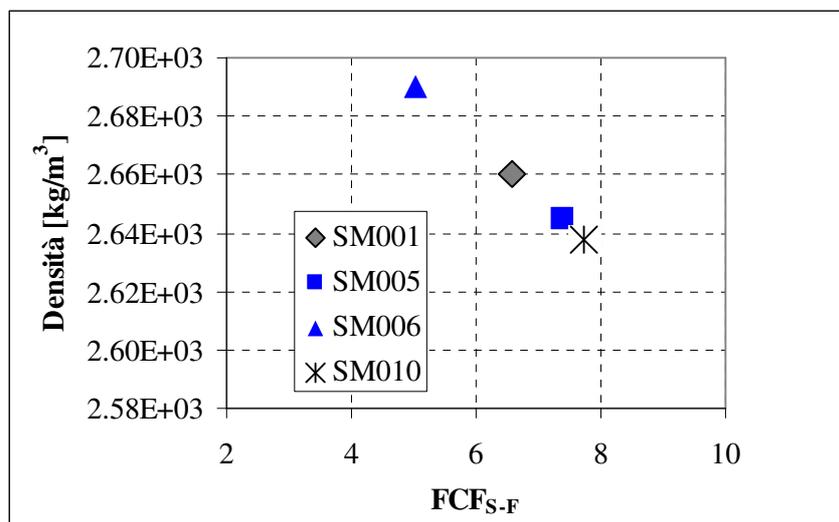


Fig.73: Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] – First Crack Failure: Smalti colorati

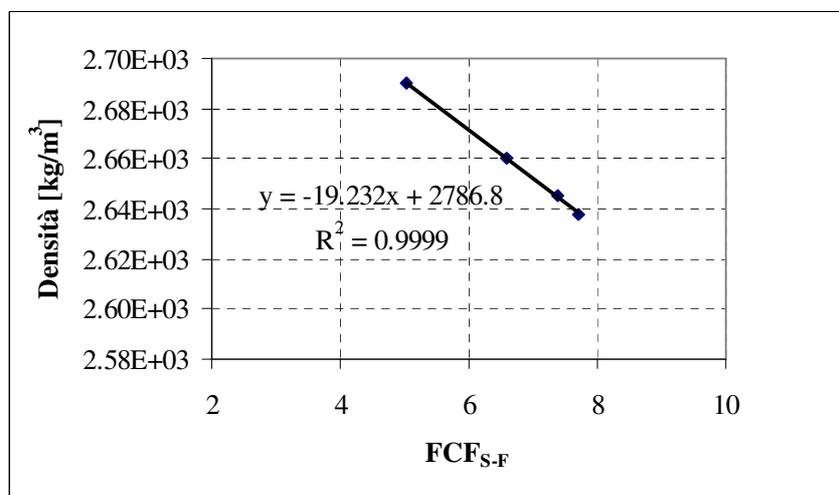


Fig.73bis: Densità [ $\text{kg/m}^3$ ] – FCF con retta di regressione lineare

Si considera poi la relazione esistente tra il first crack failure e la microdurezza dello smalto porcellanato [ $\text{MPa}$ ], nei grafici di fig.74 e 75.

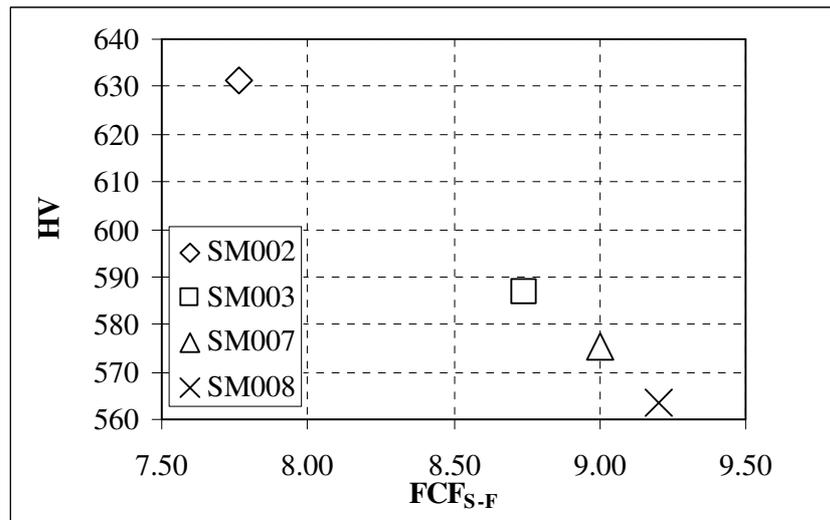


Fig.74: Microdurezza [MPa] – FCF: smalti bianchi

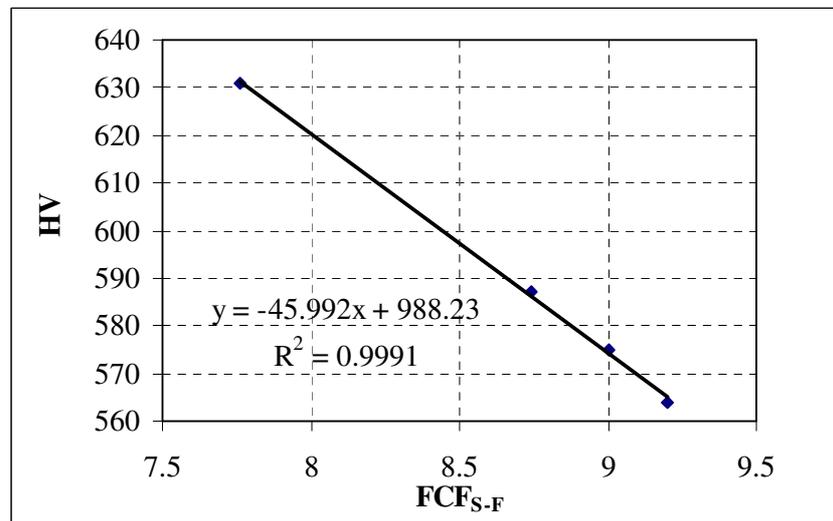


Fig.74bis: Microdurezza [MPa] – FCF con retta di regressione lineare

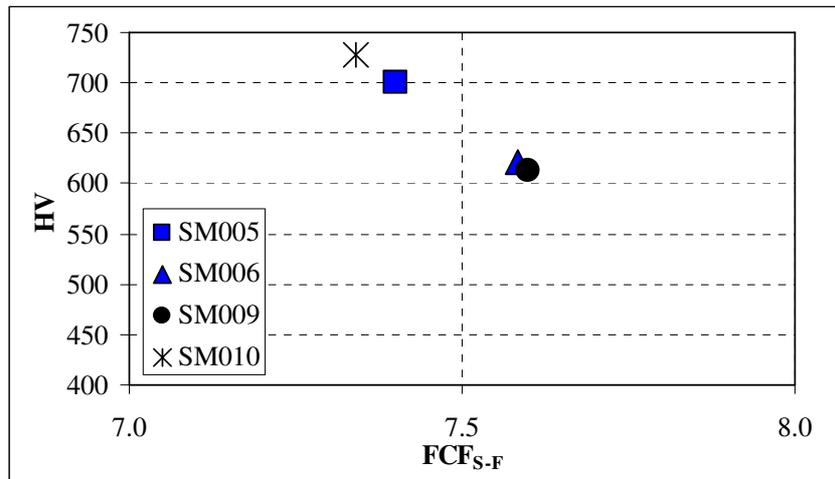


Fig.75: Microdurezza [MPa] – FCF: smalti colorati

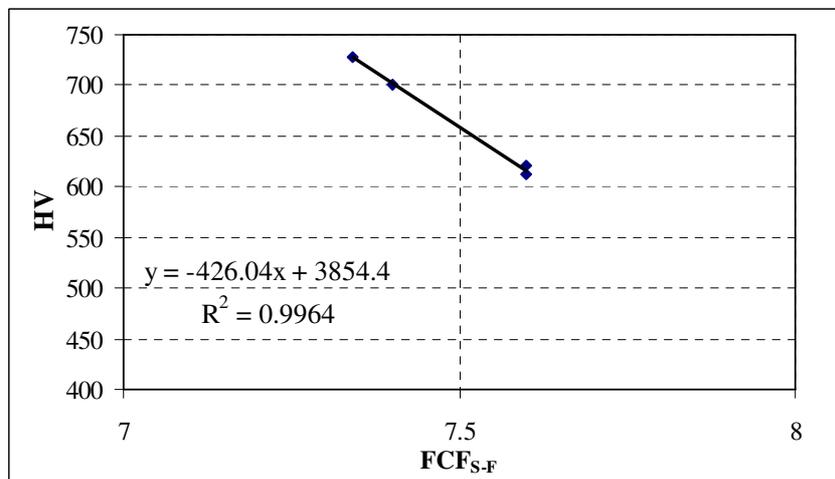


Fig.75bis: Microdurezza [MPa] – FCF con retta di regressione lineare

Si riconosce un legame di tipo inverso tra le grandezze investigate essendo gli smalti di durezza e di densità maggiori, tendenzialmente più fragili. Tra gli smalti bianchi si passa dallo smalto SM002 ottenuto con tecnologia a liquido, che è il più rigido, il più duro e conseguentemente il più fragile, allo smalto SM008 ottenuto con tecnologia a polvere, che è il più flessibile, quello di durezza minore, e con il first crack failure più basso. Considerazioni simili si estendono agli smalti colorati, ove gli smalti blu ottenuti con tecnologia a liquido, sono tendenzialmente più densi, di durezza maggiore, ed in conseguenza più fragili dello smalto nero SM009, ottenuto con tecnologia a polvere.

Si considerano poi le relazioni esistenti tra il first crack failure e i parametri di struttura del rivestimento porcellanato. Si parte dall'esaminare quelli con la densità % di pieno dello smalto porcellanato, prima per gli smalti bianchi, poi per i colorati, e infine per i bianchi e i colorati, nei grafici di fig. 76,77,78,79.

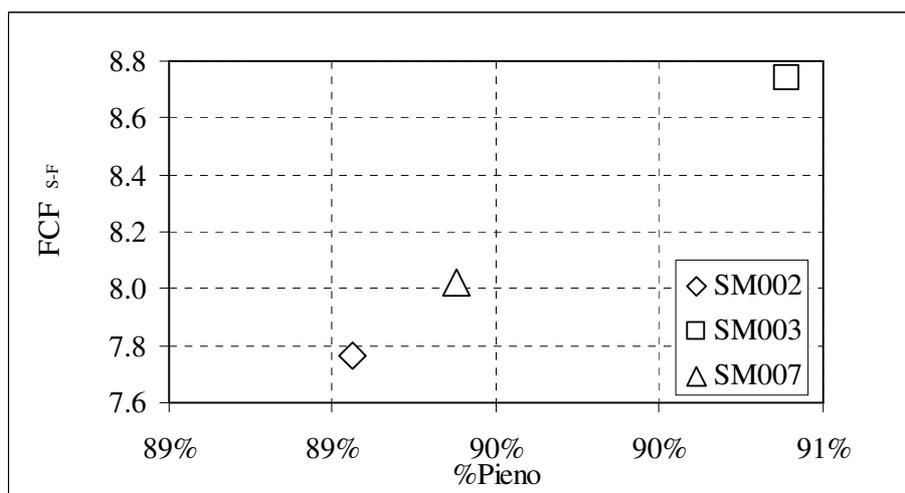


Fig.76: FCF – Densità % di pieno: smalti bianchi

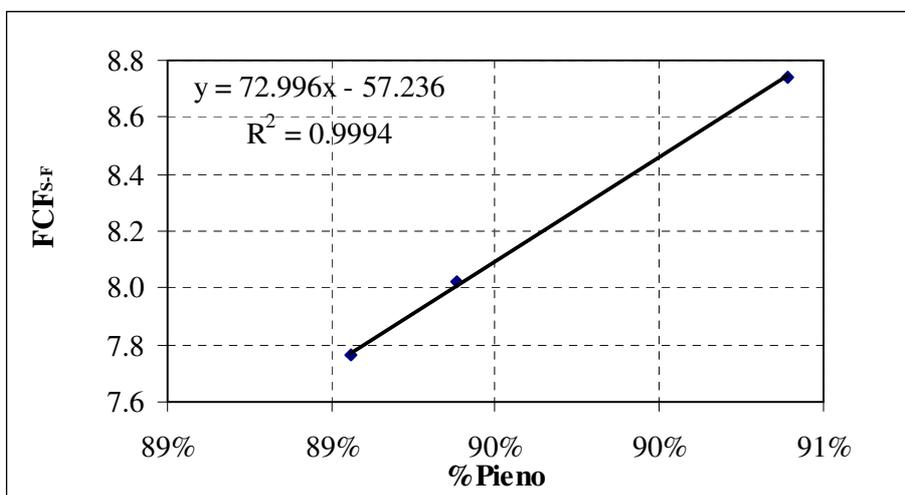


Fig.76bis: FCF – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

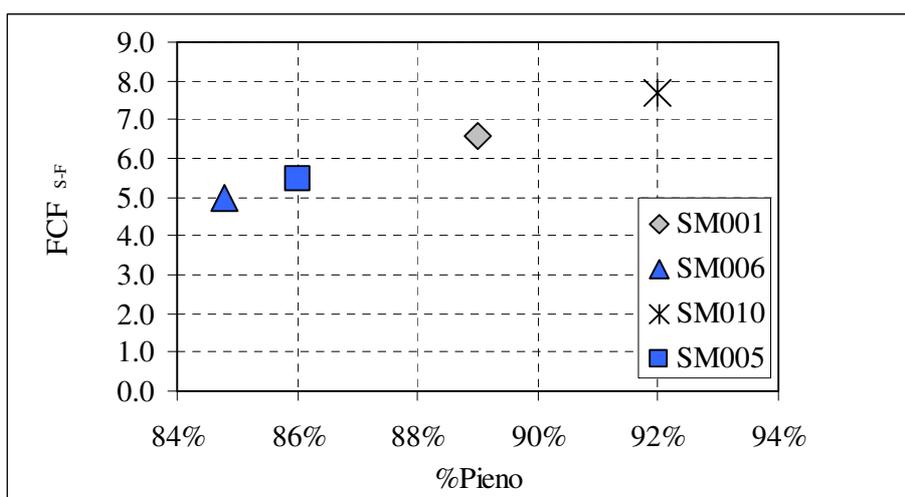


Fig.77: FCF – Densità % di pieno: smalti colorati

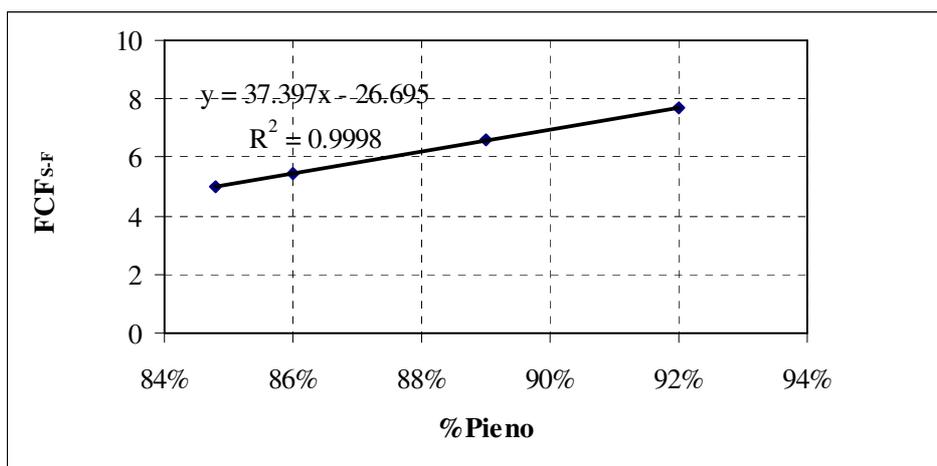


Fig.77bis: FCF – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

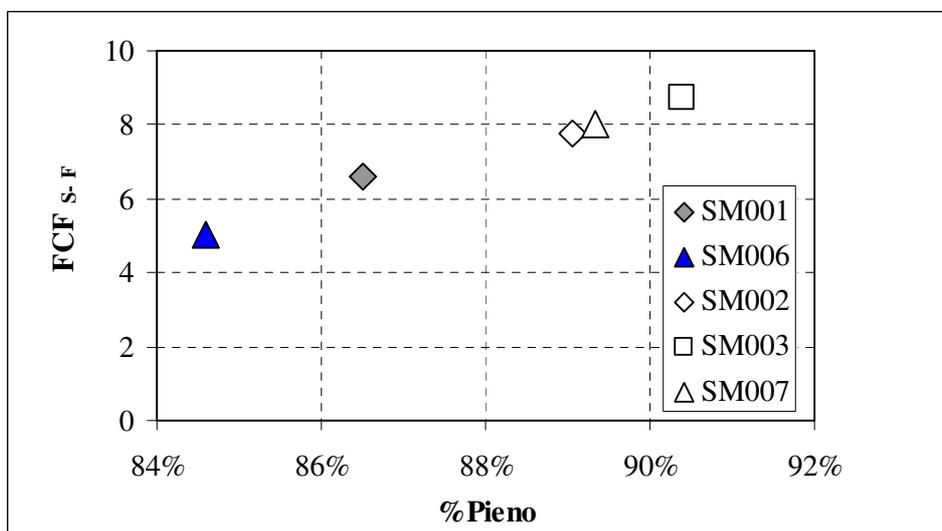


Fig.78: FCF – Densità % di pieno: smalti bianchi e colorati

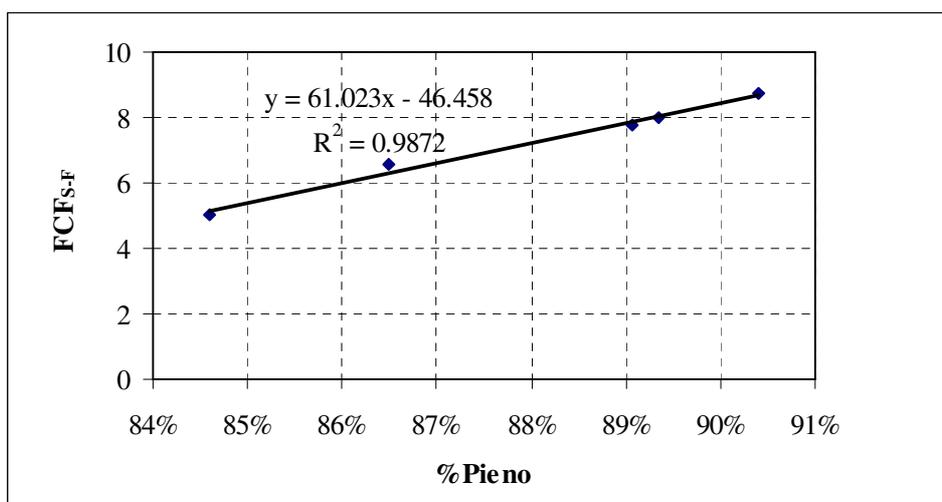


Fig.78bis: FCF – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

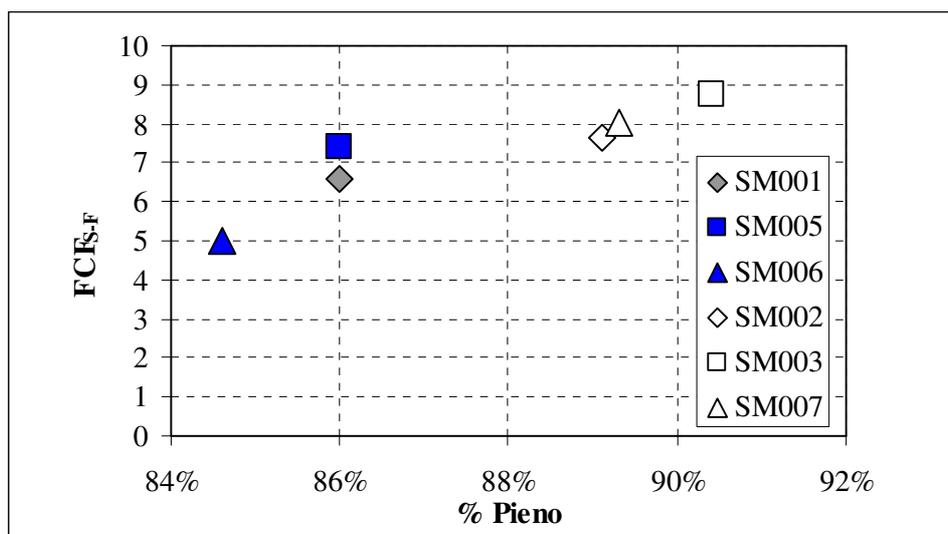


Fig.79: FCF – Densità % di pieno: smalti bianchi e colorati

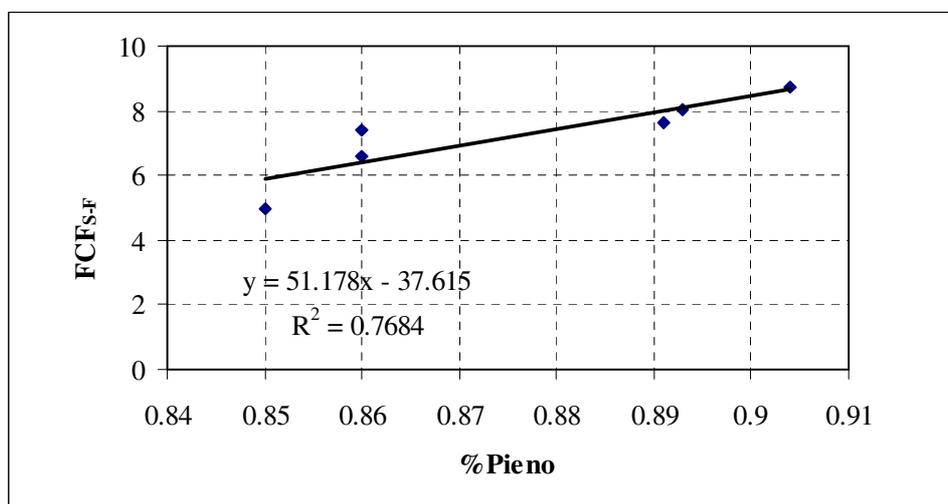


Fig.79bis: FCF – Densità % di pieno con retta di regressione lineare

Come si osserva chiaramente dalle mappe proposte esiste un legame diretto tra le grandezze investigate. In particolare gli smalti meno bollosi, sono quelli maggiormente resistenti e meno fragili. Di natura opposta è il legame tra il first crack failure e la densità % di bolle in seno allo smalto porcellanato, come illustrato nei grafici di fig.80,81,82,83.

