

**Materiali Ceramici e Vetro**  
**Corso di Laurea di Chimica Tecnologie Chimiche**  
**a.a. 2015-2016**

**MODULO III**

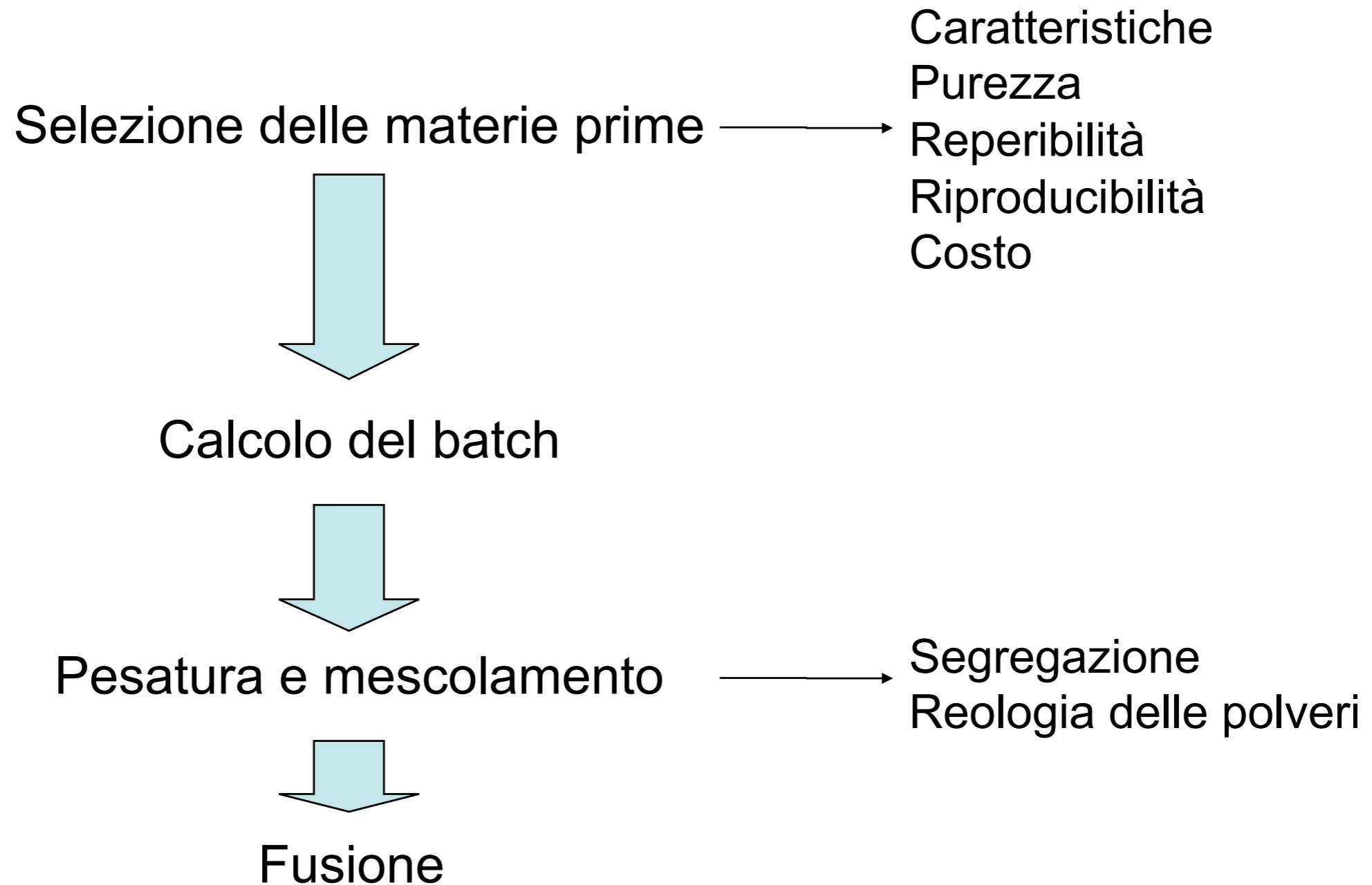
Giovanni Baldi  
Tel: 335 71 22 803  
[baldig@colorobbia.it](mailto:baldig@colorobbia.it)

- **La fusione del vetro**

# La fusione del vetro, caratteristiche dei fusi



## Il processo di fusione



## La formulazione dei vetri

tipo	Vetri silicati e <u>germanati</u>	condizionat i	Vetri <u>calcogenuri</u>	Vetri alogenati
Formatori di reticolo	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> GeO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TeO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S Se Te	BeF <sub>2</sub> ZrF <sub>4</sub>
Fondenti	Ossidi alcalini PbO			
Stabilizzatori Modificatori di proprietà	Ossidi alcalino terrosi Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Coloranti	Ossidi dei metalli 3d e 4f <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">+</span>			
Agenti affinanti	NaCl CaF <sub>2</sub> NaF Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> Solfati Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			