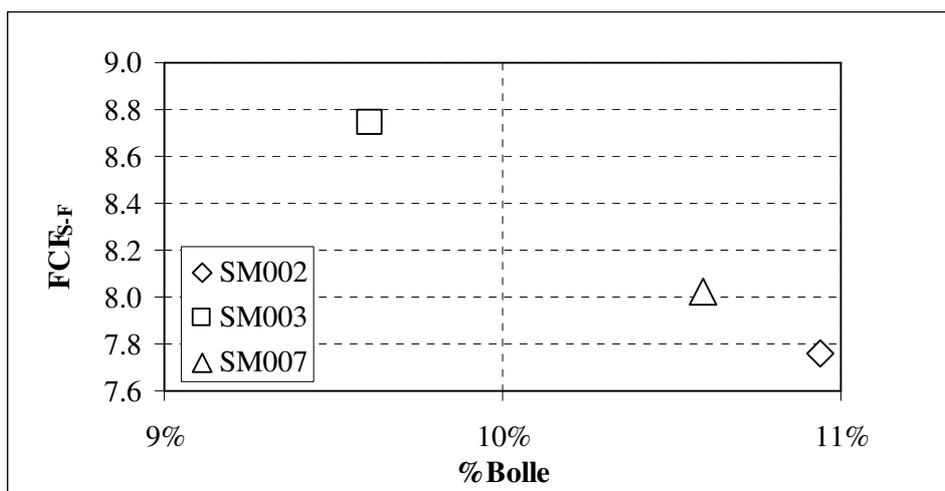


Fig.80: FCF – Densità % di bolle: smalti bianchi

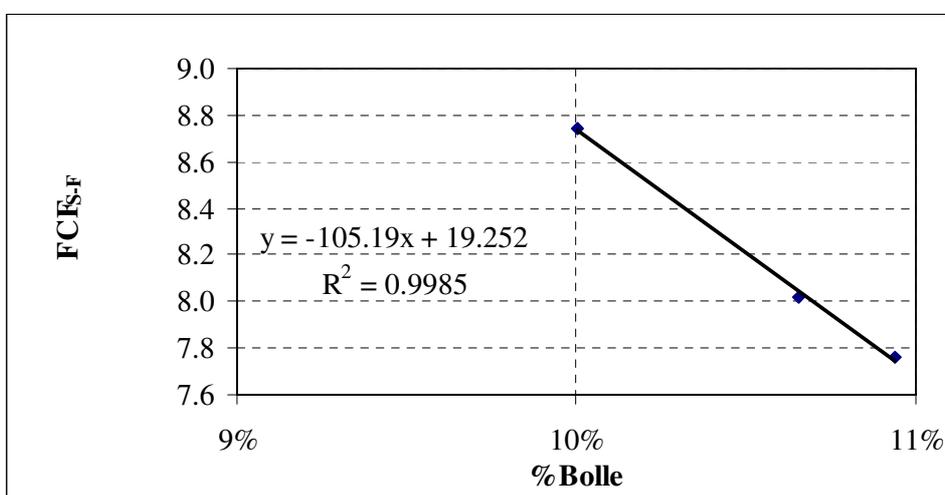


Fig.80bis: FCF – Densità % di bolle con retta di regressione lineare

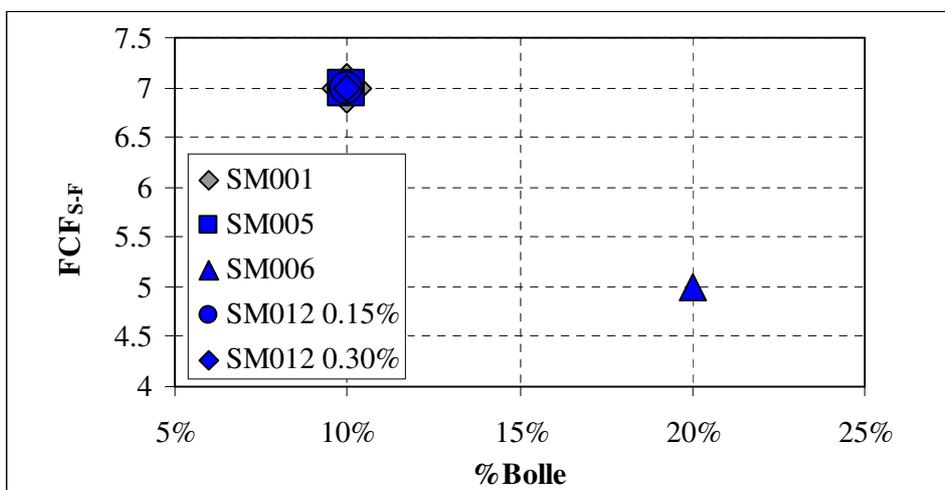


Fig.81: FCF – Densità % di bolle: smalti colorati

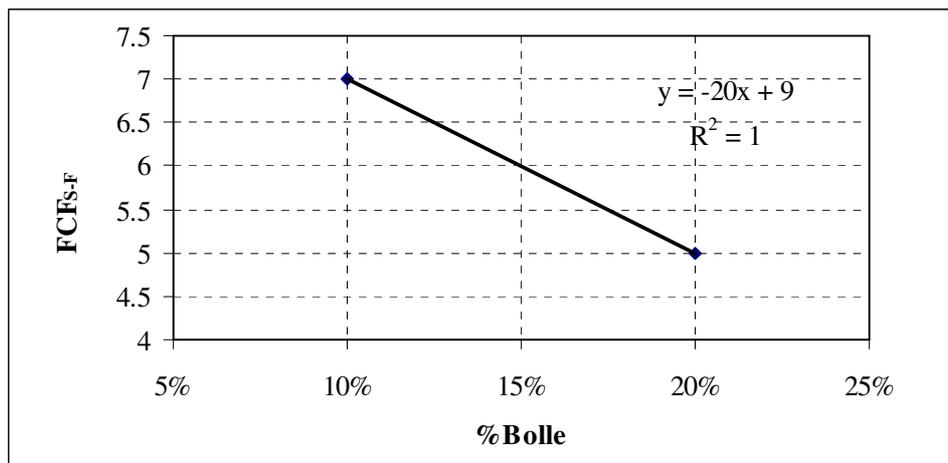


Fig.81bis: FCF – Densità % di bolle con retta di regressione lineare

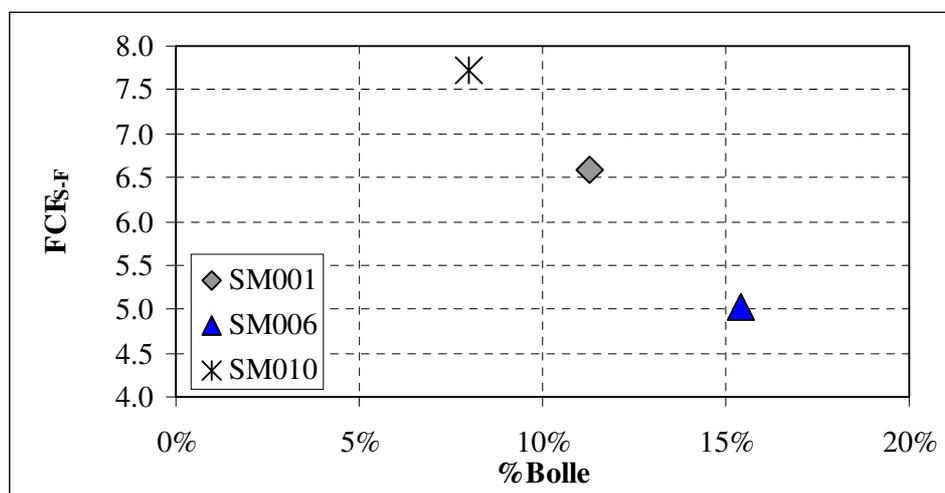


Fig.82: FCF – Densità % di bolle: smalti colorati

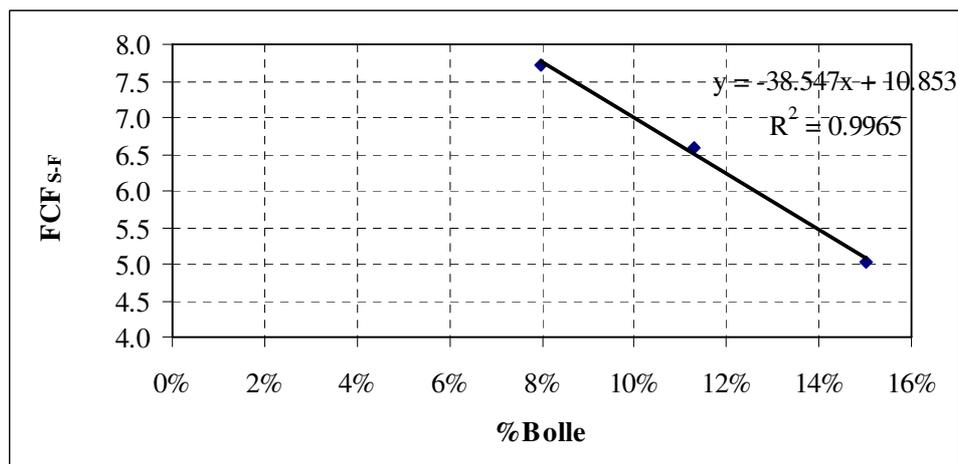


Fig.82bis: FCF – Densità % di bolle con retta di regressione lineare

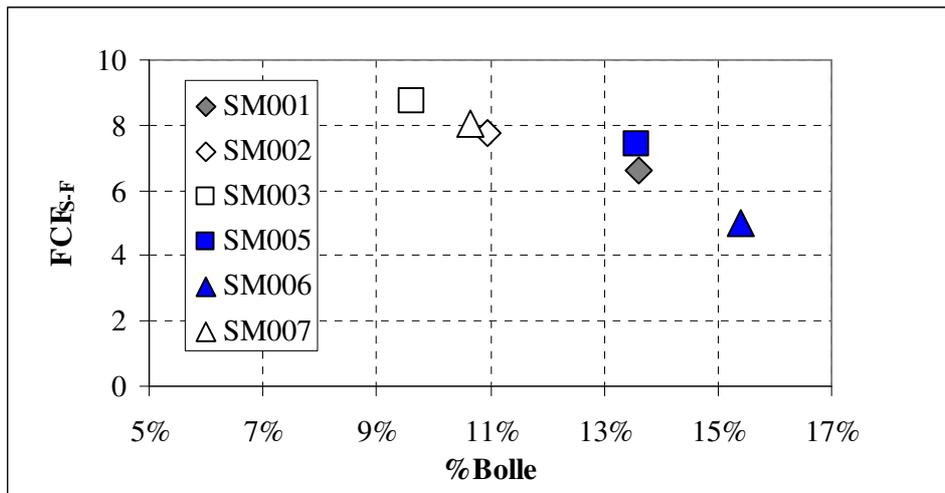


Fig.83: FCF – Densità % di bolle: smalti bianchi e colorati

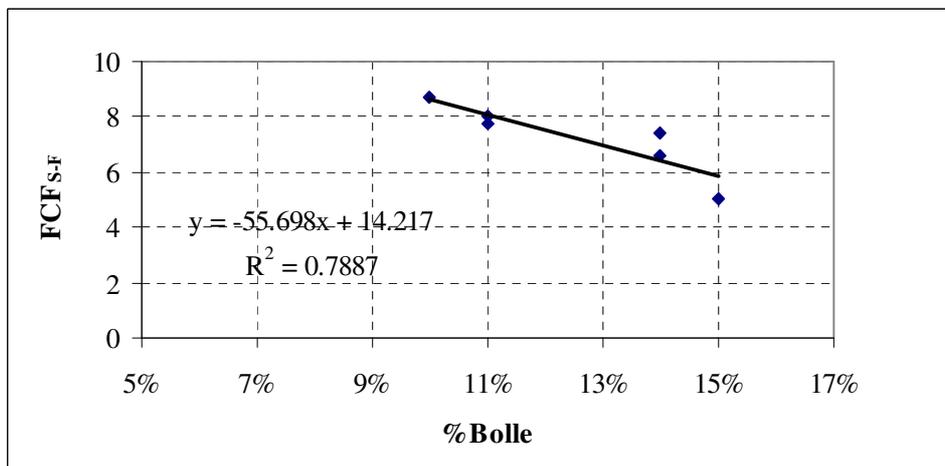


Fig.83bis: FCF – Densità % di bolle con retta di regressione lineare

Emerge chiaramente come gli smalti bianchi siano meno fragili degli smalti colorati, essendo di fatto meno bollosi. In particolare quelli ottenuti con tecnologia a liquido sono caratterizzati da distribuzioni di bolle più uniformi da strato a strato, con distribuzioni di bolle di densità minore e di piccolo diametro negli strati più interni, e distribuzioni di bolle di densità maggiore e di grande diametro in corrispondenza degli strati più superficiali.

Si considera poi il legame tra il first crack failure del rivestimento porcellanato, e gli altri parametri delle bolle, la circolarità e il diametro [ $\mu\text{m}$ ]. Come già discusso per la caratteristica elastica del rivestimento, quanto più la bolla è tondeggiante tanto più essa si comporta come barriera alla propagazione della cricca, piuttosto che come sede di cedevolezza naturale del materiale. Pertanto quanto più la distribuzione di bolle in seno allo smalto è circolare, tanto più resistente è il particolare smalto considerato. D'altra parte una distribuzione di bolle di piccolo diametro in seno allo smalto, rende questo

Capitolo6: Studio del comportamento meccanico a flessione del composito porcellanato

meno fragile rispetto ad uno smalto con una distribuzione di bolle di diametro maggiore e non abbastanza tondeggianti.

Si parte dal considerare il legame tra il first crack failure del rivestimento porcellanato e la circolarità media delle bolle in seno allo smalto, come illustrato nei grafici di fig.84,85,86.

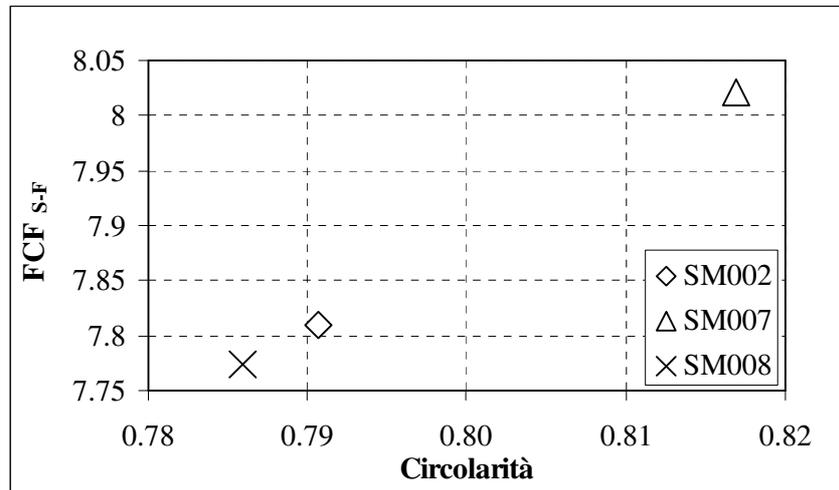


Fig.84: FCF – Circolarità: smalti bianchi

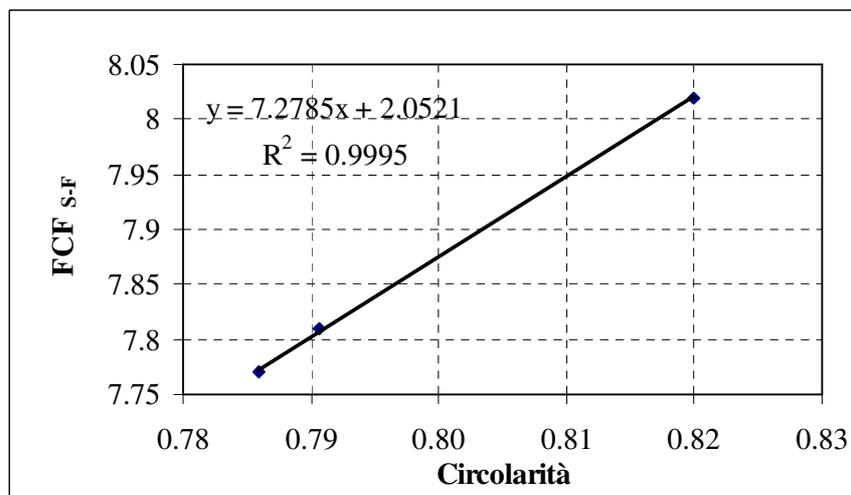


Fig.84bis: FCF – Circolarità: smalti bianchi con retta di regressione lineare

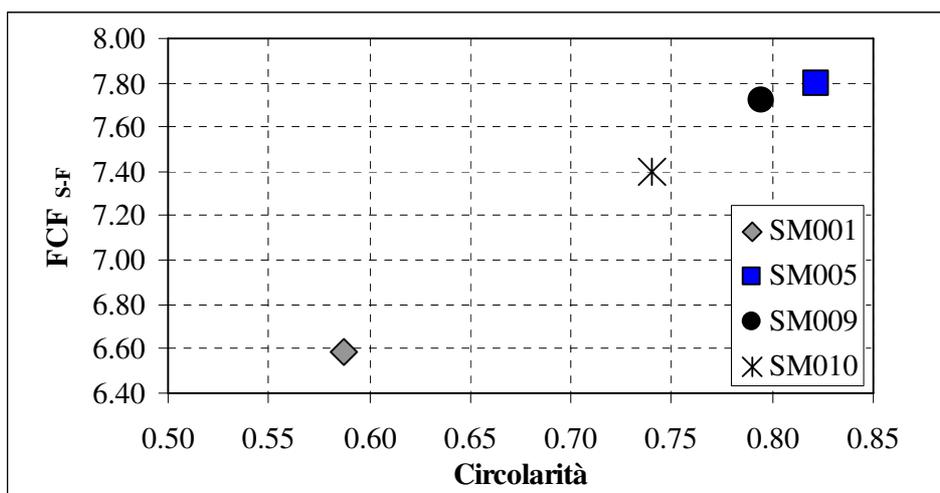


Fig.85: FCF – Circolarità: smalti colorati

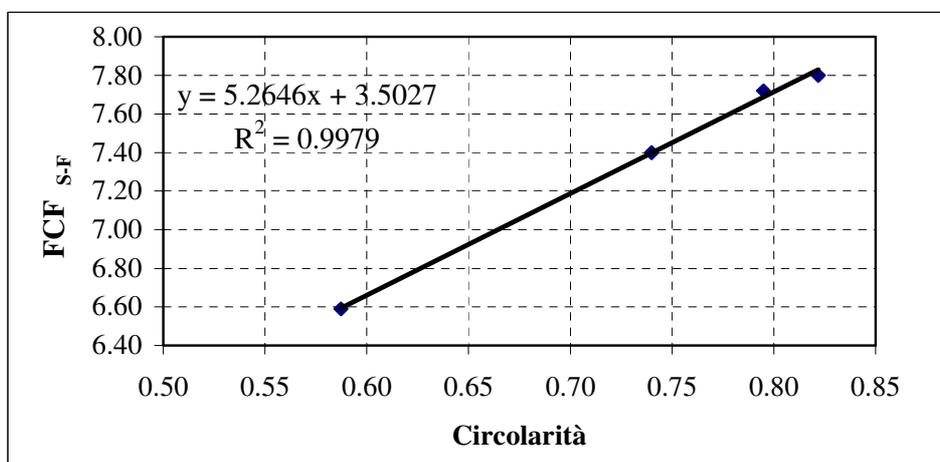


Fig.85bis: FCF – Circolarità: smalti colorati

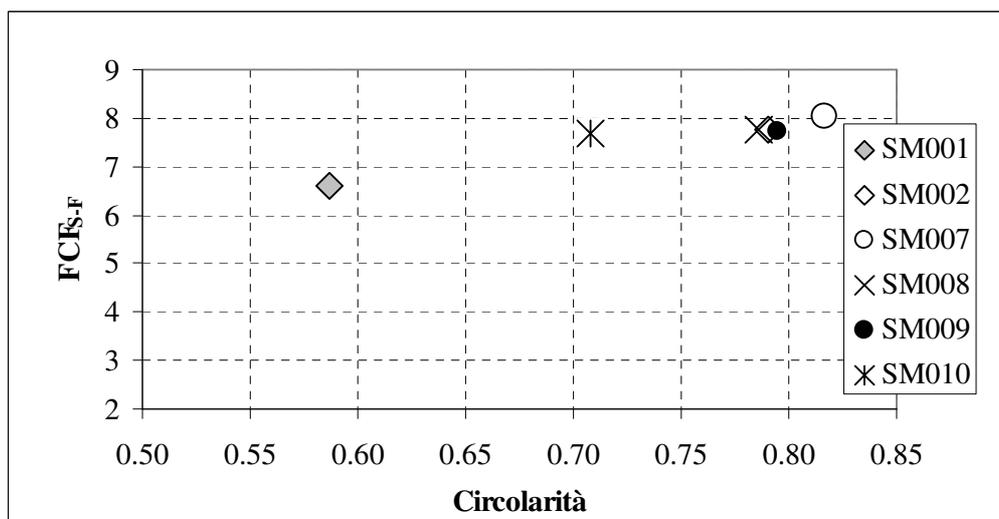


Fig.86: FCF – Circolarità: smalti bianchi e colorati

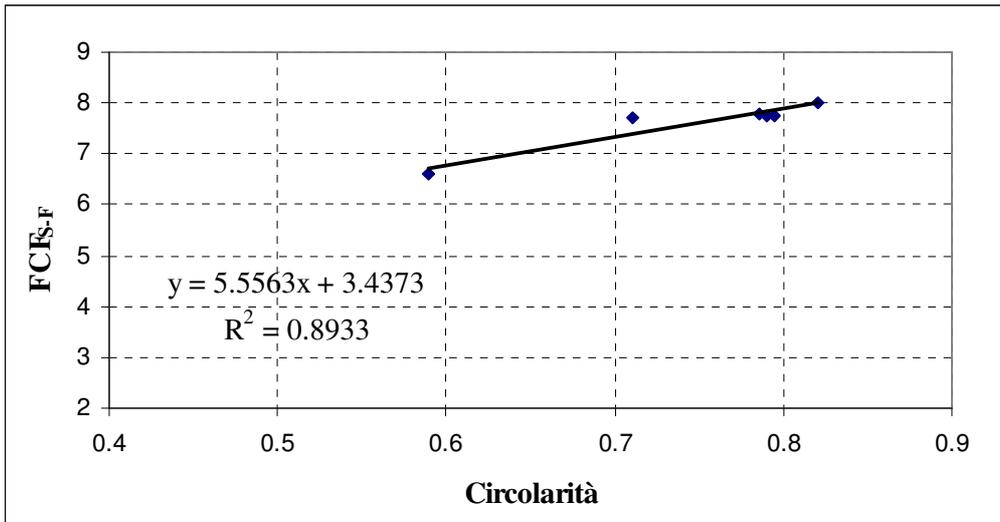


Fig.86bis: FCF – Circolarità: smalti bianchi e colorati con retta di regressione lineare

Si riconosce tra le grandezze considerate un legame di tipo diretto, che associa i valori maggiori del first crack failure, alle distribuzioni di bolle in seno allo smalto tendenzialmente più circolari.

A completamento si considera il legame esistente tra il first crack failure del rivestimento porcellanato e il diametro medio [ $\mu\text{m}$ ] delle bolle in seno allo smalto, nei grafici di fig.87 e 88.

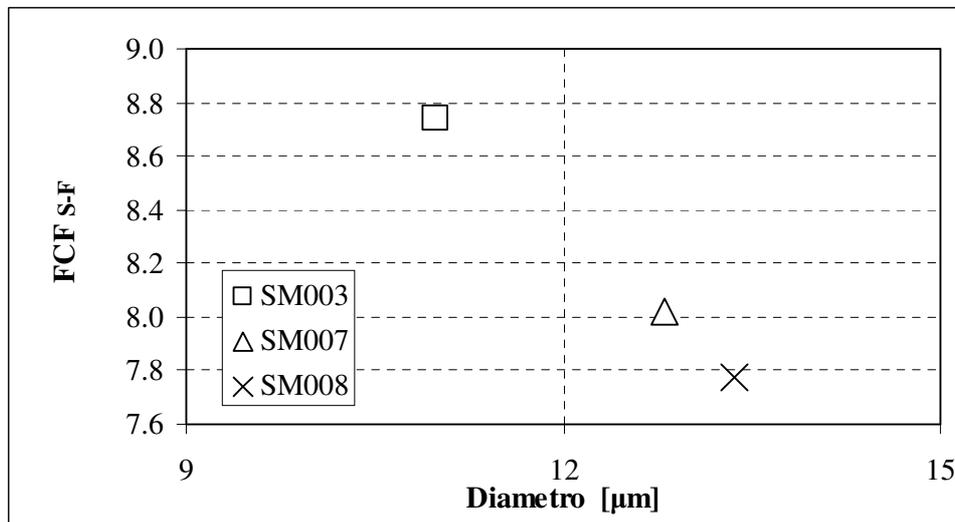


Fig.87: FCF – Diametro[ $\mu\text{m}$ ]: smalti bianchi

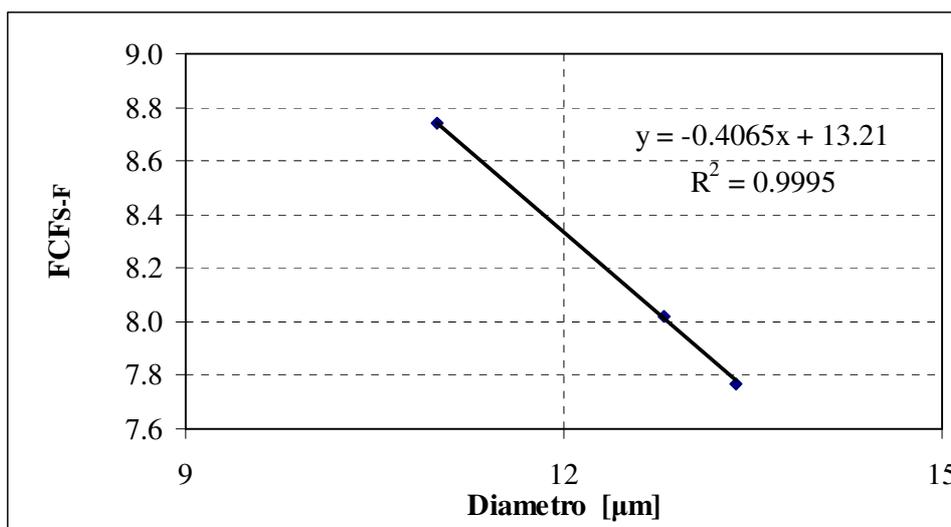


Fig.87bis: FCF – Diametro[ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

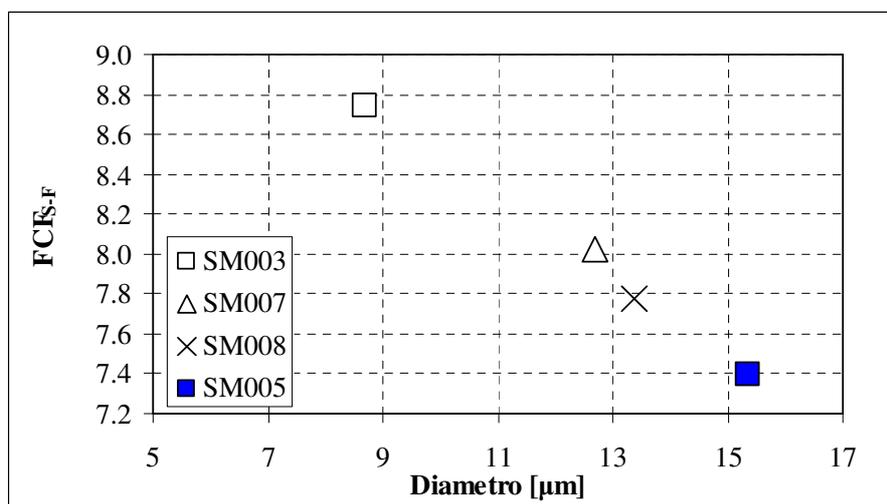


Fig.88: FCF – Diametro[ $\mu\text{m}$ ]: smalti bianchi e colorati

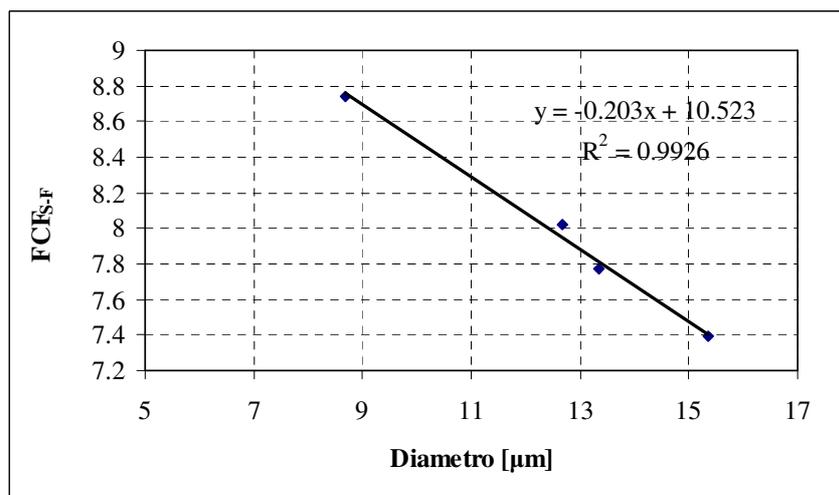


Fig.88bis: FCF – Diametro medio [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

Si riconosce un legame di tipo inverso tra le grandezze considerate che individua gli smalti più fragili in quelli con una distribuzione di bolle di grande diametro e non abbastanza tondeggianti.

A completamento di quanto asserito, si considera il legame tra il first crack failure e la rugosità del rivestimento porcellanato. In particolare si osserva un legame indiretto tra le due grandezze considerate, che associa agli smalti più rugosi quelli tendenzialmente più fragili. Si può infatti osservare che quanto maggiore è la densità % di bolle in corrispondenza degli strati più superficiali di smalto, tanto più precoce risulta l'innesco della prima cricca nel rivestimento. Ciò tuttavia non comporta che il rivestimento sia complessivamente fragile, in quanto laddove le bolle siano più concentrate in superficie in seguito alla loro migrazione, gli strati più interni risultano di fatto più compatti e in conseguenza più resistenti. D'altra parte pur verificandosi un innesco prematuro di cricca in seno al rivestimento a partire dagli straterelli più esterni ad elevata densità di bolle, si può avere un impedimento alla propagazione della cricca da parte di bolle di circolarità pronunciata che popolano gli strati più interni.

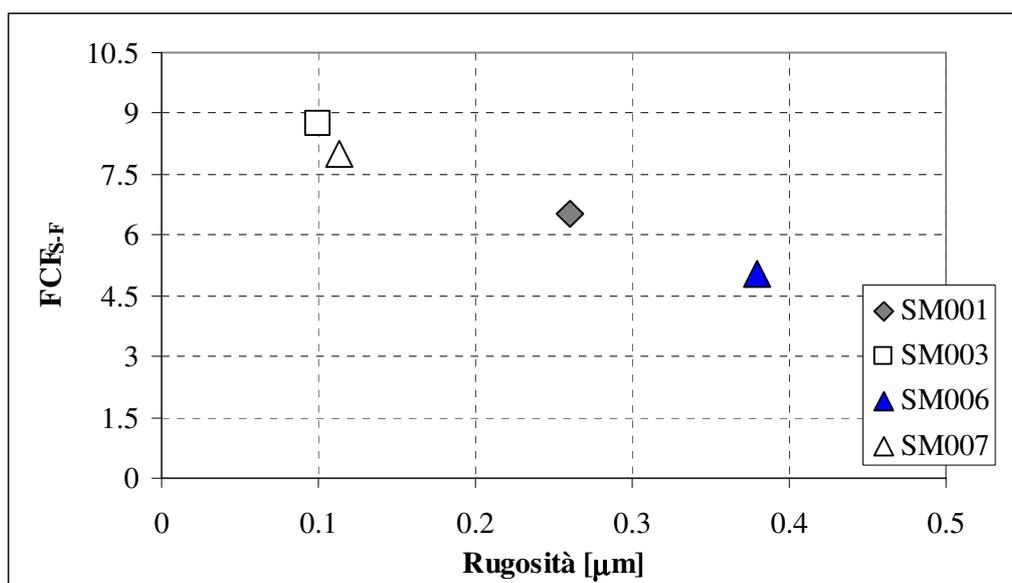


Fig.89: FCF – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] : Smalti bianchi e colorati

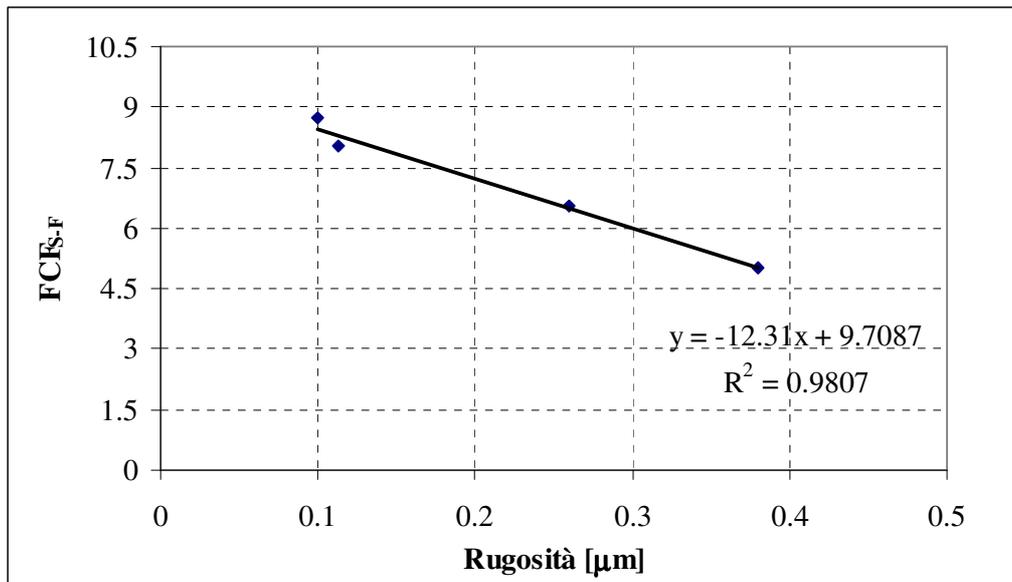


Fig.89bis: FCF – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] con regressione lineare

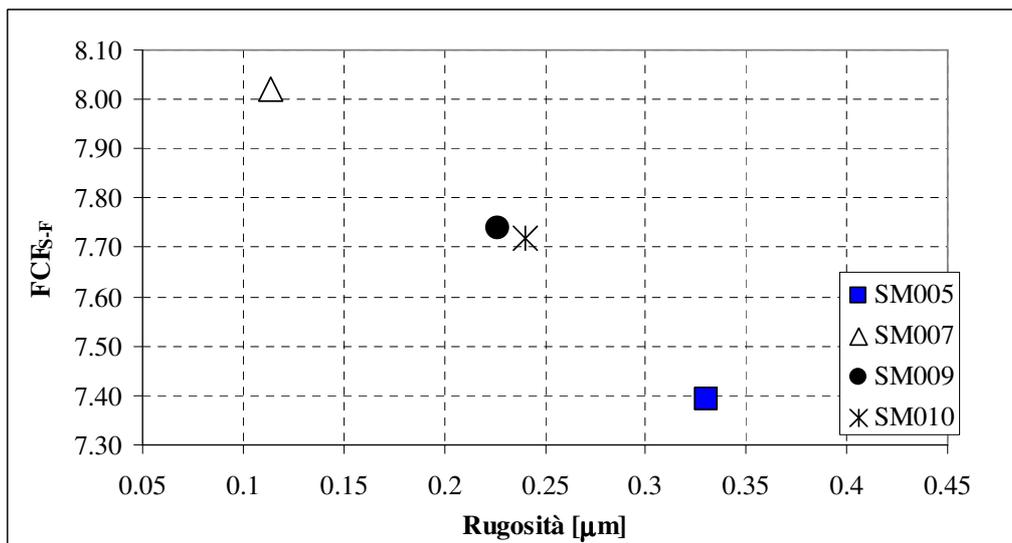


Fig.90: FCF – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] : Smalti bianchi e colorati

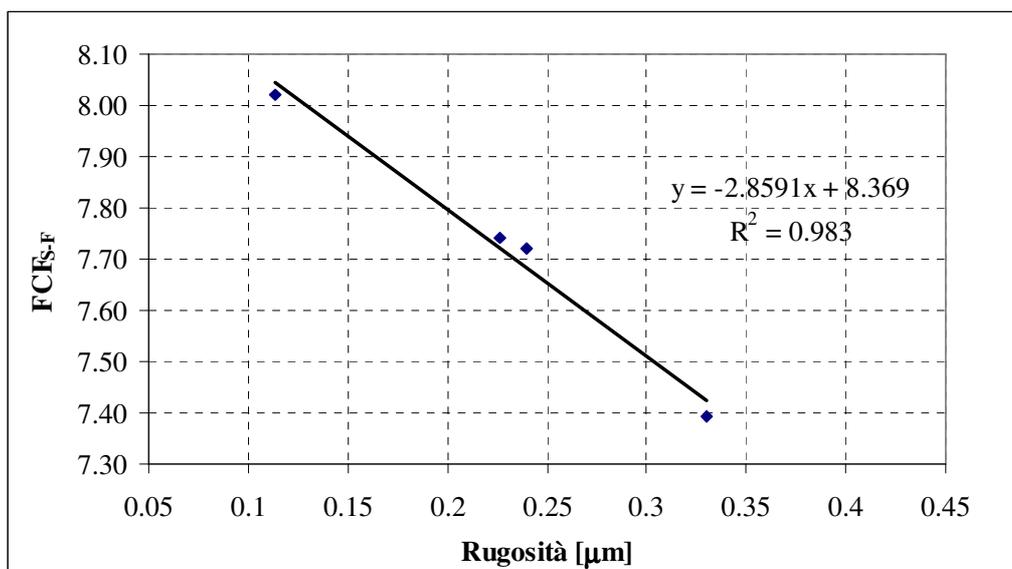


Fig.90bis: FCF – Rugosità [ $\mu\text{m}$ ] con retta di regressione lineare

Si considera infine il legame tra i due parametri funzionali del rivestimento porcellanato determinati: il modulo elastico [MPa] e il first crack failure del rivestimento porcellanato. Si parte dal prendere in considerazione il legame tra le due grandezze per gli smalti bianchi prima, poi per i colorati, come illustrato nei grafici di fig.91,92,93.

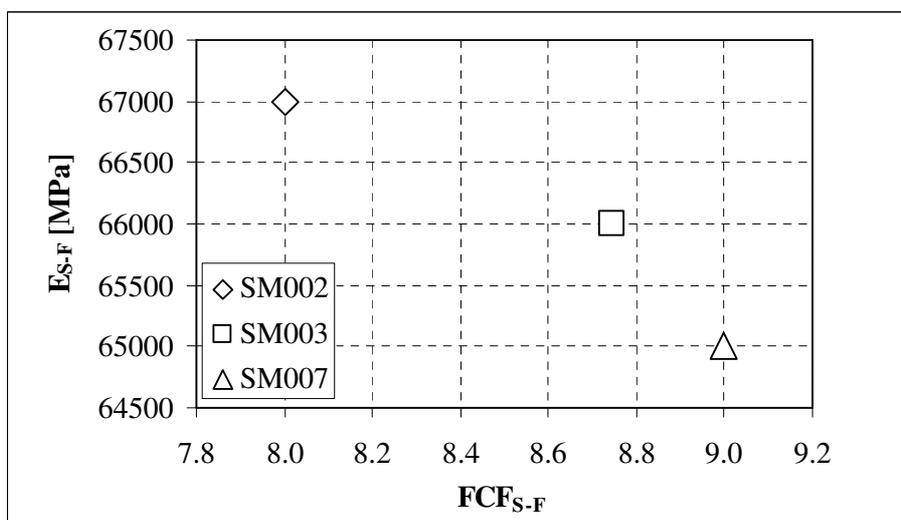


Fig.91: Modulo elastico [MPa] – FCF: smalti bianchi

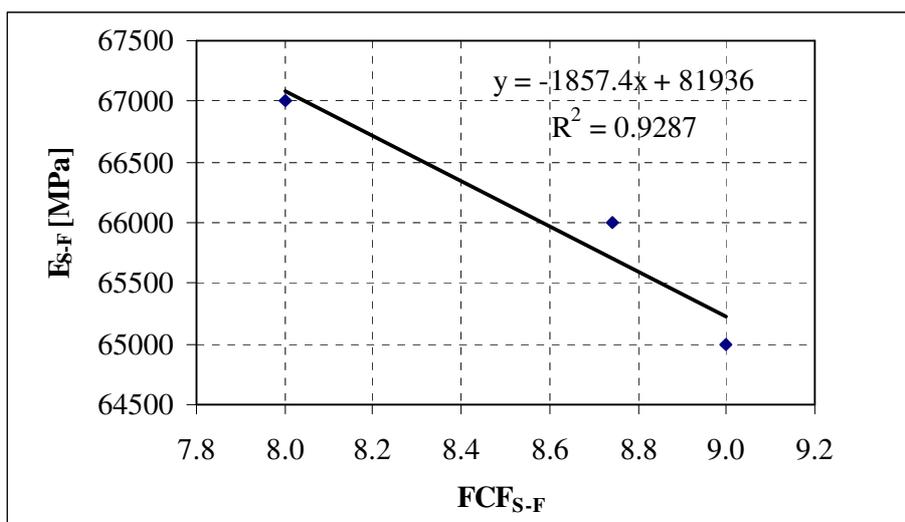


Fig.91bis: Modulo elastico [MPa] – FCF con retta di regressione lineare

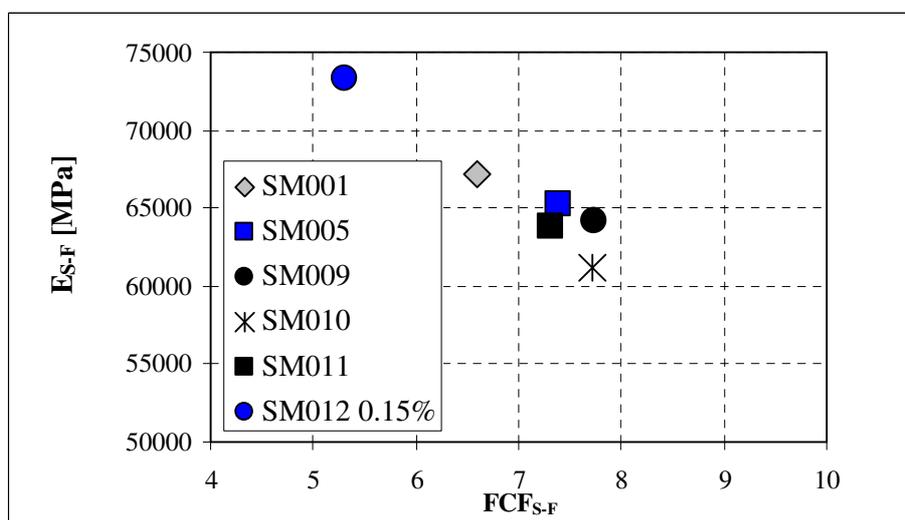


Fig.92: Modulo elastico [MPa] – FCF: smalti colorati

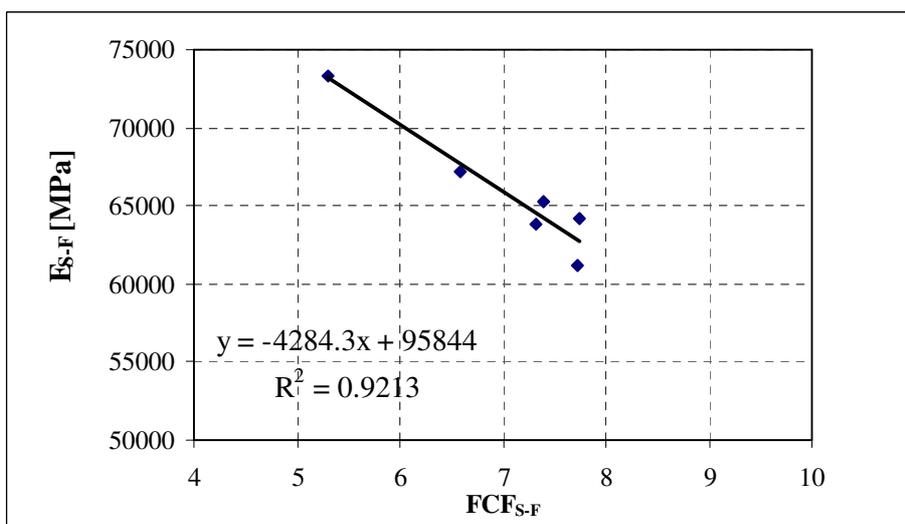


Fig.92bis: Modulo elastico [MPa] – FCF con retta di regressione lineare

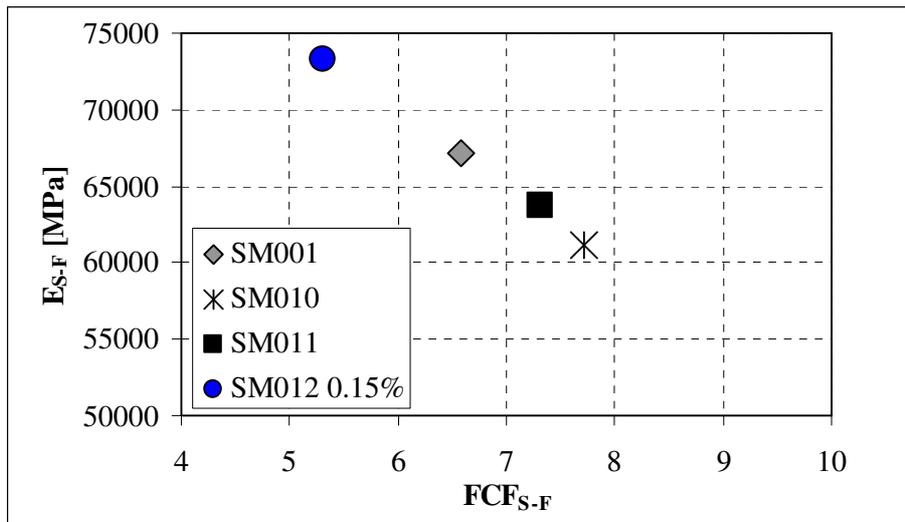


Fig.93: Modulo elastico [MPa] – FCF: smalti colorati

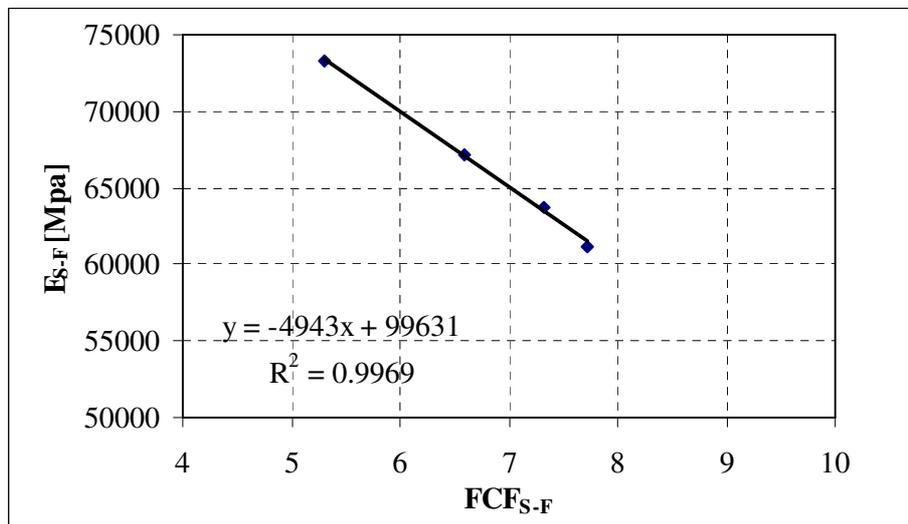


Fig.93bis: Modulo elastico [MPa] – FCF con retta di regressione lineare

Si riconosce un legame di tipo inverso tra le due grandezze investigate, considerato che quanto più uno smalto è rigido, tanto più è fragile. Tra gli smalti bianchi quelli ottenuti con tecnologia a liquido sono più rigidi di quelli ottenuti con tecnologia a polvere. In particolare lo smalto bianco SM002 del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a liquido, è il più rigido e il più fragile, contrariamente allo smalto SM007 del fornitore 2, ottenuto con tecnologia a polvere, che è il più flessibile e il meno fragile. Anche tra gli smalti colorati quelli ottenuti con tecnologia a liquido sono più fragili di quelli ottenuti con tecnologia a polvere, essendo più rigidi, più densi, più duri, e conseguentemente più fragili.

## Bibliografia

- [1] Chung–Kwei Lin et al, “*Acoustic emission studies on thermal spray materials*”, Surface and Coatings Technology 102 (1998) 1-7, Institute of Materials Engineering National Taiwan Ocean University et al
- [2] N.D.Parshin, “*A meter of functional properties of enamel slip*”, Glass and Ceramics, Vol. 53. Nos. 5-6, 1996, UDC 666.29.05:62-52.001.4
- [3] Yu. D. Barinov et al, “*Resistance of Glass-Enamel coatings to mechanical effect*”, UDC 666.293.522, F.E. Dzerzhinskii Dnepropetrovsk Chemical Engineering Institute. Donetsk Soviet Trade Institute. May, 1971
- [4] A.I. Kileeva et al, “*Prevention of decarburization with an enamel coating*”, UDC 669.046.564:666.29, F.E. Dzerzhinskii Ural Car Building Factory, October, 1975
- [5] T.D. Zhdanova et al, “*Controlling The Thermomechanical properties of coatings*”, UDC 666.293, D.I Mendeleev Moscow Chemical Technology Institute. Scientific-Research Institute of Enamel Chemical Plant Equipment. October, 1985
- [6] D. Dalmas et al, “*Investigation of failure mechanisms in WC-Co coated materials*”, Surface and Coatings Technology 173 (2003) 130-143, Laboratoire de Mécanique Roberval UMR CNRS 6066, Université de Compiègne,
- [7] J.M. Miguel et al, “*Acoustic emission study on WC-Co thermal sprayed coatings*”, CPT, Materials Engineering, Dept.d’Enginyeria Química i Metalúrgia, universitat de Barcelona et al, Material Science and Engineering A352 (2003) 55-63
- [8] X.Q.Ma et al, “*Acoustic emission source analysis of plasma sprayed thermal barrier coatings during four-point bend tests*”, Aoyama Gakuin University, 6-16-1 Chitosedai, Setagaya, Tokyo, Japan, Surface and Coatings Technology 139 (2001) 55-62, December 2000
- [9] V.D. Papachristos et al, “*Young’s modulus, hardness and scratch adhesion of Ni-P-W multilayered alloy coatings produced by pulse plating*”, Thin Solid 396 (2001) 173-182, Laboratory of Physical Metallurgy, National Technical University of Athens et al, June 2001
- [10] Zhenhai Xia et al, “*A new method to evaluate the fracture toughness of thin films*”, Acta Materialia 52 (2004) 3507-3517, Division of Engineering, Brown University, Box D, Providence, USA, April, 2004
- [11] Urban Wiklund et al, “*Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending*”, Surface and Coatings Technology 91 (1997) 57-63, Division of Materials Science, Department of Materials Science, Uppsala University, Sweden, September 1996
- [12] Anders Hjornhede et al, “*Adhesion testing of thermally sprayed and laser deposited coatings*”, Surface and Coatings Technology 184 (2004) 208-218, Department of Materials Science and Engineering, Chalmers University of Technology, Sweden
- [13] A.F.M. Arif et al, “*Three-point bend testing of HVOF Inconel 625 coating: FEM simulation and experimental investigation*”, Surface & Technology 201 (2006) 1873 – 1879, ME Department, KFUPM, Saudi Arabia, May 2006
- [14] Dieter Schneider et al, “*Elastic modulus: a suitable quantity for characterization of thin films*”, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 962- 970, Fraunhofer Institut für Werkstoffphysik und Schichttechnologie, Germany

- [15] ASTM international, “*Standard Test Method for Determination of Modulus of Elasticity for Rigid and Semi-Rigid Plastic Specimens by Controlled Rate of Loading Using Three-Point Bending*”, Designation: D 5934 – 02
- [16] Y.W. Bao et al, “*Evaluating elastic modulus and strength of hard coatings by relative method*”, Materials Science and Engineering A, 2006.
- [17] Guoping Ling et al, “*The influence of nano- $Al_2O_3$  additive on the adhesion between enamel and steel substrate*”, Materials Science and Engineering A 379 (2004) 432-436
- [18] ASTM: D6272 - 02 “*Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials by 4- Point Bending*”
- [19] M. M. Kizhner, “*Study of the strength of enamel coatings with static and cyclic bending*”, Translated from Problemy Prochnosti, No.12, pp. 27-31, December, 1989.
- [20] V. M. Plastinin et al, “*Fracture toughness of vitreous enamel coatings include reinforced coatings*” Translated from Problemy Prochnosti, No. 8, pp. 66-71, August, 1983.
- [21] L.Rossetti et al, “*Caratterizzazione a flessione e a trazione di rivestimenti ceramico-vetroso applicati a substrati metallici*, Associazione Italiana per l’Analisi delle Sollecitazioni (AIAS) XXXVI Convegno Nazionale –4-8 Settembre 2007 Università degli Studi di Napoli Federico II – Seconda Università degli Studi di Napoli
- [22] A. Zucchelli et al, “*Self – Healing Concept to improve the mechanical performance of vitreous enamel coated steel*” First International Conference on Self-Healing Materials, 18-20 April, 2007, Nordwijk, The Netherlands
- [23] L. Rossetti et al, “*Studio delle proprietà meccaniche e tribologiche di lamiera in acciaio rivestite mediante smalti porcellanati*”, “Smalto Porcellanato: tecnologie e mercati” 3: Anno XLVIII: Settembre/Dicembre 2006.
- [24] K. Shaw, “*Technology of Enamels*”, McLaren and Sons LTD, London, 1965
- [25] Andrew I. Andrews, Ph.D. “*Porcelain enamels: The Preparation, Application, and Properties of Enamels*”,vol. 1-2, The Garrard Press, 1985

## *Capitolo 7*

### *Studio del comportamento meccanico a trazione del composito porcellanato*

#### 7.1 Introduzione[13,14]

E' noto dalla letteratura che gli smalti porcellanati essendo rivestimenti di natura fragile, possiedono una resistenza a compressione 15-20 volte più grande di quella a trazione. Pertanto è evidente come sia auspicabile che nelle pratica si realizzino condizioni tali per cui lo smalto lavori a compressione e non a trazione. Più sono i fattori che influenzano detta proprietà, tra cui le proprietà di composizione (agenti opacizzanti), quelle di microstruttura (bolle), e principalmente lo stato di deformazione interno già esistente a livello di rivestimento. In passato si è anche pervenuti ad una stima preliminare della resistenza a compressione dello smalto, utilizzando la regola additiva. In particolare si era fornito un valore di riferimento di resistenza a compressione pari a 800-1500 MPa, con un grado di accuratezza comunque alto (>25%), considerata la precarietà della stima effettuata con la regola additiva.

Data il carattere approssimativo dei dati esistenti in letteratura, scopo dell'indagine effettuata è stato la caratterizzazione meccanica di un'ampia varietà di lamierini porcellanati. In particolare si è studiato il comportamento a trazione del composito porcellanato eseguendo la prova di trazione, in conformità allo standard UNI EN 10002. Tutte le prove sperimentali sono state condotte effettuando il monitoraggio delle emissioni acustiche, al fine di caratterizzare il comportamento a frattura del rivestimento. Risultava infatti necessaria la conoscenza delle informazioni meccaniche sulla prima crisi del rivestimento, per individuare il campo di puro comportamento elastico-lineare del lamierino porcellanato. Dall'analisi di regressione lineare sviluppata in detto campo lineare, si sono estrapolate poi mediante procedure analitiche appositamente studiate, le caratteristiche funzionali seguenti:

- la rigidità assiale del lamierino composito
- il modulo elastico del rivestimento porcellanato

- il coefficiente di Poisson del rivestimento porcellanato
- la tensione di prima crisi del rivestimento porcellanato.

Sono state poi poste a confronto le proprietà a flessione del composito prima determinate, con quelle a trazione dello stesso.

In ultima analisi si è pervenuti ad una visione d'insieme del problema, mediante la costruzione di mappe di relazione tra proprietà di struttura e caratteristiche meccaniche del rivestimento. Da queste infatti si possono trarre informazioni utili sulla scelta del composito porcellanato, più consono alle richieste dei clienti.

### 7.3 Materiali

La preparazione dei provini si è articolata nelle seguenti fasi di laboratorio:

- taglio della lamiera di acciaio decarburato (C 0.004%) di spessore pari a 0.8mm: si ottengono provini a clessidra di caratteristiche geometriche indicate in fig.1
- pretrattamento dei lamierini in conformità alle specifiche richieste per ciascun tipo di smalto
- smaltatura dei lamierini: lo smalto a liquido è stato applicato a spruzzo manuale, quello a polvere mediante smaltatura a polvere elettrostatica, nel tratto utile di ambo i lati della lamiera
- consolidamento termico in forno a tubi radianti ad una temperatura di 860°C, per un tempo di 6 minuti e 30 secondi in base allo standard della Smaltiflex.

Tutti i provini sono stati realizzati mediante una singola applicazione di smalto ed un solo ciclo di cottura(1A/1C).

L'indagine sviluppata ha interessato più tipologie di smalto, classificabili in base alle seguenti caratteristiche:

- affinità estetiche ( smalti bianchi e smalti colorati)
- tecnologia di deposizione (a umido o a secco)
- proprietà specifiche (ETC e classe di antiacidità)

In particolare nella tab.1 si riportano dette tipologie, con riferimento alla denominazione interna utilizzata dalla ditta Smaltiflex. Si precisa inoltre che i colori attribuiti seppur ripetuti, sono potenzialmente differenti, in quanto ottenuti mediante l'impiego di materie prime fornite da diversi produttori (Casa produttrice 1,2,3)

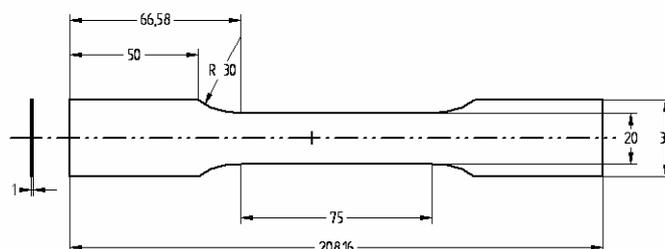


Fig 1: Provino a clessidra

Denominazione	Produttore	Colore	Tecnologia	Proprietà specifiche	Pre-trattamento della lamiera
SM001 <sup>1</sup>	3	Grigio	Liquido	ETC	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM002	1	Bianco	Liquido	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM003	2	Bianco	Liquido	Normale – A	
SM005	2	Blu	Liquido	AA – special	Sgrassaggi chimici, attacco acido, flash di nichel
SM006	2	Blu	Liquido	AA	
SM007	2	Bianco	Polvere	Normale – A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura
SM008	1	Bianco	Polvere	Normale – A	
SM009	2	Nero	Polvere	ETC	Leggera pulitura meccanica
SM010	1	Nero	Polvere	ETC	
SM012	1	Blu	Liquido	Normale-A	Sgrassaggi chimici, attacco acido, nichelatura

Tab.1: Smalti porcellanati utilizzati

Dopo la preparazione dei provini sono stati rilevati gli spessori dello smalto mediante micrometro Helmut-Fischer dotato di sonda induttiva. Nella fig.2 sono poste in evidenza le posizioni di rilievo degli spessori. Si precisa inoltre, che si è adottata una distanza media pari a 5mm tra dette posizioni di rilevamento.

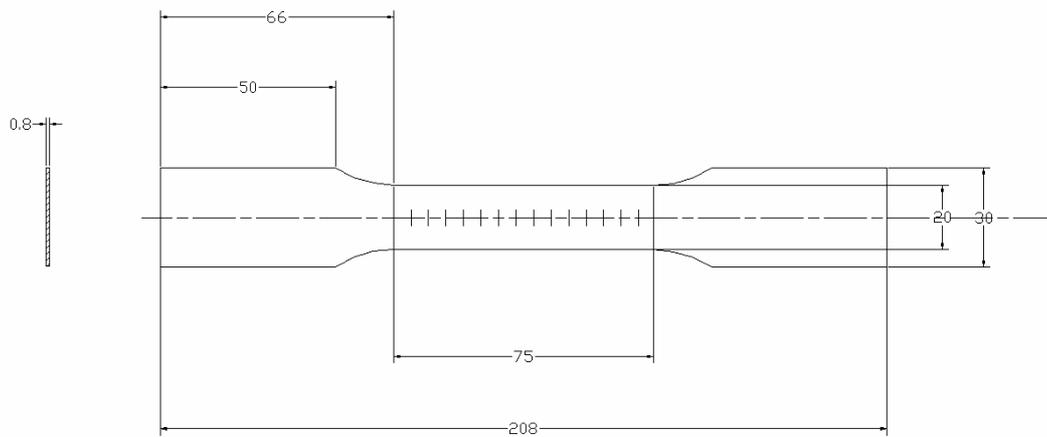


Fig 2: Posizioni di rilievo degli spessori

Alcuni dei provini preparati opportunamente, sono stati anche strumentati con rosette estensimetriche  $0/90^\circ$ , come illustrato in fig.3. Dette rosette sono state applicate su ambo i lati del rivestimento in corrispondenza del punto di mezzeria del provino composito.



Fig 3: Provino a clessidra smaltato strumentato con estensimetri

E' stato realizzato un collegamento a ponte di Wheatstone intero con compensatori, come illustrato in fig.4

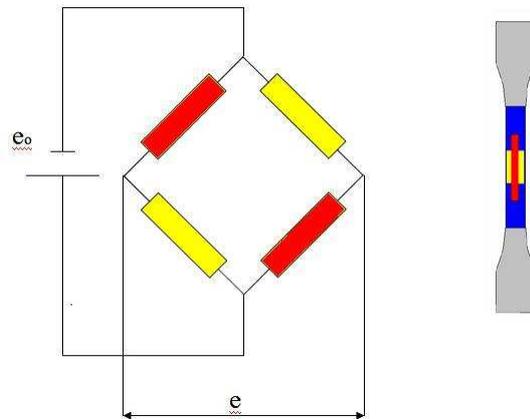


Fig 4: Configurazione del ponte di Wheatstone

#### 7.4 Apparatı e metodi

Le prove di trazione uniassiale sui lamierini compositi sono state effettuate in controllo di spostamento[5], utilizzando la pressa INSTRON a doppia colonna verticale, con azionamento oleodinamico. Si tratta di una struttura intelaiata composta di due montanti laterali, una traversa superiore ed un basamento, come mostrato nello schema di rappresentazione di fig.5:

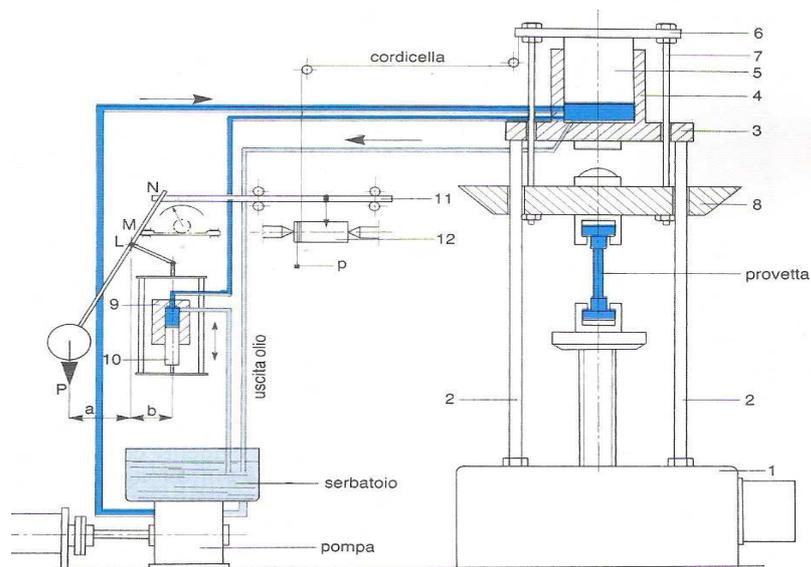


Fig 5: Schema di rappresentazione della pressa Instron

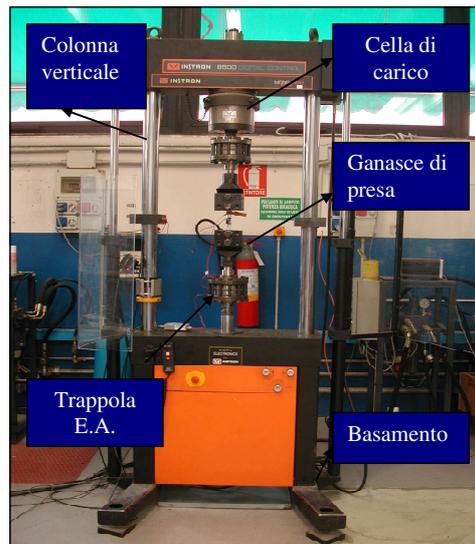


Fig 6: Pressa Instron

La traversa superiore è fissa ed a questa è solidale il sistema costituito dalla “cella di carico”, la “trappola superiore per le emissioni acustiche”, la “morsa superiore” di afferraggio del provino. Quella inferiore è invece solidale al sistema costituito dalla “trappola inferiore per le emissioni acustiche, e l’asta del pistone del cilindro oleodinamico, il cui mantello è collegato al basamento.

I provini a clessidra sono stati afferrati nelle zone terminali non rivestite, bloccandoli tra le due morse serrate da due viti, come mostrato in fig.7.



Fig 7: Afferraggio del provino



Fig 8: Trasduttore piezoelettrico, Estensometro

Tutte le prove sono state effettuate in controllo di spostamento, alla velocità di prova pari a 0.008mm/s. I dispositivi impiegati per l'acquisizione dei parametri meccanici di interesse (carico, spostamento, deformazione %, microdeformazione) opportunamente collegati alle rispettive schede software di acquisizione, sono stati i seguenti:

- cella di carico di 1000kN
- estensometro per i provini non strumentati con estensimetri: si tratta di uno strumento di misura dotato di due coltelli, la cui distanza iniziale è pari a 25 mm. Il dispositivo viene fissato al provino per mezzo di due piccoli elastici, rendendo in questo modo i due coltelli solidali, per attrito, alla superficie smaltata. Nel corso della prova di trazione la deformazione longitudinale del provino provoca un progressivo aumento della distanza tra i due coltelli. Il sensore all'interno dell'estensometro percepisce un segnale di tensione proporzionale allo spostamento dei coltelli. Questo segnale permette di risalire alla deformazione longitudinale percentuale media del provino
- rosette estensimetriche per i provini strumentati con estensimetri: sono state opportunamente applicate nel punto di mezzeria di ambo i lati del rivestimento due rosette estensimetriche 0/90°, come illustrato in fig.3
- trasduttore piezoelettrico per le emissioni acustiche: è stato impiegato un trasduttore R15 , applicato al provino con l'ausilio di una rudimentale molletta, cospargendo preventivamente la superficie del trasduttore di uno strato di grasso. Questi infatti impediva l'acquisizione di segnali spuri, quali quelli dovuti allo strisciamento tra la superficie smaltata ed il trasduttore.

Al fine poi di evitare l'acquisizione del rumore di fondo sono state appositamente predisposte due trappole per le emissioni acustiche, come illustrato in fig.6.

Per il monitoraggio delle emissioni acustiche è stata utilizzata l'attrezzatura PAC con software DISP. La soglia di filtro è stata impostata sull'ampiezza con valore pari a 40dB, escludendo in tal modo gli eventi con valori di ampiezza massima inferiore a 40dB. Anche la preamplificazione del segnale è stata impostata a 40dB.

In tutte le prove eseguite ciascun campione si sottopone ad un ciclo di carico, scarico, e secondo caricamento, ad un livello di spostamento fissato a priori, come illustrato in fig.9.

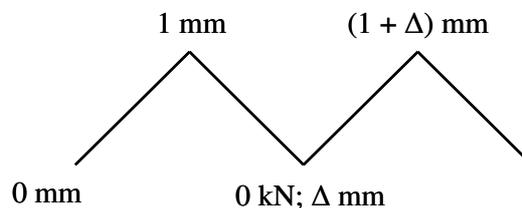


Fig 9: Rampa di carico e scarico, a spostamento imposto

Inizialmente il campione considerato è stato sottoposto ad un ciclo di carico da spostamento nullo, fino ad un allungamento pari a 1mm. Questo è fissato da test preliminari precedenti, per individuare la soglia di allungamento a cui il provino abbia superato abbondantemente il campo elastico-lineare. Raggiunta detta soglia, si è fatto rilassare il carico, per poi sottoporre il campione ad un secondo ciclo di caricamento. Questo è stato condotto sino al valore di allungamento pari alla somma del valore di allungamento residuo a carico nullo, e quello di allungamento imposto nel secondo caricamento, pari a 1mm. In entrambi i caricamenti eseguiti sono state acquisite le emissioni acustiche del rivestimento fino al livello di saturazione.

## 7.5 Determinazione dei parametri elastici dei rivestimenti porcellanati

Isolando dalla risposta strutturale del composito, il campo di puro comportamento lineare di questo attraverso l'analisi parametrica delle emissioni acustiche, si è pervenuti al calcolo del modulo elastico e del coefficiente di Poisson dei rivestimenti porcellanati. Di seguito si espongono le procedure analitiche utilizzate allo scopo.

#### 7.4.1 Analisi parametrica delle emissioni acustiche

Il monitoraggio delle emissioni acustiche si è rilevato essenziale per individuare il primo danneggiamento significativo del rivestimento (“First Crack Failure”, “FCF”), e di conseguenza per poter definire il campo di spostamento o di deformazione all’interno del quale il composito substrato-rivestimento non viene danneggiato (“Free Failure Zone”, “FFZ”). Si può inoltre osservare che, data la fragilità del rivestimento, all’interno della “FFZ” si può assumere che il composito porcellanato abbia comportamento lineare, e quindi si possa determinare il modulo elastico del rivestimento all’interno di tale intervallo di spostamento e di deformazione. L’analisi delle informazioni acustiche è stata condotta adottando un approccio parametrico, e quindi considerando il numero di conteggi e l’energia associati ad ogni evento acustico come parametri significativi per caratterizzare il comportamento del materiale.

Si considera un esempio di diagramma “Carico [kN]- Spostamento [mm]”, mostrato in fig10, ove oltre alla risposta strutturale del lamierino porcellanato si riportano gli andamenti dei conteggi cumulati (A), e dell’energia associata a ciascun evento acustico (B) in funzione dello spostamento.

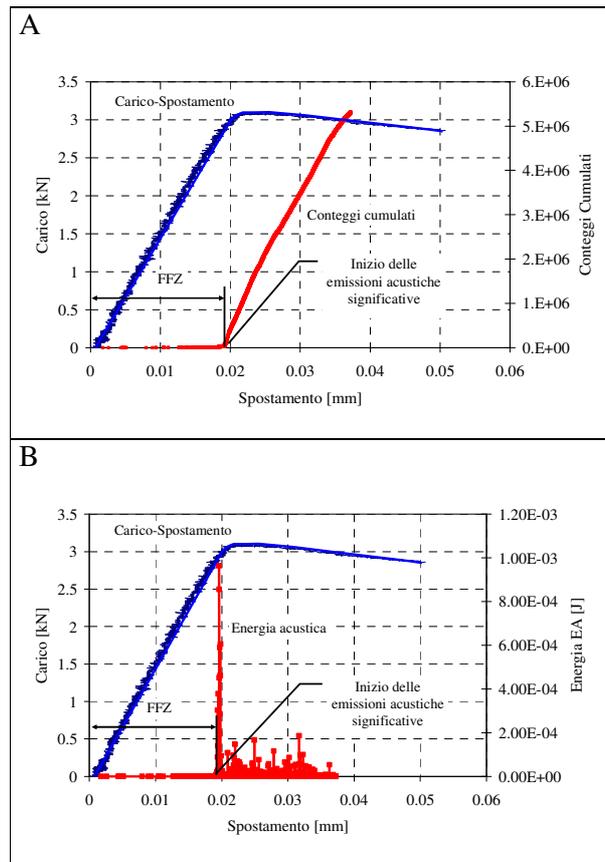


Figura 10: prova di trazione - andamento del carico, dei conteggi cumulati (A) e dell'energia associata a ciascun evento acustico (B) in funzione dello spostamento; in evidenza il FCF e la FFZ

Come si osserva da entrambi i diagrammi, esiste un periodo delle prova durante il quale la deformazione imposta al composito non risulta provocare rotture significative nel rivestimento. Il campo di spostamento entro il quale non si hanno emissioni acustiche significative è la “Free Failure Zone” (“FFZ”). Ciò è immediatamente deducibile dai grafici di figura 10. Infatti l’insorgere delle emissioni acustiche determina una quasi immediata variazione nel trend caratteristico della curva carico-spostamento: dalla figura 10 risulta infatti evidente che dopo la “FFZ” la pendenza della curva carico-spostamento inizia a decrescere. Infatti l’insorgere delle prime fratture significative del rivestimento, che vengono rilevate mediante le EA, determinano la riduzione della sezione resistente del composito e questo si riflette nella riduzione della pendenza della curva carico-spostamento. Una volta che è stato determinato l’intervallo entro cui il comportamento del composito è lineare, mediante l’analisi di regressione lineare viene calcolato il coefficiente di proporzionalità tra carico e spostamento, e di lì si risale al modulo elastico del rivestimento.

7.4.2 Calcolo del modulo elastico del rivestimento

In questa sede il legame che intercorre tra la rigidità assiale del composito ed il modulo elastico è stato desunto dalla teoria delle molle in parallelo, caratterizzate da una differente rigidità. Si fornisce dapprima il metodo analitico per l'analisi dati dei campioni porcellanati non strumentati con gli estensimetri.

Si considera la sezione trasversale di un concio di trave composita e si applica l'equazione di equilibrio alla traslazione orizzontale:

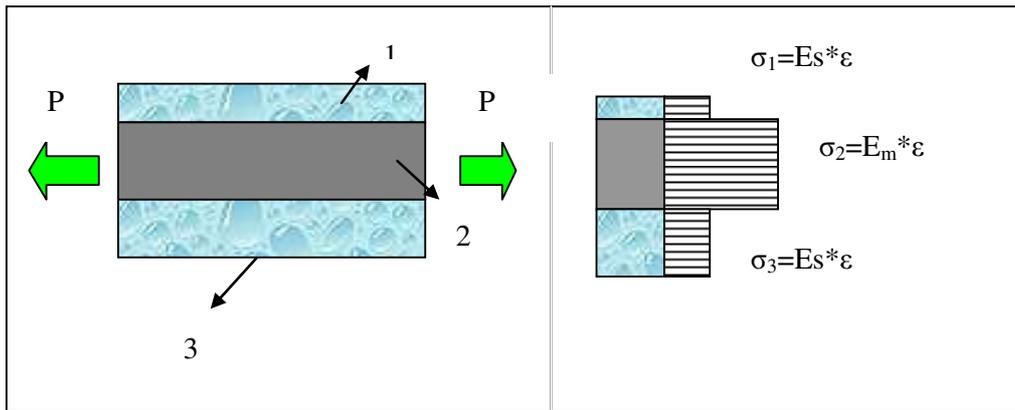


Figura 11: Distribuzione delle tensioni

Si considera la sezione trasversale di un concio di trave composita, indicata in fig.11, e si applica l'equazione di equilibrio alla traslazione orizzontale:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad (1)$$

Si scrive la (1) in termini di tensione:

$$\sigma A = \sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2 + \sigma_3 A_3 \quad (2)$$

Si passa poi dal campo di tensione a quello di deformazione, applicando la legge di Hooke nel campo elastico-lineare del composito:

$$EA\varepsilon = E_1 A_1 \varepsilon_1 + E_2 A_2 \varepsilon_2 + E_3 A_3 \varepsilon_3 \quad (3)$$

Data la continuità delle deformazioni la (3) si scrive:

$$EA = E_s A_s + E_m A_m \quad (3 \text{ bis})$$

con “ $A_s=A_1+A_3$ ” [mm<sup>2</sup>] pari alla somma delle aree dei due strati di smalto, “ $E_s=E_1=E_3$ ” [MPa] modulo elastico dello smalto, “ $E_m=E_2$ ” [MPa] modulo elastico del substrato.

Nota la pendenza della retta di regressione nel campo della curva “Carico [kN] – allungamento [mm]” di puro comportamento lineare della struttura composita, si determina la rigidità assiale del composito dalla relazione seguente:

$$EA = \left(\frac{P}{\Delta l}\right)l_0 \quad (4)$$

con “P/Δl” [N/mm] pendenza della retta di regressione nel campo di comportamento elastico lineare della struttura composita, “l<sub>0</sub>” distanza iniziale pari a 25 mm tra i coltelli dell’estensometro.

Dalla (3bis) è possibile quindi determinare il modulo elastico del rivestimento:

$$E_s = \frac{(EA) - (E_m A_m)}{A_s} \quad (5)$$

Considerazioni analoghe si formulano per l’analisi dati dei campioni testati, che sono stati strumentati con gli estensimetri. Determinata la pendenza della retta di regressione lineare nel campo della curva “Carico[kN] - microdeformazione longitudinale” di puro comportamento lineare del composito, si calcola la rigidezza assiale del lamierino composito come segue:

$$EA = \left( \frac{P}{\mu\varepsilon} \right) \quad (6)$$

ove “P/μϵ” [N] è la pendenza della retta di regressione lineare.

E’ possibile dunque determinare il modulo elastico del rivestimento, utilizzando la relazione (5).

Dall’analisi dati delle prove effettuate sui campioni smaltati strumentati con estensimetri, è stato anche possibile stimare il coefficiente di Poisson dello smalto:

$$\nu = - \frac{\mu\varepsilon_t}{\mu\varepsilon_l} \quad (7)$$

con “μϵ<sub>t</sub>” e “μϵ<sub>l</sub>” microdeformazioni trasversali e longitudinali del rivestimento.

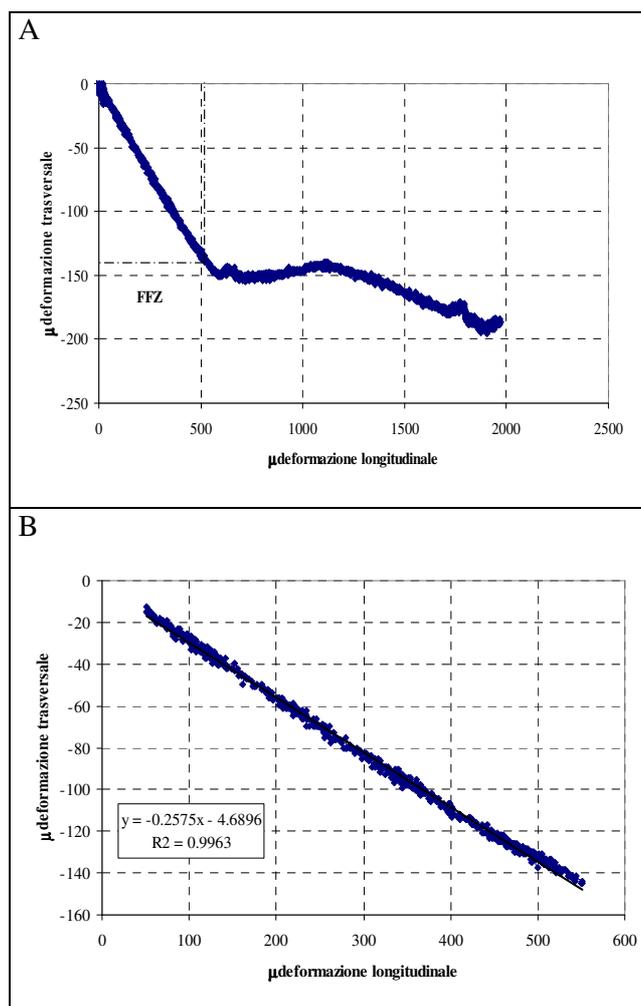


Fig.12: Curve “microdeformazione trasversale — microdeformazione longitudinale” complessiva (A) e relativa al solo tratto lineare (B) del provino smaltato “30gzlt1” appartenente alla tipologia SM003

Il coefficiente angolare della curva “microdeformazione trasversale [ $\mu\epsilon_t$ ] — microdeformazione longitudinale [ $\mu\epsilon_l$ ] ” relativo al tratto lineare, costituisce il coefficiente di Poisson.

### 7.5 Comportamento a frattura del rivestimento

Un primo studio concernente il comportamento a frattura dei rivestimenti porcellanati è stato condotto considerando lo spostamento in corrispondenza del quale si verifica il primo evento acustico significativo, come mostrato in fig.10.

Partendo da tale valore di spostamento critico per il campione rivestito, indicato come “ $\eta_{fcf}$ ” [mm], viene introdotto il “First Crack Failure” del rivestimento, definito come segue:

$$FCF = \frac{\eta_{fcf}}{\delta_s} \quad (8)$$

ove con “ $\delta_s$ ” [ $\mu\text{m}$ ] si indica lo spessore del rivestimento. Da un punto di vista operativo “ $\delta_s$ ” è da considerarsi uguale allo spessore maggiore di uno dei due lati, nel caso di un provino soggetto a trazione.

Il “First Crack Failure” del rivestimento è un parametro adimensionale del rivestimento, che è indipendente dalla geometria del provino e consente di pervenire ad una stima preliminare del grado di fragilità del rivestimento.

Inoltre al fine di completare il quadro sulle informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento, sono stati determinati per ogni campione testato, la tensione e deformazione di prima crisi del rivestimento porcellanato.

Allo scopo si è costruito il diagramma “Tensione [MPa] - Deformazione dello smalto”, secondo la procedura analitica illustrata a seguire.

Si considera un concio di campione composito sollecitato dallo sforzo “P” di trazione, e si considerano gli andamenti della distribuzione delle tensioni e delle deformazioni.

Si sceglie di omogeneizzare detta sezione composita rispetto al substrato, e di conseguenza si introduce il coefficiente “ $\alpha$ ” prima definito come rapporto tra il modulo elastico del rivestimento porcellanato, e il modulo elastico del substrato.

Si calcola il livello di tensione uniforme alle fibre di smalto:

$$\sigma_s = \alpha \frac{P}{A_{id}} \quad (9)$$

ove “ $A_{id}$ ” si esprime analiticamente come segue:

$$A_{id} = A_m + \alpha A_s \quad (10)$$

La distribuzione uniforme delle deformazioni è quella calcolata dalla deformazione % acquisita:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\%}}{100} \quad (11)$$

## 7.6 Risultati

In questa sede si presentano i risultati relativi alle prove di trazione effettuate sui lamierini smaltati. Si presentano le curve “Carico [kN] – Spostamento [mm]” e le curve “Carico [kN] – tempo [s] – Parametro Acustico (Energia acustica [J], Energia acustica %, Energia acustica Cumulata, Conteggi Cumulati)”. Questo al fine di discutere il comportamento meccanico del lamierino composito nel corso del caricamento, con lo scopo primario di individuare la “Free Failure Zone”, ovvero il campo di puro comportamento lineare del composito porcellanato. Inoltre si riportano le curve “Forza [kN] – Microdeformazione longitudinale”, e “Microdeformazione trasversale – Microdeformazione longitudinale” relative alle prove di trazione effettuate sui lamierini porcellanati strumentati con estensimetri. Infine si discutono i risultati ottenuti in termini di modulo elastico del rivestimento porcellanato, coefficiente di Poisson del rivestimento, e quelli sui parametri di prima crisi del rivestimento, descrittivi del grado di fragilità di quest’ultimo.

### 7.6.1 Curve “Carico [kN] – Spostamento [mm]” e “Carico [kN] – tempo [s] – Parametro Acustico”

Si parte dall’esame delle curve “Carico [kN] - Spostamento [mm] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – Spostamento [mm] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito, rappresentativo della famiglia degli smalti bianchi. In particolare si esamina il comportamento di un campione rivestito con lo smalto bianco SM002, ottenuto con tecnologia a liquido. Dall’analisi parametrica delle emissioni acustiche, si individua il livello di spostamento a cui si realizza la prima emissione acustica significativa dello smalto considerato. Dall’esame delle curve proposte in fig.13, si evince che la prima emissione acustica del rivestimento avviene dopo 39s dall’inizio della prova, ad un livello di allungamento pari a 0.014mm, a cui si verifica un picco di emissione acustica di energia pari a  $1.475 \cdot 10^{-7} \text{J}$ , che corrisponde all’8% del picco di energia di saturazione. Al livello di allungamento di prima crisi pari a 0.014mm, corrisponde un livello di carico pari a 2.3kN, risultando così individuata la regione di puro comportamento lineare necessaria per poter effettuare l’analisi di regressione lineare successiva, come illustrato nel grafico di fig.13.

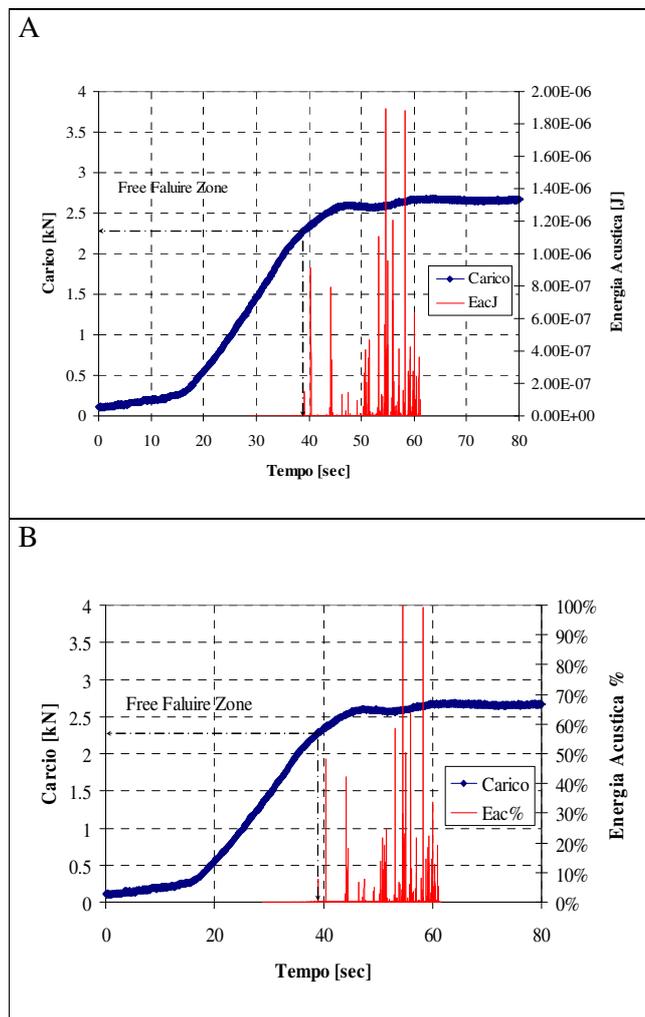


Fig.13: Curva Carico [kN] — tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),

Curva Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica % (B):

individuazione della “Free Failure Zone” (tbcrl8a 20mm)

Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.14 ove si riportano gli andamenti delle curve “Carico [kN] - tempo [s] – Conteggi Cumulati”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J]”, che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 4451, Energia acustica cumulata pari a  $1.48 \cdot 10^{-7}$  J).

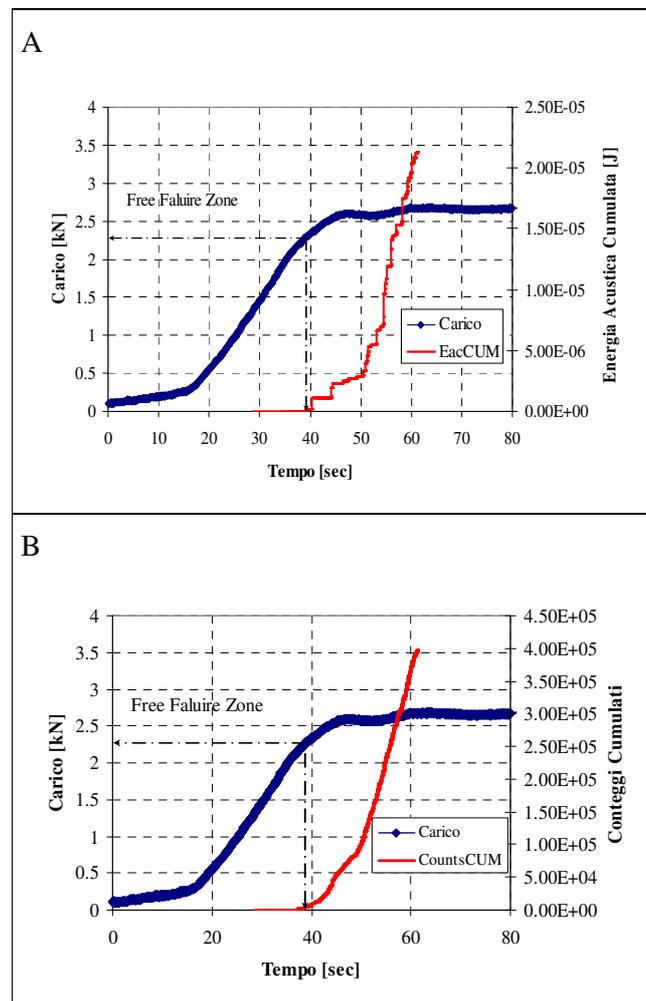


Fig.14: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J],  
Carico [kN] – spostamento [mm] – Conteggi Cumulati (tbcrl8a)

Si presentano poi, sempre nel dominio del tempo, le curve “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito con lo smalto bianco SM003, ottenuto con tecnologia a liquido, in fig.15:

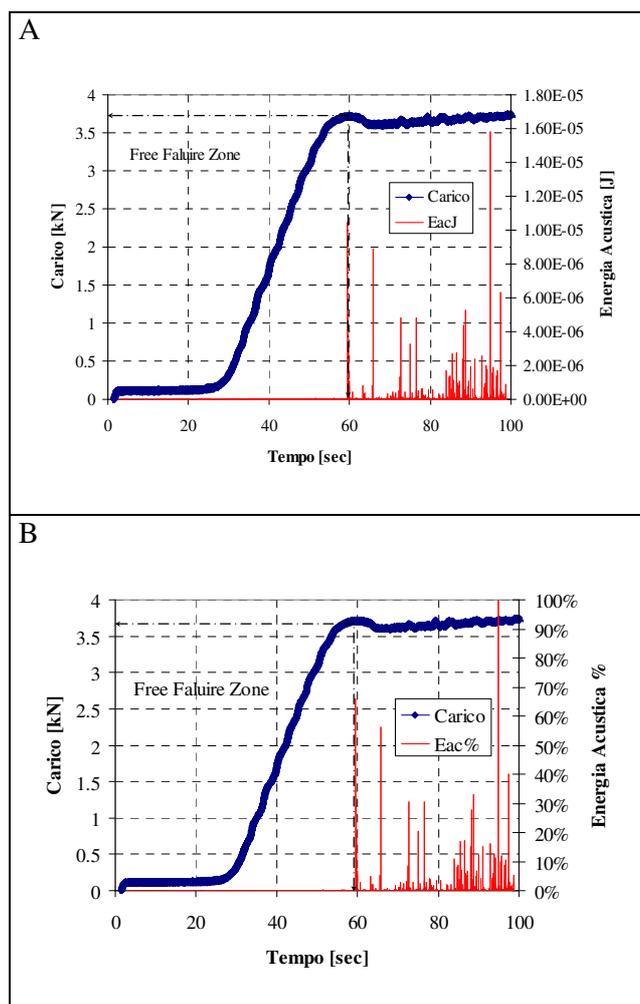


Figura 15: Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
 Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica % (2bgzL11a 20mm)

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza al tempo di 59.5s, ad un livello di energia acustica pari a  $1.05 \cdot 10^{-5}$  J, pari all'66% del picco di saturazione. I livelli di spostamento e di carico corrispondenti al picco di prima emissione sono rispettivamente pari a 0.0195mm, e 3.8kN. Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.16, ove si riportano gli andamenti delle curve "Carico [kN] - tempo [s] – Conteggi Cumulati", e "Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J]", che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 72399, Energia acustica cumulata pari a  $1.08 \cdot 10^{-5}$  J).

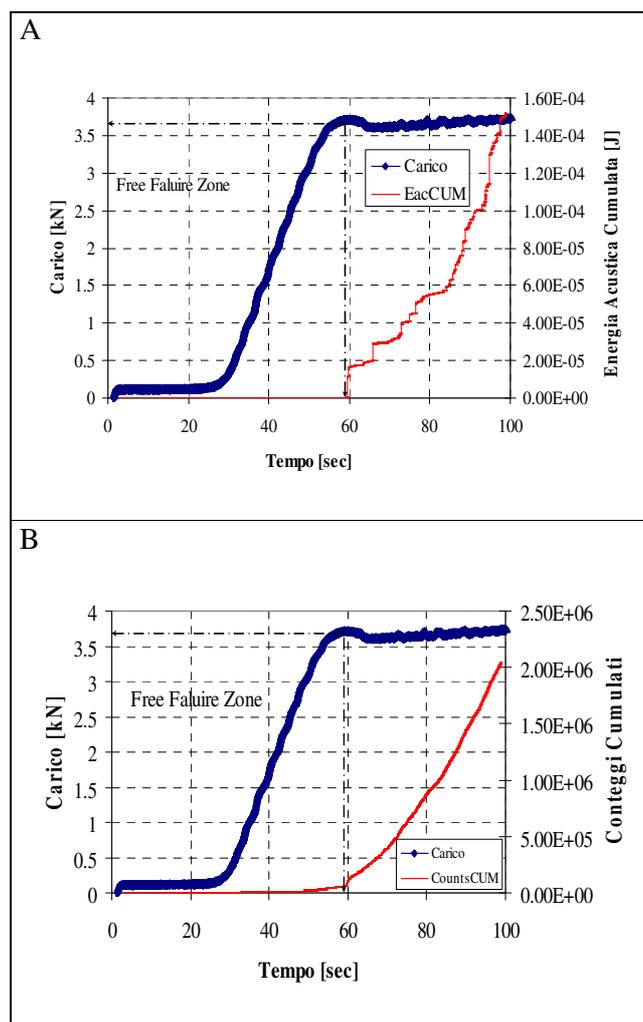


Fig. 16: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J](A),  
Carico [kN] – tempo [s] – Conteggi Cumulati (B) (2bgzL11a 20mm)

Si completa la trattazione sui bianchi considerando la famiglia degli smalti ottenuti con tecnologia a polvere, SM007, SM008. Si parte dall'esame delle curve "Carico [kN] - tempo [s] - Energia Eventi Acustici [J]", e "Carico [kN] - tempo [s] - Energia Acustica %", per un campione rivestito con lo smalto SM007, proposte in fig.17. Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza dopo 50.4s dall'inizio della prova, ad un livello di spostamento pari a 0.0153mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $9.9 \cdot 10^{-5} \text{J}$ , pari al 18% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 2.65kN.

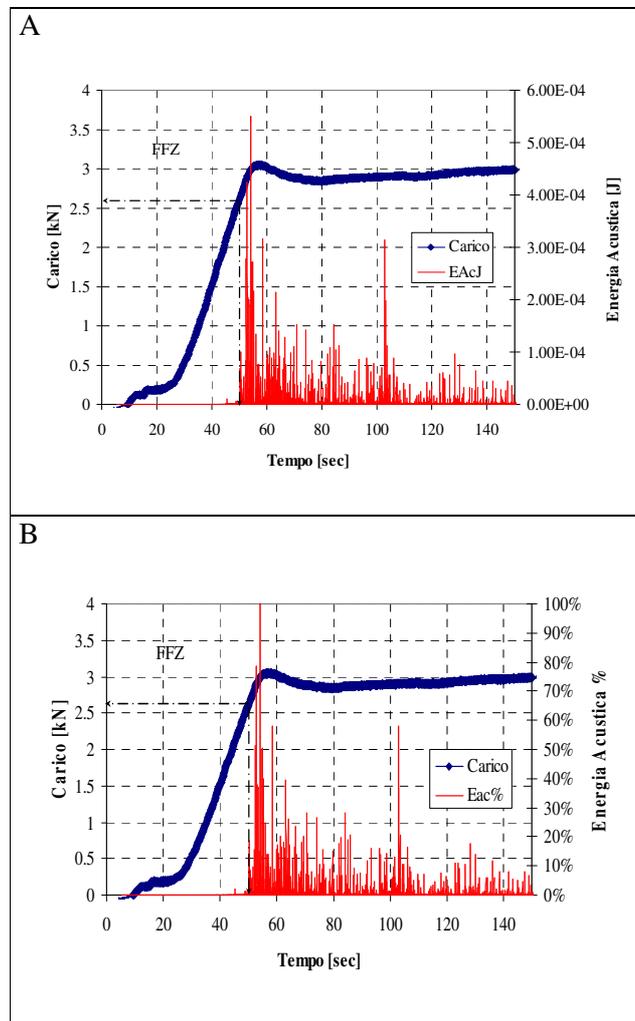


Fig.17: Curva Carico [kN] - tempo [s] - Energia Eventi Acustici [J] (A),  
Curva Carico [kN] - tempo[s] - Energia Acustica % (B):  
individuazione della “Free Failure Zone” (tbgzp5a )

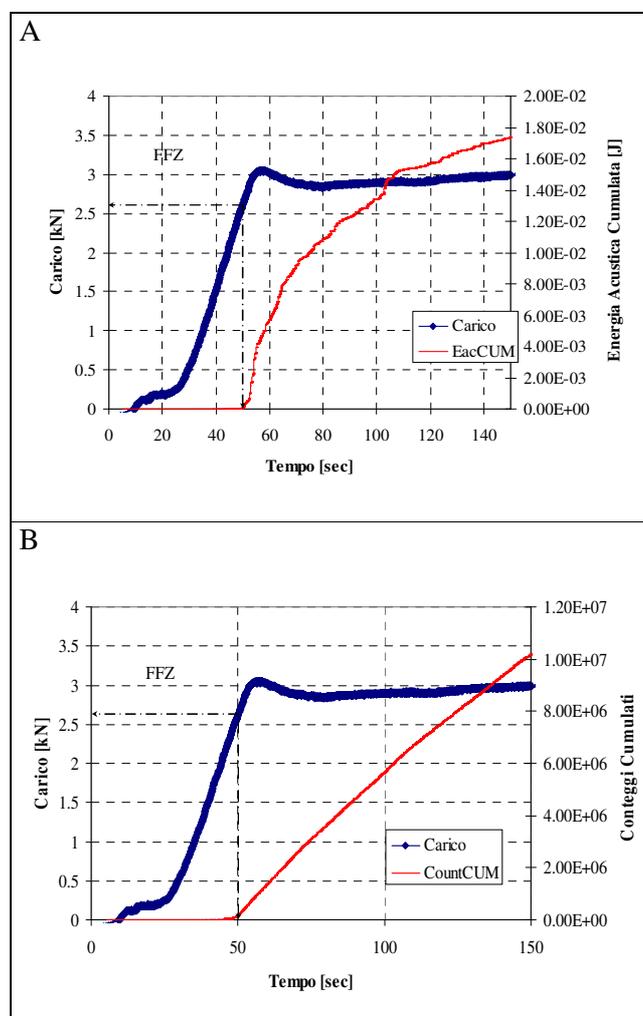


Fig.18: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J] (A),  
Carico [kN] – tempo [s] – Conteggi Cumulati (B) (tbgzp5a)

Ad informazioni coerenti conducono i grafici proposti in fig.18: ove si riportano gli andamenti delle curve “Carico [kN] - tempo [s] – Conteggi Cumulati”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J], che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 215272, Energia acustica cumulata pari a  $9.92 \cdot 10^{-5}$ J).

Nell'esame delle curve illustrate è importante considerare che la resistenza membranale del rivestimento è influenzata da più fattori, quali lo spessore del rivestimento, la densità % di bolle e le caratteristiche geometriche della distribuzione di bolle (circolarità, diametro), in seno allo smalto porcellanato considerato. Quanto prima si realizza la prima emissione acustica significativa nel campione porcellanato, tanto minore è il livello di energia della popolazioni di eventi alla prima crisi del rivestimento, come si osserva confrontando il comportamento a trazione del rivestimento SM002, con quello dello smalto bianco SM007. Caratteristica è la risposta meccanica del campione rivestito mediante lo smalto SM003, che alla prima emissione mostra un picco di energia acustica significativo molto prossimo al punto di transizione dalla linearità, a conferma della tenacità maggiore di questa classe di composito porcellanato.

Si presentano poi i risultati per gli smalti colorati e in particolare si parte dal considerare gli smalti di colore blu. Si parte dall'esame delle curve "Carico [kN] - Tempo [s] - Energia Eventi Acustici [J]", e "Carico [kN] - Tempo [s] - Energia Acustica %", per un campione rivestito con lo smalto SM005, proposte in fig.20.

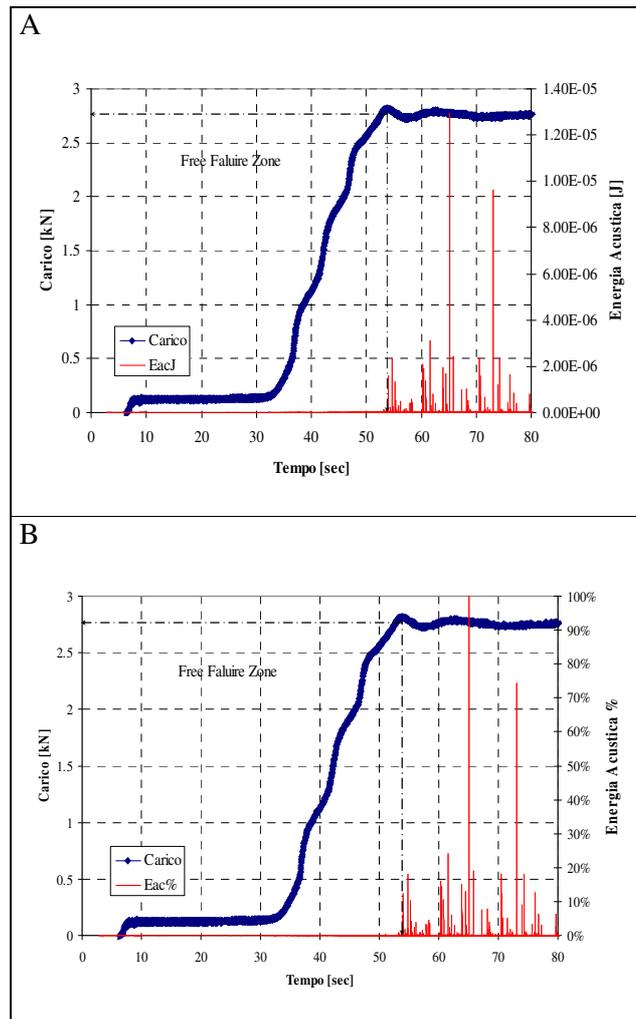


Fig.20: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
 Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica % (B):  
 individuazione della “Free Failure Zone”(30bylt9)

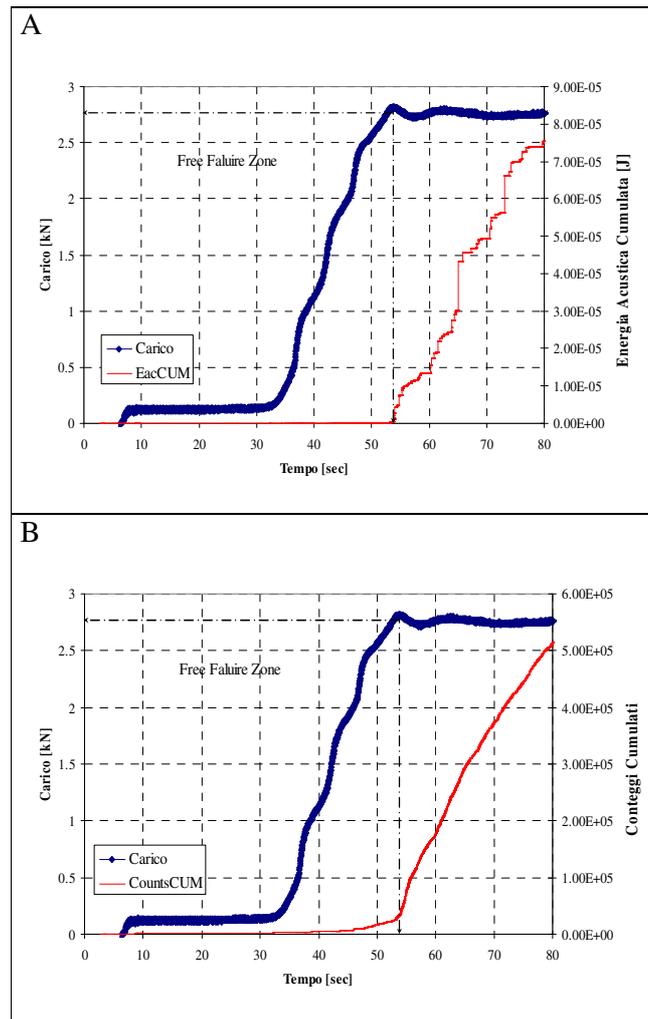


Fig.21: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J] (A),  
Carico [kN] – tempo [s] – Conteggi Cumulati (B) (30bylt9)

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza dopo 54.05s dall'inizio della prova, ad un livello di spostamento pari a 0.0193mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $1.59 \cdot 10^{-6} \text{J}$ , pari al 12% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 2.81 kN. Dalle curve di fig.21 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulati corrispondenti alla prima crisi dello smalto, sono pari rispettivamente a 44622, e  $4.42 \cdot 10^{-6} \text{J}$

Si considerano anche le curve per un campione rivestito con lo smalto blu SM006, proposte in fig.22. Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza dopo 40.45s dall'inizio della prova, ad un livello di spostamento pari a 0.012mm, in corrispondenza di un livello di energia acustica pari a  $7.4 \cdot 10^{-5} \text{J}$ , pari

al 35% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 2.06 kN. Dalle curve di fig.21 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulati corrispondenti alla prima crisi dello smalto, sono pari rispettivamente a 206292, e  $7.4 \cdot 10^{-5} \text{J}$ .

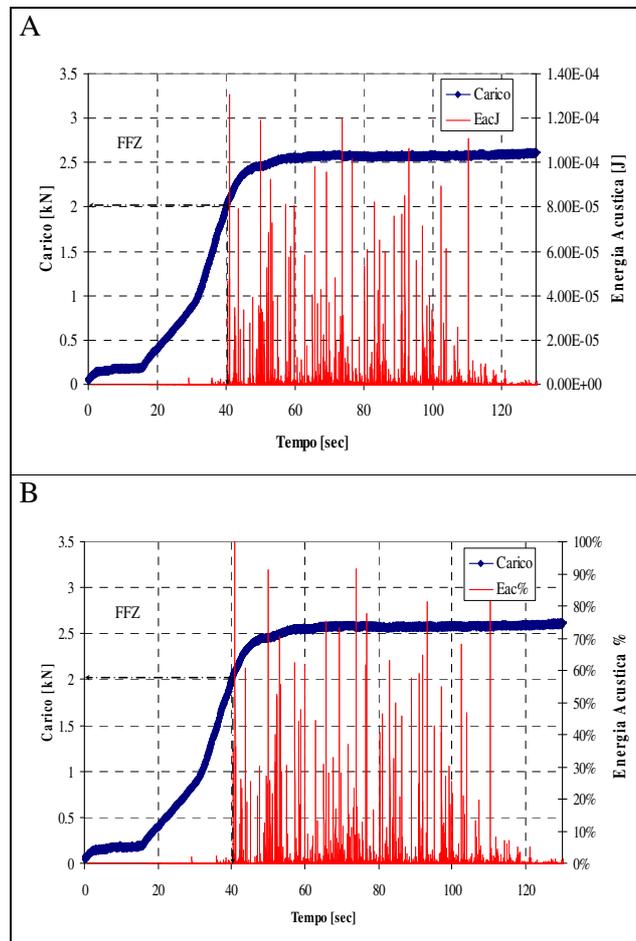


Fig.22: Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica % (B)  
(blsm65e 20mm)

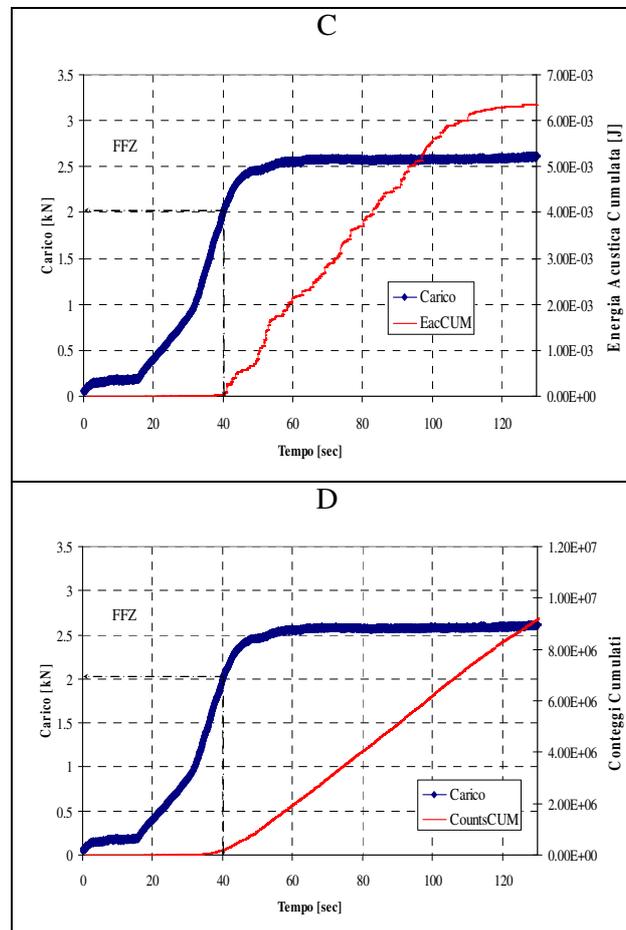


Fig.22: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J] (C), Carico [kN] – tempo [s] – Conteggi Cumulati (D) (blsm65e 20mm)

A completamento della famiglia degli smalti blu di composizione standard si considerano le curve relative ad un campione rivestito con lo smalto SM012 del fornitore 1, illustrate in fig.23.

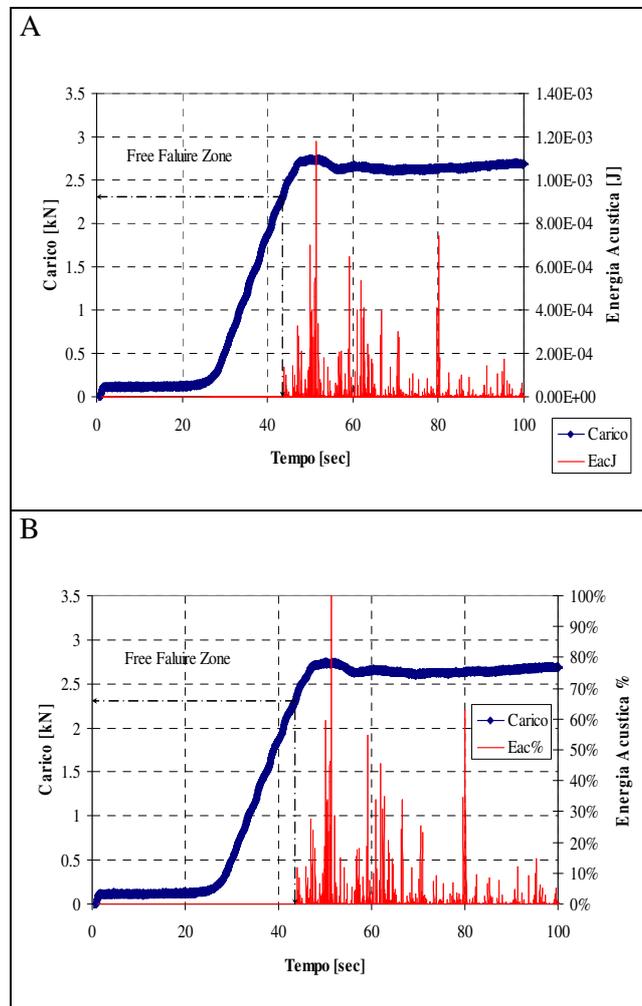


Fig.23: Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J] (A),  
Curva Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica % (B) (20BLUCR2A).

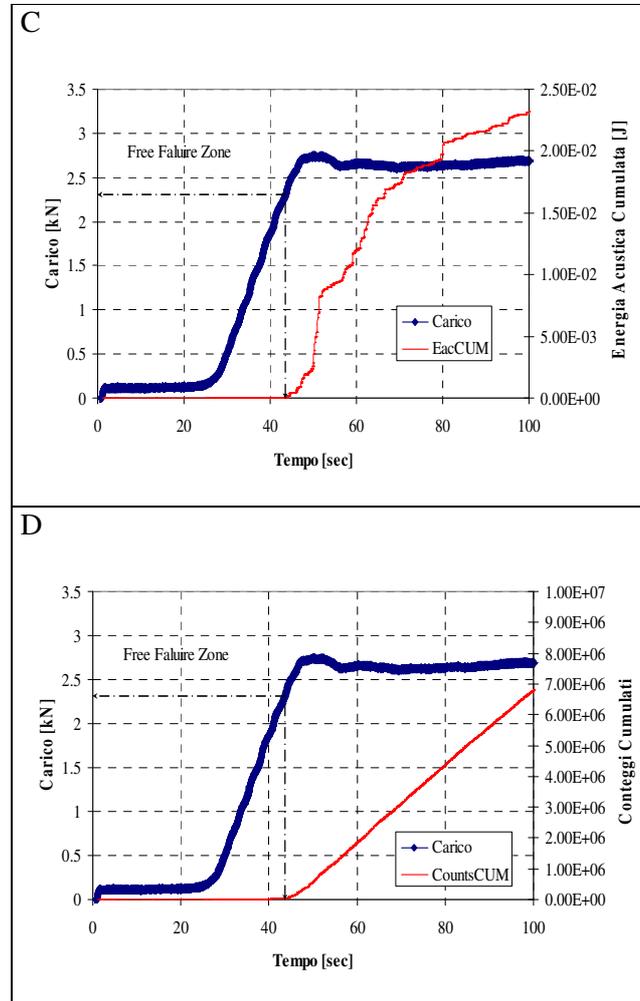


Fig.23: Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J] (C),  
Carico [kN] – tempo [s] – Conteggi Cumulati (D) (20BLUCR2A).

Dall'esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza al tempo di 44s, ad un livello di energia acustica pari a  $1.39 \cdot 10^{-4} \text{J}$ , pari all'12% del picco di saturazione. I livelli di spostamento e di carico corrispondenti al picco di prima emissione sono rispettivamente pari a 0.0188mm, e 2.37kN. Ad informazioni coerenti conducono i grafici ove si riportano gli andamenti delle curve "Carico [kN] - tempo [s] - Conteggi Cumulati", e "Carico [kN] - tempo [s] - Energia Acustica Cumulata [J], che mostrano il primo cambiamento significativo di pendenza al livello di spostamento di prima crisi prima determinato, completando le informazioni caratterizzanti la prima crisi del rivestimento porcellanato (Conteggi Cumulati pari a 36361, Energia acustica cumulata pari a  $1.49 \cdot 10^{-4} \text{J}$ ).

Si ha pertanto che lo smalto blu a liquido SM012, è caratterizzato alla prima crisi da un numero elevato di eventi di più alta energia acustica rispetto alle tipologie SM005, SM006. Infatti il primo è significativamente più rigido degli altri due, che contrariamente esibiscono piccole differenze nella rigidità.

Si completa la rassegna sulle proprietà meccaniche degli smalti investigati, considerando le restanti tipologie di smalti porcellanati colorati, quelli neri SM009, SM010, dei fornitori 2 e 1, ottenuti con tecnologia a polvere, lo smalto nero SM011 ottenuto con tecnologia a liquido, del fornitore 3. Infine si caratterizza anche lo smalto grigio SM001, del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a liquido.

Si parte dal considerare nel dominio dello spostamento le curve “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito con lo smalto nero SM009 del fornitore 2, ottenuto con tecnologia a polvere, in fig.24.

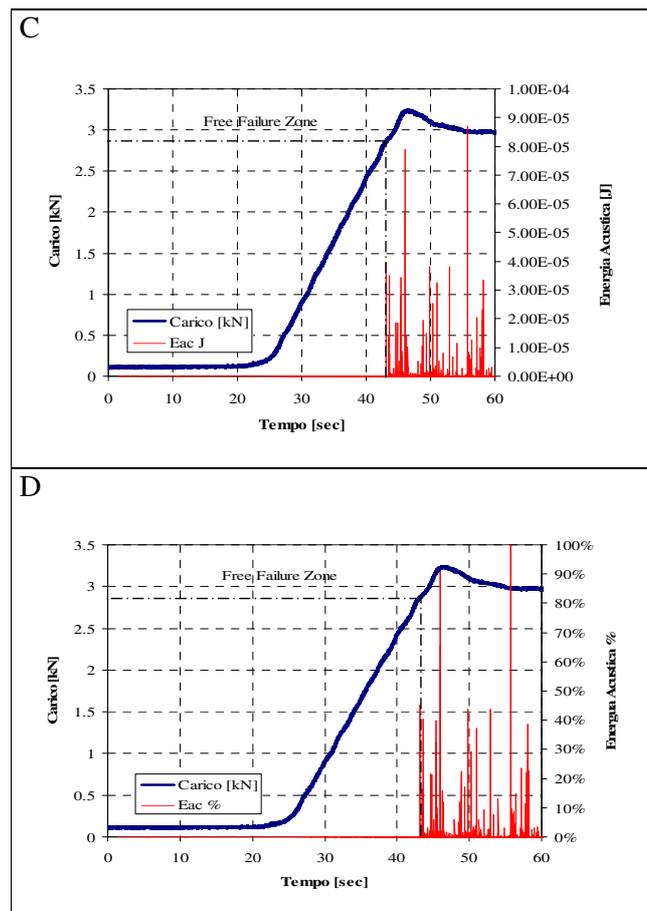


Fig.24A: “Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Event Energia Acustici [J]” (20ngzp4 )

Fig.24B: “Carico [kN] – Tempo [s] – Eventi Acustici %” (20ngzp4 )

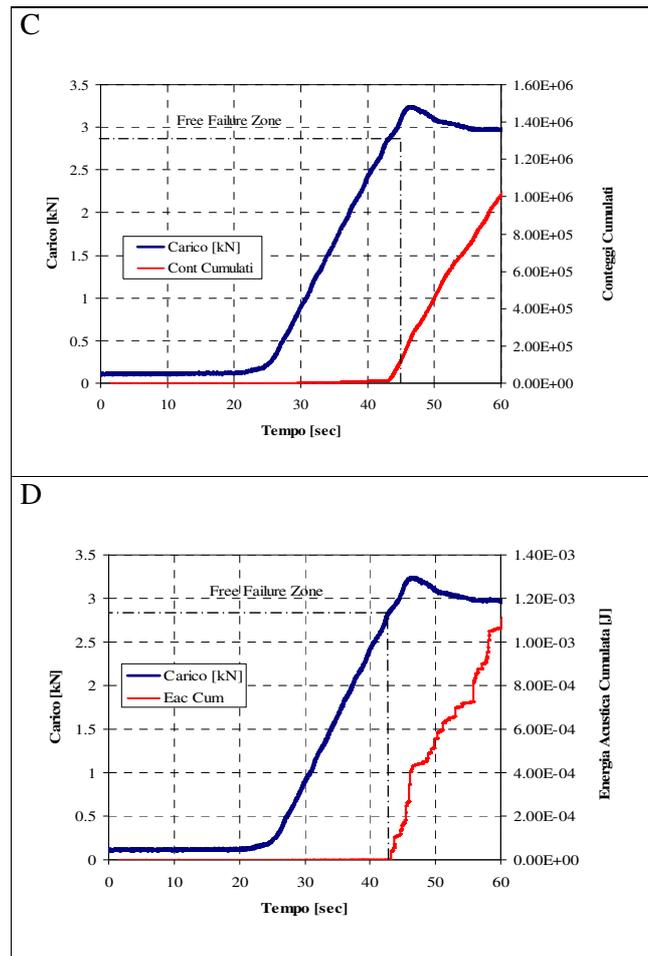


Fig.24C: “Carico [kN] – Tempo [s] –Conteggi Cumulati” (20ngzp4 )

Fig.24D: “Carico [kN] – Tempo [s] – Energia Acustica Cumulata [J]” (20ngzp4 )

Dall’esame delle curve si evince che la prima emissione acustica del rivestimento si realizza dopo 43s in corrispondenza di uno spostamento pari a 0.0155mm e di un livello di energia acustica pari a  $3.9 \cdot 10^{-5} \text{J}$ , equivalente al 26% del picco di saturazione. Il livello di carico corrispondente risulta pari a 2.9 kN. Dalle curve di fig.23 si ha che i livelli di conteggi cumulati e di energia acustica cumulata corrispondenti alla prima crisi dello smalto, sono pari rispettivamente a 18641, e  $3.93 \cdot 10^{-5} \text{J}$ .

Si considerano poi le curve “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Eventi Acustici [J]”, e “Carico [kN] – tempo [s] – Energia Acustica %”, per un campione rivestito con lo smalto nero SM010, del fornitore 1, ottenuto con tecnologia a polvere, riportate in fig.25.

## Capitolo 8

### Conclusioni e ringraziamenti

#### 8.1 Conclusioni

Alla conclusione delle indagini sperimentali effettuate, si è pervenuti alla redazione di un “database” particolarmente robusto e consistente sulle informazioni di base caratterizzanti i rivestimenti porcellanati: proprietà fisiche e strutturali. Ciò ha consentito di interpretare il comportamento meccanico del composito porcellanato, non trascurando lo stato di tensione interna già esistente a livello di rivestimento, dopo il processo di consolidamento termico. Di rilievo e con interessanti sviluppi futuri è il confronto effettuato tra la risposta strutturale di compositi porcellanati di composizione standard, e il comportamento meccanico a frattura di compositi porcellanati di composizione non convenzionale, ove a livello di frittura si è aggiunta l’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometrica in due livelli distinti di % in peso (0.15%, 0.30%). In particolare si è scoperto l’effetto tenacizzante indotto dall’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanometrica, sul comportamento a frattura del composito porcellanato.

Inoltre si è anche fornito allo sperimentatore un metodo da seguire nella conduzione delle indagini sperimentali atte a qualificare il comportamento meccanico di un lamierino porcellanato. Esso è sintetizzabile nei seguenti passaggi chiave:

- Assegnato il campione porcellanato di lunghezza e larghezza note, si procede con la “mappatura” del provino per il rilievo degli spessori del rivestimento porcellanato[ $\mu\text{m}$ ]
- Si conducono le caratterizzazioni di base per determinare i parametri fisici e di microstruttura del rivestimento porcellanato
- Si misura la curvatura o la freccia del lamierino porcellanato, per poi quantificare lo stato di tensione interna mediante le formulazioni proposte
- Si esegue la prova meccanica, analizzandone la risposta strutturale e il comportamento a frattura del rivestimento mediante l’analisi parametrica delle emissioni acustiche

## *Capitolo 8: Conclusioni e ringraziamenti*

- Si mettono in relazione i risultati raggiunti, interpretandoli in un contesto più globale che considera nel loro insieme le caratteristiche specifiche del rivestimento, e il livello di tensione interna già preesistente a livello di rivestimento.

### **8.2 Ringraziamenti**

Un ringraziamento particolare viene rivolto al corpo docente rappresentato dal Prof. S. Curioni, dal Prof. V. Dal Re e dall'Ing. A. Zucchelli, per l'attenzione scientifica - didattica formativa mostrata nello sviluppo di questo dottorato. Si ringraziano il corpo studentesco rappresentato dal numero di 23 studenti che hanno conseguito la laurea triennale in Ingegneria Meccanica nel triennio 2005-2008, nell'aiuto "responsabile e diligente" mostrato nello svolgimento dei lavori, e il corpo tecnico di laboratorio rappresentato dalla Sig. V. Roversi, dal Sig. Dino Balduzzi, e dal Sig. M. Rimondi, nell'assistenza fornita alle attività di laboratorio. In particolare si stima in 482 ore l'impegno del personale tecnico, e in 145 ore, le ore macchina (pressa Instron).

## Appendice A

### *Dettaglio degli esami micrografici*

*SM001*

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev .St.	Diametro [µm]	Dev. St.
1_1	85%	15%	0.64	0.21	12.91	10.01
1_2	81%	19%	0.50	0.16	14.37	12.63
1_3	88%	12%	0.56	0.18	12.12	9.05
1_4	63%	37%	0.44	0.21	24.54	34.36
1_5	90%	10%	0.39	0.15	16.32	9.09
1_6	65%	35%	0.27	0.13	19.04	18.64
1_7	75%	25%	0.40	0.19	11.98	9.97
1_8	75%	25%	0.37	0.17	17.82	16.27
5_1	80%	20%	0.27	0.17	16.57	16.40
5_2	73%	27%	0.17	0.16	17.58	16.46
5_3	74%	26%	0.35	0.17	18.00	12.72
5_4	89%	11%	0.48	0.20	15.76	8.71
5_5	80%	20%	0.30	0.10	20.51	17.43
5_6	74%	26%	0.31	0.14	23.00	20.60
7_1	86%	14%	–	–	18.27	14.66
7_2	87%	13%	–	–	15.84	9.95
7_3	93%	7%	–	–	11.63	5.24
7_4	78%	22%	–	–	20.46	12.71
7_5	87%	13%	–	–	17.22	11.01
7_6	82%	18%	–	–	20.06	11.45
3_1	87%	13%	0.57	0.17	15.63	6.75
3_2	81%	19%	0.48	0.13	19.56	11.33
3_3	85%	15%	0.57	0.14	16.13	10.50
3_4	80%	20%	0.69	0.12	17.66	10.16
5_1	90%	10%	0.57	0.22	14.42	8.27
5_2	83%	17%	0.60	0.20	15.51	8.62
5_3	89%	11%	0.64	0.17	16.72	7.34
5_4	88%	12%	0.57	0.20	14.14	8.18
5_5	89%	11%	0.61	0.17	15.75	6.73
5_6	87%	13%	0.60	0.21	15.40	10.31

Appendice A

SM002

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev .St.	Diametro[ $\mu$ m]	Dev. St.
PE24A15	77%	23%	–	0.22	–	9.31
PE24A110	78%	22%	–	0.23	–	9.02
PE24A1R10	77%	23%	–	0.24	–	10.00
PE24A2R10	86%	14%	–	0.21	–	6.22
PE24A2R5	85%	15%	–	0.22	13.37	7.09
PE24A25	85%	15%	–	0.17	–	8.01
PE24A1R5	76%	24%	–	0.23	–	9.98
PE24A210	83%	17%	–	0.14	–	8.31
3.1	80%	20%	0.77	0.15	–	7.45
3.2	90%	10%	0.74	0.22	12.96	6.40
3.3	89%	11%	0.72	0.21	11.93	6.40
3.4	92%	8%	0.79	0.16	10.85	4.67
3.5	83%	17%	–	0.27	12.59	11.73
3.6	84%	16%	0.74	0.21	12.75	8.96
4.1	84%	16%	0.70	0.20	–	8.11
4.2	90%	10%	0.78	0.11	11.98	7.53
4.3	–	–	0.70	0.20	–	23.02
4.4	86%	14%	0.72	0.19	–	7.62
4.5	83%	17%	–	0.23	–	11.05
4.6	88%	12%	0.77	0.19	12.01	6.73
SM2 10 1-1	87%	13%	0.80	0.08	–	–
SM2 10 1-2	88%	12%	0.82	0.10	–	–
SM2 10 1-3	88%	12%	0.77	0.10	–	–
SM2 10 1-4	85%	15%	0.79	0.10	–	–
SM2 10 2-1	88%	13%	0.71	0.10	–	–
SM2 10 2-2	88%	12%	0.77	0.10	–	–
SM2 10 2-3	88%	12%	0.75	0.10	–	–
SM2 10 2-4	90%	10%	0.74	0.10	–	–

## Appendice A

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev .St.	Diametro[μm]	Dev. St.
SM2 10 2.1	93%	7%	0.80	0.11	–	17.68
SM2 10 2.2	94%	6%	0.79	0.13	12.17	6.28
SM2 10 2.3	93%	7%	0.82	0.15	11.94	7.41
SM2 10 2.4	95%	5%	0.81	0.18	11.48	7.20
SM2 10 2.5	93%	7%	0.80	0.18	11.43	5.67
SM2 10 2.6	98%	2%	0.78	0.15	10.56	3.89
SM2 10 2.7	92%	8%	0.73	0.22	11.20	6.38
SM2 10 2.8	93%	7%	0.75	0.20	11.27	6.71
SM2 10 2.9	95%	5%	0.77	0.16	11.16	6.69
SM2 10 2.10	91%	9%	0.78	0.18	11.32	6.46
SM2 10 2.11	91%	9%	0.82	0.14	12.11	7.82
SM2 10 2.12	98%	2%	0.81	0.18	10.16	5.41
SM2 10 2.13	93%	7%	0.85	0.15	12.52	7.80
SM2 10 2.14	93%	7%	0.87	0.11	12.03	7.00
SM2 10 2.15	93%	7%	0.85	0.13	12.11	7.09
SM2 10 2.16	92%	8%	0.88	0.10	12.58	6.92
SM2 10 2.17	94%	6%	0.86	0.12	10.74	6.29
SM2 10 2.18	92%	8%	0.86	0.14	12.59	7.83
SM2 10 2.19	95%	5%	0.80	0.18	10.57	4.97
SM2 10 2.20	95%	5%	0.85	0.15	10.94	5.17
SM2 10 2.21	95%	5%	0.82	0.20	11.39	5.33
SM2 10 2.22	93%	7%	0.84	0.14	12.39	7.54
SM2 10 2.23	89%	11%	0.83	0.13	13.80	11.28
SM2 10 2.24	93%	7%	0.86	0.11	12.04	7.00

Appendice A

SM003

Codice	Densità:	Bollosità:	Circolarità	Dev. St.	Diametro[ $\mu\text{m}$ ]	Dev. St.
PE3 3A 1 5	90%	10%	–	0.18	10.46	5.29
PE3 3A 1 10	92%	8%	–	0.15	–	4.98
PE3 3A 2 5	88%	12%	0.71	0.20	11.32	6.11
PE3 3A 1R 5	88%	12%	–	0.17	11.59	7.88
PE3 3A 1R 10	90%	10%	–	0.15	–	9.05
PE3 3A 2R 10	92%	8%	0.73	0.17	–	4.11
PE3 3A 2R 5	89%	11%	0.73	0.18	10.57	4.50
PE3 3A 2 10	90%	10%	0.68	0.20	–	6.38
PE3 3_1	70%	30%	–	0.22	–	12.06
PE3 3_2	85%	15%	0.68	0.21	16.91	8.03
PE3 3_3	80%	20%	0.60	0.24	18.57	8.76
PE3 3_4	75%	25%	0.63	0.16	–	12.67
PE3 3_5	81%	19%	0.65	0.16	18.27	4.91
PE3 3_5	84%	16%	0.72	0.16	14.67	5.14
PE3 5_1	81%	19%	0.70	0.20	19.82	9.79
PE3 5_2	84%	16%	0.71	0.21	16.89	7.82
PE3 5_3	77%	23%	0.64	0.21	–	12.54
PE3 5_4	80%	20%	0.67	0.16	15.82	8.91
PE3 5_5	79%	21%	0.61	0.21	18.04	12.40
PE3 5_6	81%	19%	0.82	0.08	15.20	8.85
PE3 1_1	73%	27%	–	–	–	8.87
PE3 1_2	74%	26%	–	–	18.56	11.90
PE3 1_3	81%	19%	–	–	18.76	7.87
PE3 1_4	71%	29%	–	–	18.23	11.09
PE3 1_5	80%	20%	–	–	18.20	9.03
PE3 1_6	77%	23%	–	–	18.71	9.59
PE3 7_1	78%	22%	0.42	0.20	16.19	9.95
PE3 7_2	80%	20%	0.47	0.18	15.27	8.89
PE3 7_3	83%	17%	0.72	0.21	17.19	6.90
PE3 7_4	73%	27%	0.45	0.15	–	8.11
PE3 7_5	78%	22%	0.36	0.18	–	10.31
PE3 7_6	77%	23%	0.31	0.17	17.60	8.84
SM3 10 1-1	92%	8%	0.80	0.11	–	–
SM3 10 1-2	94%	6%	0.80	0.11	–	–
SM3 10 1-3	92%	8%	0.76	0.12	–	–
SM3 10 1-4	94%	6%	0.80	0.12	–	–
SM3 10 1-5	92%	8%	0.74	0.10	–	–
SM3 10 1-6	92%	9%	0.80	0.10	–	–
SM3 10 1-7	96%	4%	0.74	0.13	–	–
SM3 10 1-8	88%	12%	0.74	0.12	–	–

Appendice A

SM005

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[ $\mu\text{m}$ ]	Dev.St.
1_1	85%	15%	0.56	0.14	15.11	8.10
1_2	76%	24%	0.58	0.14	22.80	11.93
3_1	78%	22%	0.52	0.16	17.55	10.40
3_2	83%	17%	0.51	0.15	16.05	10.65
3_3	80%	20%	0.57	0.18	17.11	12.44
7_1	89%	11%	0.40	0.21	14.65	10.04
7_2	87%	13%	0.44	0.15	14.37	8.55
7_3	73%	27%	0.53	0.20	20.53	12.42
7_4	73%	27%	0.43	0.20	20.95	15.54
7_5	85%	15%	0.63	0.17	16.64	12.09
7_6	86%	14%	0.67	0.17	17.05	8.82
5_1	77%	23%	_	_	23.40	15.48
5_2	73%	27%	_	_	23.24	10.24
1_1	84%	16%	0.86	0.08	16.87	12.92
1_2	84%	16%	0.84	0.12	21.84	18.16
1_3	88%	12%	0.87	0.08	15.97	12.29
1_4	91%	9%	0.88	0.07	13.31	9.50
1_5	89%	11%	0.87	0.07	16.30	11.86
1_6	92%	9%	0.88	0.05	14.01	7.32
1_7	89%	11%	0.88	0.09	22.27	16.86
1_8	86%	14%	0.89	0.05	14.86	13.30
1_9	93%	7%	0.85	0.13	14.54	8.90
1_10	88%	12%	0.84	0.10	14.59	12.24
1_11	84%	16%	0.84	0.08	21.27	13.03
1_12	90%	10%	0.85	0.06	13.62	6.74
1_13	88%	12%	0.85	0.08	14.93	8.70
1_14	94%	6%	0.81	0.10	17.57	8.73
1_15	89%	11%	0.88	0.06	14.43	11.27
1_16	89%	11%	0.85	0.07	14.66	7.98
1_17	86%	14%	0.85	0.09	18.12	13.40
1_18	88%	12%	0.88	0.07	15.76	9.36
1_19	88%	12%	0.85	0.08	16.32	14.47
1_21	89%	11%	0.82	0.09	15.17	11.95
1_23	89%	11%	0.79	0.10	16.02	13.58
1_24	85%	15%	0.84	0.09	16.83	14.04
1_25	89%	11%	0.84	0.09	16.83	14.04
1_26	91%	9%	0.72	0.11	16.65	13.04

## Appendice A

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[ $\mu\text{m}$ ]	Dev.St.
PE 5 2B 2 5	85%	15%	0.76	0.10	13.50	8.99
PE 5 2B 2 10	86%	14%	0.75	0.11	18.33	9.42
PE 5 2B 2R 5	84%	16%	0.74	0.15	12.75	5.75
PE 5 2B 2R 10	86%	14%	0.74	0.14	15.96	5.09
PE 5 2B 4 5	81%	19%	0.67	0.15	15.44	11.77
PE 5 2B 4 10	81%	19%	0.64	0.16	20.05	12.27
PE 5 2B 4R 5	81%	19%	0.76	0.11	13.88	9.42
PE 5 2B 4R 10	83%	17%	0.76	0.10	18.60	9.86
7_1	76%	24%	0.19	0.13	14.69	9.61
7_2	81%	19%	0.25	0.16	17.18	12.20
7_3	86%	14%	0.31	0.11	12.55	9.43
7_4	72%	28%	0.43	0.19	16.64	10.45
7_5	78%	22%	0.29	0.16	19.11	12.71
7_6	82%	18%	0.37	0.19	15.13	10.75

Appendice A

SM006

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev .St circ.	Diametro [µm]	Dev. St. circ.
PE 6 1A 1 5	74%	26%	0.77	0.16	13.55	10.08
PE 6 1A 1R 5	77%	23%	0.73	0.15	13.16	9.73
PE 6 1A 1 10	76%	24%	0.73	0.17	19.76	10.88
PE 6 1A 1R 10	79%	21%	0.69	0.15	18.88	10.42
PE 6 1A 2 5	82%	18%	0.55	0.17	13.02	7.9
PE 6 1A 2R 5	77%	23%	0.65	0.16	12.42	6.74
PE 6 1A 2 10	84%	16%	0.52	0.15	17.66	7.72
PE 6 1A 2R 10	80%	20%	0.65	0.14	17.37	6.14
SM06 10 1-1	86%	14%	0.67	0.1	—	—
SM06 10 1-2	91%	9%	0.77	0.13	—	—
SM06 10 1-3	90%	10%	0.8	0.11	—	—
SM06 10 1-4	83%	17%	0.72	0.11	—	—
SM06 10 1-5	87%	13%	0.77	0.13	—	—
SM06 10 1-6	92%	8%	0.79	0.11	—	—
SM06 10 1-7	89%	11%	0.8	0.11	—	—
40BLF2L1_6_1	77%	23%	0.6	0.16	19.21	15.29
40BLF2L1_6_2	80%	20%	0.64	0.16	18.2	12.09
40BLF2L1_6_3	82%	18%	0.64	0.18	13.87	8.87
40BLF2L1_6_4	84%	16%	0.69	0.12	18.95	10.54
40BLF2L1_6_5	81%	19%	0.57	0.22	15.14	9.65
40BLF2L1_6_6	78%	22%	0.43	0.16	18.83	12.42
40BLF2L2_7_1	90%	10%	0.6	0.26	11.41	5.76
40BLF2L2_7_2	85%	15%	0.54	0.24	12.52	7.57
40BLF2L2_7_3	88%	12%	0.61	0.23	13.87	7.38
40BLF2L2_7_4	85%	15%	0.68	0.18	15.39	8.64
40BLF2L2_7_5	78%	22%	0.68	0.22	16.71	12.95
40BLF2L2_7_6	88%	12%	0.59	0.22	14.13	7.27
40BLF2L2_3_1	88%	12%	0.59	0.25	13.21	5.98
40BLF2L2_3_2	83%	17%	0.49	0.2	13.21	5.98
40BLF2L2_3_3	86%	14%	0.52	0.24	14.77	8.90
40BLF2L2_3_4	86%	0.14	0.64	0.17	15.70	9.57
40BLF2L2_3_5	90%	0.10	0.68	0.16	16.06	7.17
40BLF2L2_3_6	84%	0.16	0.57	0.19	13.44	8.45

## Appendice A

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev .St circ.	Diametro [µm]	Dev. St. circ.
1...5	84%	16%	0.53	0.25	14.46	9.49
1...4	74%	26%	0.42	0.21	21.84	15.17
1...3	76%	24%	0.23	0.12	21.01	11.64
1...2	84%	16%	0.42	0.21	16.59	8.79
1...1	69%	31%	0.59	0.15	23.91	19.28
1...6	87%	13%	0.53	0.27	14.27	7.24
5...1	85%	15%	0.3	0.14	17.73	11.63
5...2	77%	23%	0.49	0.21	20.07	14.85
5...3	83%	17%	0.61	0.18	16.96	12.7
5...4	85%	15%	0.65	0.17	15.39	8.59
5...5	78%	22%	0.48	0.16	20.35	17.16
5...6	86%	14%	0.55	0.18	14.14	7.62
sm006 10x_1_1.tif	80%	20%	0.79	0.08	19.72	12.37
sm006 10x_1_2.tif	85%	15%	0.87	0.07	15.22	11.55
sm006 10x_1_3.tif	91%	9%	0.83	0.07	13.33	7.52
sm006 10x_1_4.tif	84%	16%	0.88	0.04	16.84	12.05
sm006 10x_1_5.tif	83%	17%	0.81	0.07	16.06	10.64
sm006 10x_1_6.jpg	88%	12%	0.88	0.06	13.27	8.47
sm006 10x_1_7.jpg	88%	12%	0.87	0.08	13.61	11.67
sm006 10x_1_8.tif	93%	7%	0.84	0.09	11.25	8.1
sm006 10x_1_9.tif	91%	9%	0.78	0.09	12.6	7.19
sm006 10x_1_10.tif	87%	14%	0.78	0.09	12.69	7.31
sm006 10x_1_11.tif	86%	14%	0.82	0.08	15.66	10.45
sm006 10x_1_12.tif	89%	11%	0.7	0.11	16.42	11.04
sm006 10x_1_13.tif	88%	12%	0.71	0.12	16.23	10.96
sm006 10x_1_14.tif	86%	14%	0.87	0.07	14.6	9.41
sm006 10x_1_15.tif	91%	9%	0.83	0.07	16.34	8.3
sm006 10x_1_18.tif	89%	11%	0.87	0.06	12.78	7.86
sm006 10x_1_19.tif	86%	14%	0.81	0.09	17.28	11.94
sm006 10x_1_20.tif	78%	22%	0.83	0.11	25.22	22.29
sm006 10x_1_22.tif	81%	19%	0.72	0.72	22.22	19.27
sm006 10x_1_23.tif	85%	15%	0.84	0.84	19.02	13.15
sm006 10x_1_24.tif	84%	16%	0.84	0.84	18.99	12.66
sm006 10x_1_25.tif	82%	19%	0.82	0.82	20.63	15.24
sm006 10x_1_26.tif	77%	23%	0.79	0.79	19.81	13.57
sm006 10x_1_27.tif	82%	18%	0.84	0.84	18.32	13.53

Appendice A

SM007

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev .St.	Diametro[μm]	Dev. St.
PE74B2RR_10	81%	19%	–	0.18	–	8.47
PE74B1_5	92%	8%	–	0.14	–	3.65
PE74B1_10	95%	5%	–	0.15	13.22	3.43
PE74B1R_5	80%	20%	–	0.17	13.10	7.65
PE74B1R_10	82%	18%	–	0.17	–	7.27
PE74B2_5	72%	28%	–	0.19	14.70	9.17
PE74B2R_5	77%	23%	–	0.17	–	8.33
PE74B2R_10	79%	21%	–	0.18	–	8.98
PE74B2RR_5	79%	21%	–	0.19	13.76	8.52
PE74B2_10	75%	25%	–	0.17	–	8.33
SM7 10 2.1	87%	13%	0.85	0.10	12.92	8.90
SM7 10 2.2	94%	6%	0.83	0.13	13.15	7.51
SM7 10 2.3	93%	7%	0.87	0.11	12.74	7.28
SM7 10 2.4	88%	12%	0.86	0.09	12.81	7.38
SM7 10 2.5	86%	15%	0.87	0.09	12.75	7.13
SM7 10 2.6	92%	8%	0.88	0.10	12.87	6.90
SM7 10 2.7	90%	10%	0.85	0.10	12.59	6.04
SM7 10 2.8	88%	12%	0.87	0.09	12.84	7.08
SM7 10 2.9	94%	7%	0.83	0.12	12.25	7.46
SM7 10 2.10	89%	11%	0.85	0.11	12.61	7.85
SM7 10 2.11	91%	9%	0.86	0.10	12.14	5.83
SM7 10 2.12	89%	11%	0.87	0.10	12.84	6.55
SM7 10 2.13	87%	13%	0.80	0.11	16.06	10.37
SM7 10 2.14	88%	12%	0.84	0.12	14.73	8.80
SM7 200 1.1	98%	2%	0.75	0.12	–	3.85
SM7 200 1.2	96%	4%	0.81	0.11	11.51	5.40
SM7 200 1.3	97%	3%	0.74	0.11	11.05	6.26
SM7 200 1.4	96%	4%	0.75	0.12	11.77	5.53
SM7 200 1.5	97%	3%	0.78	0.10	10.78	5.54
SM7 200 1.6	98%	2%	0.71	0.09	10.08	3.01
SM7 200 1.7	96%	4%	0.77	0.10	12.27	5.96
SM7 200 1.8	98%	2%	0.79	0.10	–	4.47
SM7 200 1.9	98%	2%	0.79	0.09	10.77	4.73
SM7 200 1.10	97%	3%	0.78	0.10	13.49	8.39

Appendice A

*SM008*

Nome	Densità:	Bollosità:	Circolarità	Dev .St.	Diametro[ $\mu$ m]	Dev. St.
40crpf2116 3.1	72%	28%	–	–	–	–
40crpf2116 3.2	77%	23%	–	–	–	–
40crpf2116 3.3	58%	42%	–	–	–	–
40crpf2116 3.4	75%	25%	–	–	–	–
40crpf2116 3.5	87%	13%	–	–	–	–
40crpf2116 3.6	88%	12%	–	–	–	–
PE83B3_5	73%	27%	0.76	0.12	11.41	9.94
PE83B3_10	77%	23%	0.74	0.13		
PE83B3R_5	79%	21%	–	–	13.27	8.59
PE83B 4 10	78%	22%	–	–		
PE83B4R_5	71%	29%	–	–	15.41	12.19
PE83B4R_10	73%	27%	–	–	–	–
SM008 10 1-1	87%	13%	0.80	0.09	–	–
SM008 10 1-2	87%	14%	0.82	0.11	–	–
SM008 10 1-3	84%	16%	0.82	0.11	–	–
SM008 10 1-4	92%	8%	0.79	0.11	–	–
SM008 10 1-5	90%	10%	0.76	0.11	–	–
SM008 10 1-6	85%	15%	0.79	0.12	–	–

Appendice A

SM009

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[ $\mu\text{m}$ ]	Dev. St.
PE9 3B 3 5	86%	14%	0.75	0.09	21.97	16.44
PE 9 3B 3 10	86%	14%	0.78	0.07	30.58	15.51
PE 9 3B 3R 5	85%	15%	0.74	0.14	19.78	16.29
PE 9 3B 3R 10	86%	14%	0.76	0.13	29.70	15.78
PE 9 3B 4 5	96%	4%	0.55	0.13	17.31	12.61
PE 9 3B 4 10	96%	4%	0.58	0.09	22.20	12.87
PE 9 3B 4R 5	90%	10%	0.76	0.13	20.64	9.50
5 _1	82%	18%	0.56	0.24	28.87	19.88
5 _2	72%	28%	0.24	0.14	18.61	20.03
5 _3	69%	31%	0.25	0.15	33.74	31.83
5 _4	72%	28%	0.23	0.13	14.36	20.19
5 _5	47%	53%	0.21	0.16	20.97	30.75
5 _6	70%	30%	0.42	0.27	33.91	24.92
SM009 10 1 1	95%	5%	0.73	0.12	–	–
SM009 10 1 2	87%	13%	0.75	0.11	–	–
SM009 10 1 3	93%	7%	0.74	0.11	–	–
SM009 10 1 4	93%	7%	0.72	0.11	–	–
SM009 10 1 5	98%	2%	0.73	0.09	–	–
SM009 10 1 6	94%	6%	0.71	0.11	–	–
SM009 10 1 7	93%	7%	0.66	0.08	–	–
40NGZPFL2L10 9_1	71%	29%	–	–	34.11	19.87
40NGZPFL2L10 9_2	81%	19%	–	–	26.76	18.64
40NGZPFL2L10 9_3	70%	30%	–	–	41.60	19.96
40NGZPFL2L10 9_4	79%	21%	–	–	24.86	15.71
40NGZPFL2L10 9_5	64%	36%	–	–	33.39	26.79
40NGZPFL2L10 9_6	73%	27%	–	–	26.98	22.36
40NGZPFL2L10 3_1	60%	40%	0.37	0.09	48.37	39.63
40NGZPFL2L10 3_2	80%	20%	0.42	0.11	32.87	27.77
40NGZPFL2L10 3_3	59%	41%	0.44	0.12	35.08	33.03
40NGZPFL2L10 3_4	77%	23%	0.55	0.13	26.57	21.41
40NGZPFL2L10 3_5	89%	11%	0.46	0.17	23.56	18.46
40NGZPFL2L10 5-1	78%	22%	0.45	0.10	31.67	24.09
40NGZPFL2L10 5-2	84%	16%	0.45	0.14	20.19	15.87
40NGZPFL2L10 5-3	76%	24%	0.49	0.14	31.61	26.55
40NGZPFL2L10 5-4	82%	18%	0.44	0.14	24.15	18.01
40NGZPFL2L10 5-5	72%	28%	0.48	0.14	27.69	20.63
40NGZPFL2L10 5-6	83%	17%	0.66	0.16	22.69	15.89

Appendice A

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[μm]	Dev. St.
40NGZPF2L8A_0_C_1.tif	84%	16%	0.82	0.09	33.10	24.98
40NGZPF2L8A_0_C_2.tif	84%	16%	0.75	0.12	42.16	35.37
40NGZPF2L8A_0_C_3.tif	84%	16%	0.78	0.11	28.38	23.27
40NGZPF2L8A_0_L_1.tif	87%	13%	0.72	0.10	30.07	21.55
40NGZPF2L8A_0_L_2.tif	88%	12%	0.78	0.08	35.04	23.35
40NGZPF2L8A_0_L_3.tif	83%	17%	0.81	0.09	29.47	24.83
40NGZPF2L8B_0_C_1.tif	87%	13%	0.81	0.09	27.37	24.03
40NGZPF2L8B_0_C_2.tif	79%	21%	0.79	0.08	32.87	27.10
40NGZPF2L8B_0_C_3.tif	83%	17%	0.81	0.06	33.33	27.05
40NGZPF2L8B_0_L_1.tif	89%	11%	0.85	0.06	24.77	19.17
40NGZPF2L8B_0_L_2.tif	89%	11%	0.83	0.08	20.92	15.73
40NGZPF2L8B_0_L_3.tif	84%	16%	0.86	0.08	24.03	20.51
40NGZPF2L8A_1_C_1.tif	84%	16%	0.84	0.10	25.13	20.97
40NGZPF2L8A_1_C_2.tif	90%	10%	0.75	0.13	26.86	23.20
40NGZPF2L8A_1_C_3.tif	82%	18%	0.83	0.07	27.09	23.90
40NGZPF2L8A_1_L_1.tif	87%	13%	0.77	0.10	28.35	26.92
40NGZPF2L8A_1_L_2.tif	87%	13%	0.83	0.10	23.04	20.20
40NGZPF2L8A_1_L_3.tif	78%	22%	0.79	0.10	30.81	29.76
40NGZPF2L8B_1_C_1.tif	84%	16%	0.82	0.08	25.49	20.78
40NGZPF2L8B_1_C_2.tif	82%	18%	0.84	0.12	23.31	25.91
40NGZPF2L8B_1_C_3.tif	79%	21%	0.81	0.10	29.48	29.24
40NGZPF2L8B_1_L_1.tif	76%	24%	0.83	0.09	27.11	24.49
40NGZPF2L8B_1_L_2.tif	78%	22%	0.78	0.12	29.14	27.79
40NGZPF2L8B_1_L_3.tif	85%	15%	0.76	0.12	30.99	25.09
40NGZPF2L8A_5_C_1.tif	75%	25%	0.81	0.10	37.80	29.39
40NGZPF2L8A_5_C_2.tif	85%	15%	0.78	0.10	24.16	22.65
40NGZPF2L8A_5_C_3.tif	84%	16%	0.84	0.08	21.46	21.30
40NGZPF2L8A_5_L_1.tif	80%	20%	0.83	0.11	23.47	20.33
40NGZPF2L8A_5_L_2.tif	85%	15%	0.83	0.08	24.27	19.17
40NGZPF2L8A_5_L_3.tif	81%	19%	0.79	0.09	28.13	23.24
40NGZPF2L8B_5_C_1.tif	79%	21%	0.82	0.09	24.91	21.31
40NGZPF2L8B_5_C_2.tif	86%	14%	0.82	0.08	27.03	23.11
40NGZPF2L8B_5_C_3.tif	86%	14%	0.81	0.08	26.99	23.46
40NGZPF2L8B_5_L_1.tif	85%	15%	0.78	0.13	24.82	21.56
40NGZPF2L8B_5_L_2.tif	87%	13%	0.81	0.09	19.95	18.49
40NGZPF2L8B_5_L_3.tif	88%	13%	0.83	0.08	25.50	16.78
40NGZPF2L8A_9_C_1.tif	83%	17%	0.73	0.11	28.06	23.90

## Appendice A

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[μm]	Dev. St.
40NGZPF2L8A_0_C_1.tif	84%	16%	0.82	0.09	33.10	24.98
40NGZPF2L8A_0_C_2.tif	84%	16%	0.75	0.12	42.16	35.37
40NGZPF2L8A_0_C_3.tif	84%	16%	0.78	0.11	28.38	23.27
40NGZPF2L8A_0_L_1.tif	87%	13%	0.72	0.10	30.07	21.55
40NGZPF2L8A_0_L_2.tif	88%	12%	0.78	0.08	35.04	23.35
40NGZPF2L8A_0_L_3.tif	83%	17%	0.81	0.09	29.47	24.83
40NGZPF2L8B_0_C_1.tif	87%	13%	0.81	0.09	27.37	24.03
40NGZPF2L8B_0_C_2.tif	79%	21%	0.79	0.08	32.87	27.10
40NGZPF2L8B_0_C_3.tif	83%	17%	0.81	0.06	33.33	27.05
40NGZPF2L8B_0_L_1.tif	89%	11%	0.85	0.06	24.77	19.17
40NGZPF2L8B_0_L_2.tif	89%	11%	0.83	0.08	20.92	15.73
40NGZPF2L8B_0_L_3.tif	84%	16%	0.86	0.08	24.03	20.51
40NGZPF2L8A_1_C_1.tif	84%	16%	0.84	0.10	25.13	20.97
40NGZPF2L8A_1_C_2.tif	90%	10%	0.75	0.13	26.86	23.20
40NGZPF2L8A_1_C_3.tif	82%	18%	0.83	0.07	27.09	23.90
40NGZPF2L8A_1_L_1.tif	87%	13%	0.77	0.10	28.35	26.92
40NGZPF2L8A_1_L_2.tif	87%	13%	0.83	0.10	23.04	20.20
40NGZPF2L8A_1_L_3.tif	78%	22%	0.79	0.10	30.81	29.76
40NGZPF2L8B_1_C_1.tif	84%	16%	0.82	0.08	25.49	20.78
40NGZPF2L8B_1_C_2.tif	82%	18%	0.84	0.12	23.31	25.91
40NGZPF2L8B_1_C_3.tif	79%	21%	0.81	0.10	29.48	29.24
40NGZPF2L8B_1_L_1.tif	76%	24%	0.83	0.09	27.11	24.49
40NGZPF2L8B_1_L_2.tif	78%	22%	0.78	0.12	29.14	27.79
40NGZPF2L8B_1_L_3.tif	85%	15%	0.76	0.12	30.99	25.09
40NGZPF2L8A_5_C_1.tif	75%	25%	0.81	0.10	37.80	29.39
40NGZPF2L8A_5_C_2.tif	85%	15%	0.78	0.10	24.16	22.65
40NGZPF2L8A_5_C_3.tif	84%	16%	0.84	0.08	21.46	21.30
40NGZPF2L8A_5_L_1.tif	80%	20%	0.83	0.11	23.47	20.33
40NGZPF2L8A_5_L_2.tif	85%	15%	0.83	0.08	24.27	19.17
40NGZPF2L8A_5_L_3.tif	81%	19%	0.79	0.09	28.13	23.24
40NGZPF2L8B_5_C_1.tif	79%	21%	0.82	0.09	24.91	21.31
40NGZPF2L8B_5_C_2.tif	86%	14%	0.82	0.08	27.03	23.11
40NGZPF2L8B_5_C_3.tif	86%	14%	0.81	0.08	26.99	23.46
40NGZPF2L8B_5_L_1.tif	85%	15%	0.78	0.13	24.82	21.56
40NGZPF2L8B_5_L_2.tif	87%	13%	0.81	0.09	19.95	18.49
40NGZPF2L8B_5_L_3.tif	88%	13%	0.83	0.08	25.50	16.78
40NGZPF2L8A_9_C_1.tif	83%	17%	0.73	0.11	28.06	23.90

## Appendice A

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St. circ	Diametro[μm]	Dev. St. diam.
1	82%	18%	0.81	–	11.27	–
2	82%	18%	0.81	–	11.18	–
3	80%	20%	0.76	–	11.09	–
4	78%	22%	0.81	–	11.22	–
5	83%	17%	0.84	–	11.29	–
6	82%	18%	0.82	–	11.21	–
7	82%	19%	0.78	–	11.11	–
8	82%	19%	0.82	–	11.21	–
9	86%	14%	0.79	–	11.26	–
10	86%	14%	0.78	–	11.06	–
11	83%	17%	0.81	–	11.27	–
12	88%	12%	0.75	–	11.20	–
13	83%	17%	0.78	–	11.21	–
14	84%	16%	0.78	–	11.09	–
15	79%	21%	0.84	–	11.14	–
16	78%	22%	0.79	–	11.18	–
17	82%	18%	0.78	–	11.28	–
18	80%	20%	0.79	–	11.23	–
19	81%	19%	0.78	–	11.20	–
20	82%	18%	0.82	–	11.22	–
21	88%	13%	0.81	–	11.26	–
22	86%	14%	0.81	–	11.21	–
23	85%	16%	0.82	–	11.21	–
24	86%	14%	0.76	–	11.21	–

### SM010

Nome	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[μm]	Dev. St.
PE 10 4A 3 5	92%	8%	0.67	0.22	13.11	6.21
PE 10 4A 3 10	93%	7%	0.68	0.19	17.32	4.64
PE 10 4A 3R 5	91%	9%	0.74	0.18	13.74	6.48
PE 10 4A 3R 10	92%	8%	0.75	0.12	17.70	5.23

Appendice A

SM012 0.15%

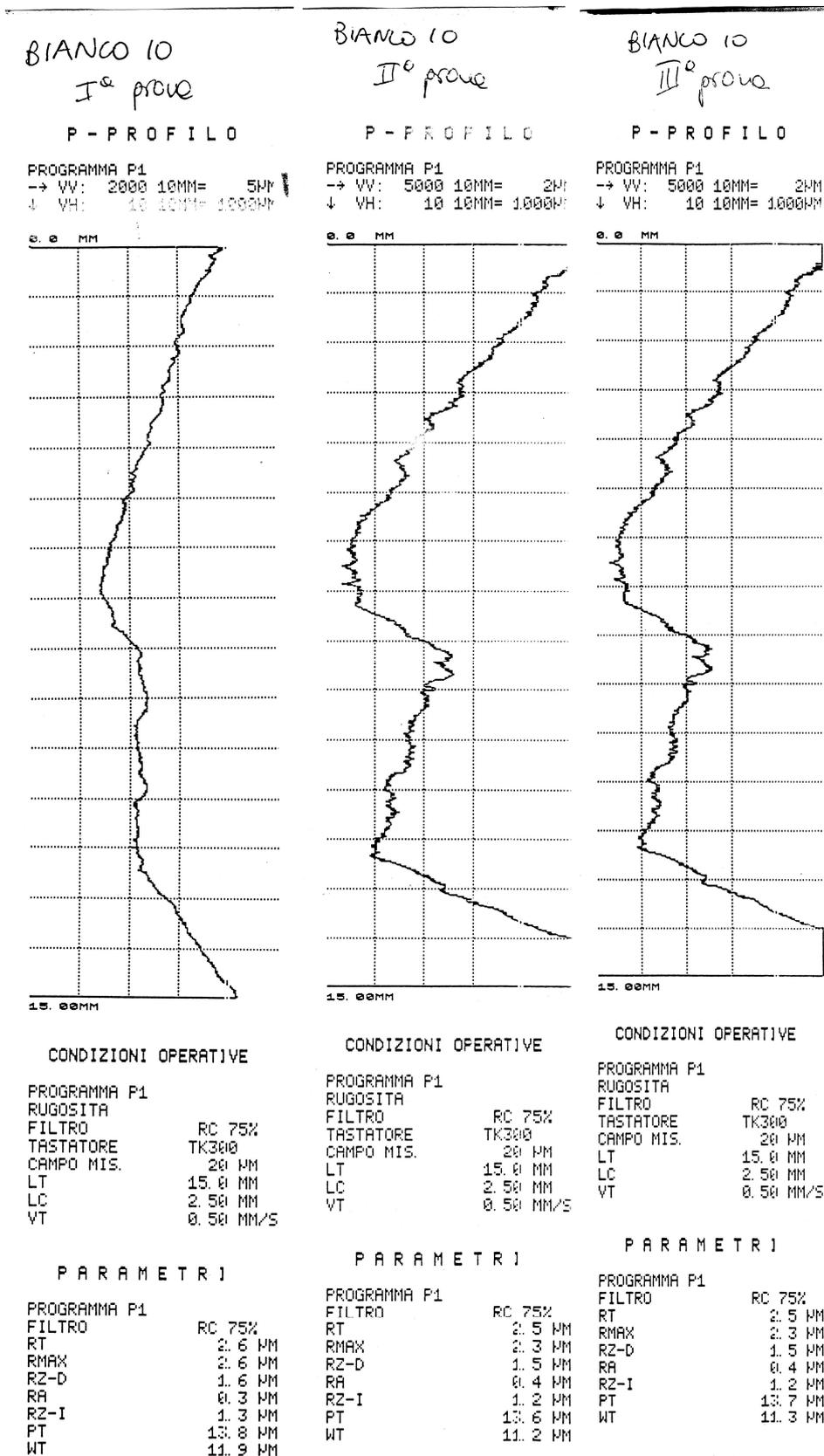
Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. St.	Diametro[ $\mu$ m]	Dev. St.
1_1_1_10x.tif	94%	6%	0.80	0.14	12.19	6.97
1_1_2_10x.tif	95%	5%	0.89	0.09	9.72	5.66
1_1_3_10x.tif	94%	6%	0.89	0.08	11.88	9.03
3_1_1_10x.tif	95%	5%	0.85	0.11	10.57	6.33
3_1_2_10x.tif	94%	6%	0.85	0.08	11.22	7.23
3_1_3_10x.tif	92%	8%	0.85	0.11	12.16	9.03
3_2_1_10x.tif	92%	8%	0.85	0.10	12.44	8.79
3_2_2_10x.jpg	95%	5%	0.85	0.11	10.55	7.12
3_2_3_10x.tif	93%	7%	0.75	0.12	13.07	9.23
4_1_1_10x.tif	95%	5%	0.87	0.10	10.91	7.37
4_1_2_10x.jpg	94%	7%	0.79	0.14	9.79	4.61
4_1_3_10x.tif	97%	3%	0.87	0.09	10.38	5.01
4_2_1_10x.tif	95%	5%	0.84	0.11	10.15	4.96
4_2_2_10x.jpg	96%	4%	0.80	0.13	11.48	8.20
4_2_3_10x.tif	96%	4%	0.79	0.12	10.21	7.16
5_1_1_10x.tif	95%	5%	0.80	0.14	11.73	8.12
5_1_2_10x.tif	96%	4%	0.69	0.11	9.18	4.96
5_1_3_10x.tif	95%	5%	0.69	0.13	11.15	6.16
5_2_1_10x.tif	99%	1%	0.70	0.13	10.82	4.90
5_2_2_10x.tif	97%	3%	0.77	0.13	12.27	9.53
5_2_3_10x.tif	98%	2%	0.70	0.13	10.82	4.90
6_1_1_10x.tif	95%	5%	0.77	0.13	12.27	9.53
6_1_2_10x.tif	94%	6%	0.78	0.13	12.70	8.67
6_1_3_10x.tif	95%	5%	0.82	0.10	11.76	7.84
6_2_1_10x.jpg	96%	5%	0.89	0.08	11.07	6.29
6_2_2_10x.tif	96%	4%	0.88	0.09	10.03	5.97
6_2_3_10x.tif	96%	4%	0.85	0.12	10.88	5.73

Appendice A

SM012 0.30%

Codice	Densità	Bollosità	Circolarità	Dev. circ.	Diametro	Dev.diam.
1_1_1_10x.tif	96%	4%	0.83	0.13	10.60	5.93
1_1_2_10x.tif	96%	4%	0.86	0.09	11.49	6.39
1_1_3_10x.tif	94%	6%	0.83	0.12	13.08	7.52
1_2_1_10x.tif	92%	9%	0.87	0.08	14.07	10.11
1_2_2_10x.tif	93%	7%	0.85	0.12	10.76	7.34
1_2_3_10x.tif	93%	7%	0.87	0.10	10.26	5.69
2_1_1_10x.tif	98%	2%	0.80	0.14	9.60	4.25
2_1_2_10x.tif	95%	6%	0.80	0.15	11.09	5.61
2_1_3_10x.tif	98%	2%	0.76	0.15	8.64	3.77
2_2_1_10x.tif	95%	5%	0.87	0.11	11.68	6.75
2_2_2_10x.tif	94%	6%	0.84	0.13	12.22	7.13
2_2_3_10x.tif	95%	5%	0.86	0.10	10.93	4.80
7_1_1_10x.tif	96%	4%	0.79	0.12	11.48	6.22
7_1_2_10x.tif	96%	4%	0.85	0.10	10.11	5.39
7_1_3_10x.tif	97%	3%	0.85	0.11	10.02	4.38
7_2_1_10x.tif	95%	5%	0.87	0.12	10.94	6.95
7_2_2_10x.tif	96%	4%	0.87	0.11	11.49	7.23
7_2_3_10x.tif	96%	4%	0.86	0.12	10.99	6.27
8_1_1_10x.tif	95%	5%	0.79	0.14	11.46	6.90
8_1_2_10x.tif	95%	5%	0.84	0.10	10.67	6.86
8_1_3_10x.tif	96%	5%	0.80	0.13	10.30	4.83
8_2_1_10x.tif	96%	4%	0.87	0.10	10.45	6.06
8_2_2_10x.tif	96%	4%	0.88	0.09	10.36	6.19
8_2_3_10x.tif	97%	3%	0.85	0.11	11.22	6.52

Profili di Rugosità [ $\mu\text{m}$ ]

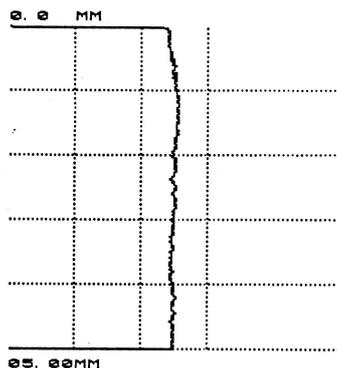


Appendice A

BIANCO 20 1<sup>a</sup> misura

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
 → VV: 1000 10MM= 10PM  
 ↓ VH: 10 10MM= 1000PM



CONDIZIONI OPERATIVE

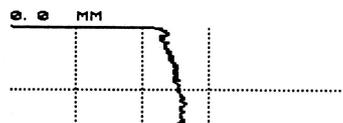
PROGRAMMA P1  
 RUGOSITA  
 FILTRO RC 75%  
 TASTATORE TK300  
 CAMPO MIS. 20 MM  
 LT 05.00 MM  
 LC 0.80 MM  
 VT 0.50 MM/S

PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
 FILTRO RC 75%  
 RT 0.9 MM  
 RMAX 0.9 MM  
 RZ-D 0.6 MM  
 RA 0.1 MM  
 RZ-I 0.7 MM  
 PT 2.4 MM  
 WT 0.8 MM

P - PROFILO

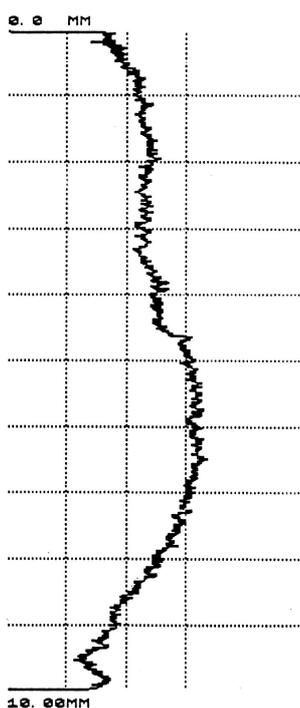
PROGRAMMA P1  
 → VV: 2000 10MM= 5PM  
 ↓ VH: 10 10MM= 1000PM



BIANCO 20 3<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
 → VV: 5000 10MM= 2PM  
 ↓ VH: 10 10MM= 1000PM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
 RUGOSITA  
 FILTRO RC 75%  
 TASTATORE TK300  
 CAMPO MIS. 20 MM  
 LT 10.00 MM  
 LC 0.80 MM  
 VT 0.50 MM/S

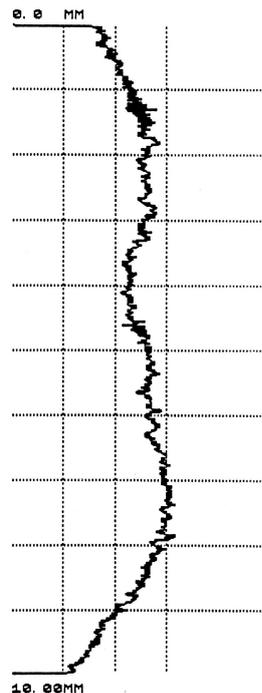
PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
 FILTRO RC 75%  
 RT 1.2 MM  
 RMAX 1.1 MM  
 RZ-D 0.8 MM  
 RA 0.1 MM  
 RZ-I 0.8 MM  
 PT 4.4 MM  
 WT 3.7 MM

BIANCO 20 1<sup>a</sup> misura

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
 → VV: 5000 10MM= 2PM  
 ↓ VH: 10 10MM= 1000PM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
 RUGOSITA  
 FILTRO RC 75%  
 TASTATORE TK300  
 CAMPO MIS. 20 MM  
 LT 10.00 MM  
 LC 0.80 MM  
 VT 0.50 MM/S

PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
 FILTRO RC 75%  
 RT 1.0 MM  
 RMAX 1.0 MM  
 RZ-D 0.8 MM  
 RA 0.1 MM  
 RZ-I 0.9 MM  
 PT 4.2 MM  
 WT 3.7 MM

# Appendice A

BIANCO CR

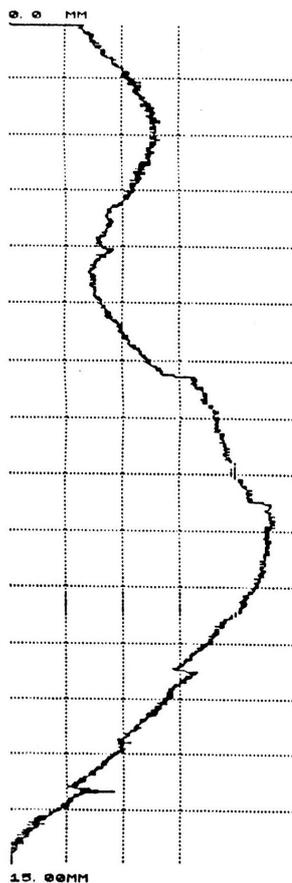
I<sup>a</sup> prova

## P - PROFILO

PROGRAMMA P1

→ VV: 5000 10MM= 2MM

↓ VH: 10 10MM= 1000PM



### CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1

RUGOSITA

FILTRO RC 75%

TASTATORE TK300

CAMPO MIS. 20 MM

LT 15.0 MM

LC 2.50 MM

VT 0.50 MM/S

### PARAMETRI

PROGRAMMA P1

FILTRO

RC 75%

RT 2.2 MM

RMAX 1.9 MM

RZ-D 1.4 MM

RA 0.3 MM

RZ-I 1.4 MM

PT 9.8 MM

WT 8.6 MM

BIANCO CR

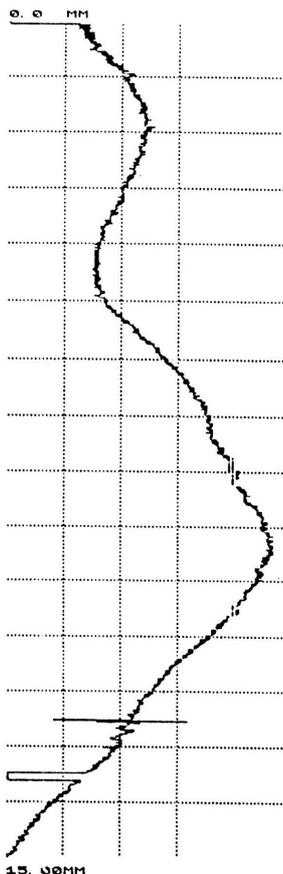
II<sup>a</sup> prova

## P - PROFILO

PROGRAMMA P1

→ VV: 5000 10MM= 2MM

↓ VH: 10 10MM= 1000PM



### CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1

RUGOSITA

FILTRO RC 75%

TASTATORE TK300

CAMPO MIS. 20 MM

LT 15.0 MM

LC 2.50 MM

VT 0.50 MM/S

### PARAMETRI

PROGRAMMA P1

FILTRO

RC 75%

RT 9.0 MM

RMAX 9.0 MM

RZ-D 2.5 MM

RA 0.3 MM

RZ-I 3.4 MM

PT 14.3 MM

WT 8.3 MM

BIANCO G2

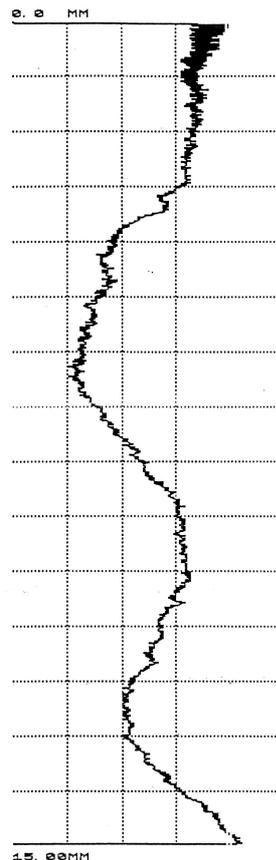
I<sup>a</sup> prova

## P - PROFILO

PROGRAMMA P1

→ VV: 5000 10MM= 2MM

↓ VH: 10 10MM= 1000PM



### CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1

RUGOSITA

FILTRO RC 75%

TASTATORE TK300

CAMPO MIS. 20 MM

LT 15.0 MM

LC 2.50 MM

VT 0.50 MM/S

### PARAMETRI

PROGRAMMA P1

FILTRO

RC 75%

RT 1.8 MM

RMAX 1.6 MM

RZ-D 1.1 MM

RA 0.3 MM

RZ-I 1.1 MM

PT 6.3 MM

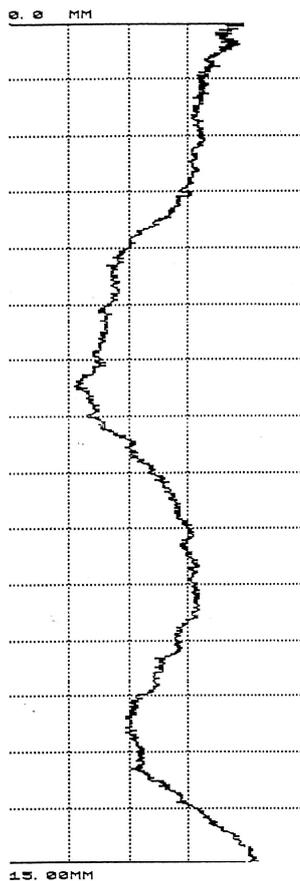
WT 5.2 MM

Appendice A

BIANCO GE  
II<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
→ VV: 5000 10MM= 2MM  
↓ VH: 10 10MM= 1000MM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA  
FILTRO RC 75%  
TASTATORE TK300  
CAMPO MIS. 20 MM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

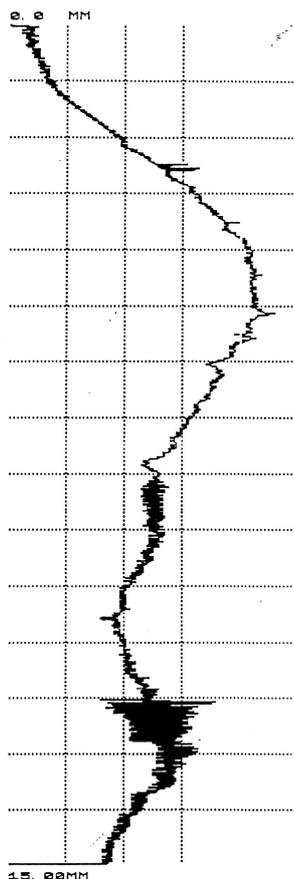
PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 1.9 MM  
RMAX 1.3 MM  
RZ-D 1.1 MM  
RA 0.3 MM  
RZ-I 1.0 MM  
PT 6.2 MM  
WT 4.8 MM

BIANCO puv  
II<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
→ VV: 5000 10MM= 2MM  
↓ VH: 10 10MM= 1000MM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA  
FILTRO RC 75%  
TASTATORE TK300  
CAMPO MIS. 20 MM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

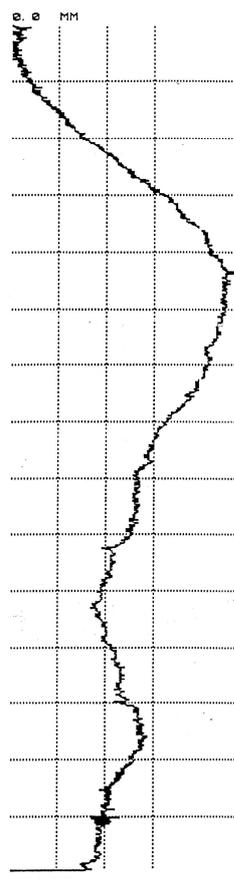
PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 3.9 MM  
RMAX 3.9 MM  
RZ-D 2.2 MM  
RA 0.3 MM  
RZ-I 3.2 MM  
PT 0.7 MM  
WT 4.7 MM

BIANCO pdv  
II<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
→ VV: 5000 10MM= 2MM  
↓ VH: 10 10MM= 1000MM



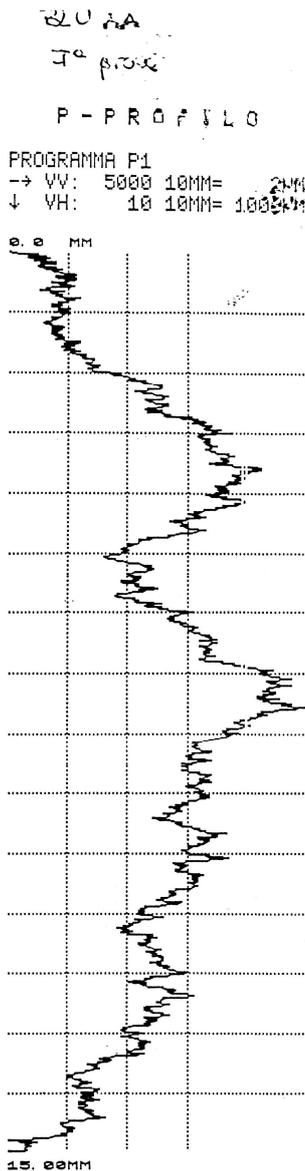
CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA  
FILTRO RC 75%  
TASTATORE TK300  
CAMPO MIS. 20 MM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 2.0 MM  
RMAX 1.8 MM  
RZ-D 1.2 MM  
RA 0.3 MM  
RZ-I 1.4 MM  
PT 9.5 MM  
WT 5.6 MM

Appendice A

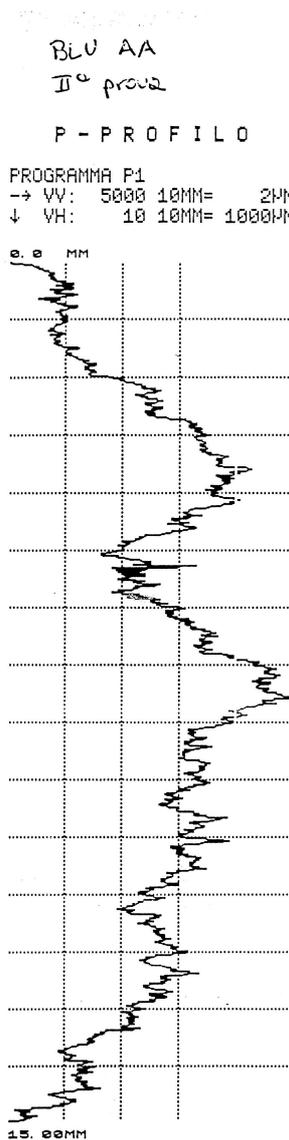


CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA  
FILTRO RC 75%  
TASTATORE TK300  
CAMPO MIS. 20 MM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 4.1 MM  
RMAX 3.7 MM  
RZ-D 3.1 MM  
RA 0.6 MM  
RZ-I 3.0 MM  
PT 9.9 MM  
WT 6.9 MM

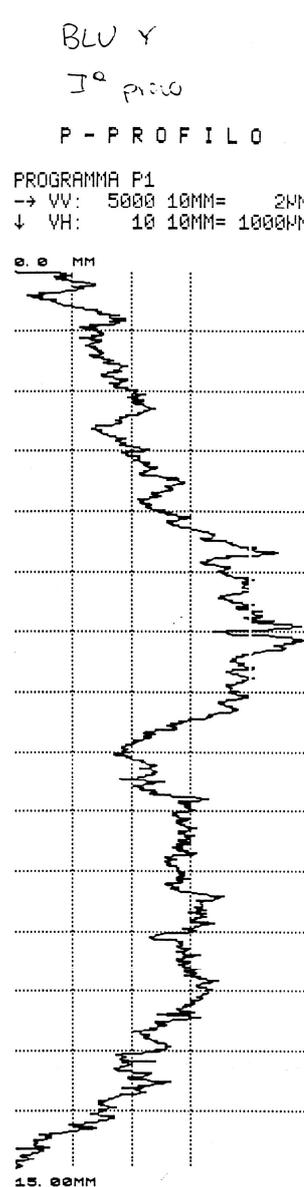


CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA  
FILTRO RC 75%  
TASTATORE TK300  
CAMPO MIS. 20 MM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 4.2 MM  
RMAX 3.8 MM  
RZ-D 3.1 MM  
RA 0.6 MM  
RZ-I 3.1 MM  
PT 9.8 MM  
WT 7.1 MM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA  
FILTRO RC 75%  
TASTATORE TK300  
CAMPO MIS. 20 MM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

PARAMETRI

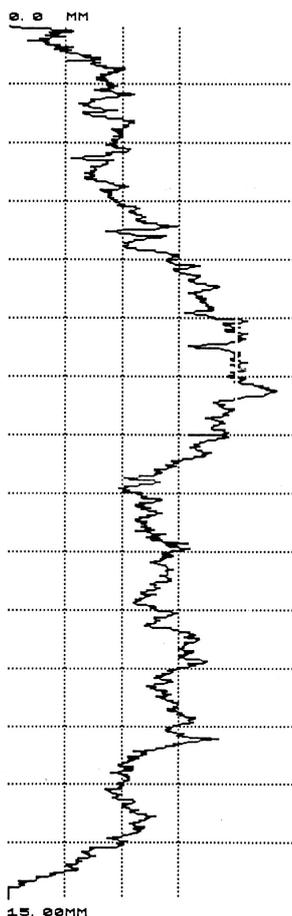
PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 4.2 MM  
RMAX 4.2 MM  
RZ-D 3.2 MM  
RA 0.5 MM  
RZ-I 3.2 MM  
PT 10.3 MM  
WT 7.5 MM

Appendice A

BLU Y  
II<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
→ VV: 5000 10MM= 2NM  
↓ VH: 10 10MM= 1000NM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA RC 75%  
FILTRO TK300  
TASTATORE  
CAMPO MIS. 20 NM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

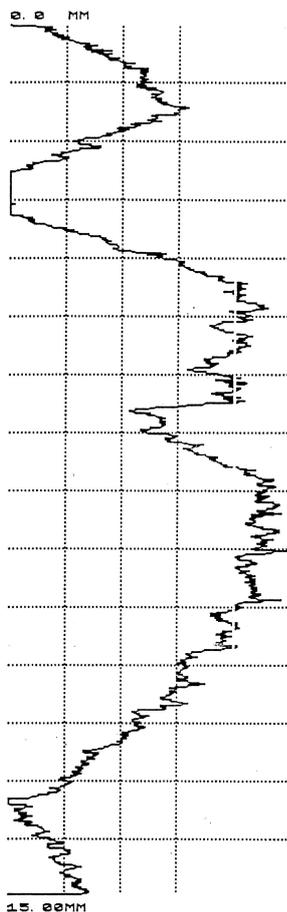
PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 3.4 NM  
RMAX 3.4 NM  
RZ-D 2.8 NM  
RA 0.5 NM  
RZ-I 2.7 NM  
PT 9.9 NM  
WT 6.9 NM

GRIGIO W  
I<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
→ VV: 5000 10MM= 2NM  
↓ VH: 10 10MM= 1000NM



CONDIZIONI OPERATIVE

PROGRAMMA P1  
RUGOSITA RC 75%  
FILTRO TK300  
TASTATORE  
CAMPO MIS. 20 NM  
LT 15.0 MM  
LC 2.50 MM  
VT 0.50 MM/S

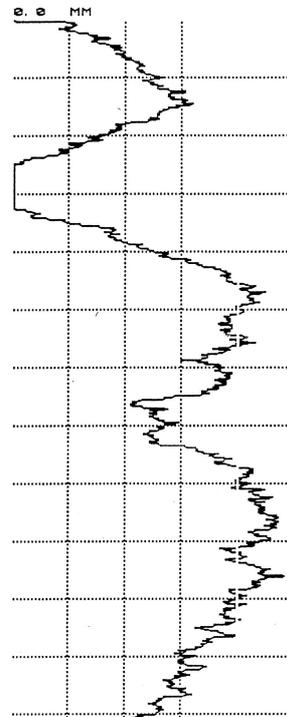
PARAMETRI

PROGRAMMA P1  
FILTRO RC 75%  
RT 6.1 NM  
RMAX 5.1 NM  
RZ-D 3.5 NM  
RA 0.8 NM  
RZ-I 3.4 NM  
PT 11.4 NM  
WT 9.2 NM

GRIGIO W  
II<sup>a</sup> prova

P - PROFILO

PROGRAMMA P1  
→ VV: 5000 10MM= 2NM  
↓ VH: 10 10MM= 1000NM



ERROR: ioerror  
OFFENDING COMMAND: image

STACK:

-mark-  
-savelevel-  
-mark-  
-savelevel-