## Il calcolo del batch : i fattori gravimetrici

Nome	Composizione	Fattore grav.
Albite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} = 8,46$
		$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,14$
		$\text{SiO}_2 = 1,45$
Allumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$
Allumina idrata	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,53$
Anortite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{CaO} = 4,96$
		$\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,73$
		$\text{SiO}_2 = 2,32$
Aplite	Feld.alcalino-calcico	
Aragonite	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO} = 1,78$
Barite Spato	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaO} = 1,52$
Borace	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} = 6,14$
		$\text{B}_2\text{O}_3 = 2,74$
Borace anidro	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} = 3,25$
		$\text{B}_2\text{O}_3 = 1,45$
Acido Borico	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3 = 1,78$
Dolomite calcinata	CaO-MgO	$\text{CaO} = 1,72$
		$\text{MgO} = 2,39$
Potassa	KOH	$\text{K}_2\text{O} = 1,19$
Soda	NaOH	$\text{Na}_2\text{O} = 1,29$

Nome	Composizione	Fattore grav.
Criolite	$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	$\text{NaF} = 1,67$
		$\text{AlF}_3 = 2,50$
Cullet	glass	
Calcio fosfato Bone ash	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaO} = 1,84$
		$\text{P}_2\text{O}_5 = 2,19$
Dolomite	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	$\text{CaO} = 3,29$
		$\text{MgO} = 4,58$
Spatofluoro	$\text{CaF}_2$	$\text{CaF}_2 = 1$
Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} = 3,07$
Kyanite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	
Calcio ossido Lime	CaO	$\text{CaO} = 1$
Calcare Limestone	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO} = 1,78$
Litargirio	PbO	$\text{PbO} = 1$
Microclino	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O} = 5,91$
		$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,46$
		$\text{SiO}_2 = 1,54$
Nefelina	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} = 2,84$
		$\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,73$
		$\text{SiO}_2 = 1,47$

Nome	Composizione	Fattore grav.
Nefelina Sienite		
Potassio nitrato Saltpeter	$\text{KNO}_3$	$\text{K}_2\text{O} = 2,15$
Potassio carbonato Potassa	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{O} = 1,47$
Minio	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{PbO} = 1,02$
Sodio solfato Salt cake	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{O} = 2,29$
Sabbia Flint	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 = 1$
Slag	Scorie di fornace	
Calce	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO} = 1,32$
Soda Soda ash	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} = 1,71$
Sodio nitrato Nitro del Cile	$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{O} = 2,74$
Spodumene	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O} = 12,46$
		$\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,65$
		$\text{SiO}_2 = 1,55$
Calcite Whiting	$\text{CaCO}_3$	$\text{CaO} = 1,79$

# Calcolo del batch

## Composizione del vetro: $20 \text{ Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{SiO}_2$

1) Pesì molecolari dei componenti ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$$\text{Na}_2\text{O} = 61,98 \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \quad \text{SiO}_2 = 60,09$$

2) Calcolo del peso molecolare del vetro

$$(0,2 \times 61,98) + (0,05 \times 101,96) + (0,75 \times 60,09) = 62,56 \text{ g mol}^{-1}$$

3) Calcolo della frazione in peso di ciascun componente

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O} &= (0,2 \times 61,98) / 62,56 = 0,198 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= (0,05 \times 101,96) / 62,56 = 0,0815 \\ \text{SiO}_2 &= (0,75 \times 60,09) / 62,56 = 0,720 \end{aligned}$$

4) Scelta delle materie prime

Sabbia di quarzo ( $\text{SiO}_2$ )  
Albite ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )  
Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

			19,8	8,15	72,0	Quantità in peso dei componenti
Sabbia	Soda	Albite	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
				$8,15^1$		Si moltiplica il peso dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$ per il fattore gravimetrico dell'albite
		$41,89^2$	$4,95^3$		$28,89^3$	Si divide il peso dell'albite per i fattori gravimetrici di $\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2$
			$14,85^4$		$43,11^5$	Si sottrae (3) dalla quantità in peso dei componenti
	$25,39^5$					Si moltiplica (4) per il fattore gravimetrico della soda
$43,11$						Si moltiplica (5) per il fattore gravimetrico della silice

# Tipologie di vetro

Composition of Representative Oxide Glasses

glass family	glass application	oxide ingredient (percent by weight)										glass application	glass family	
		silica (SiO <sub>2</sub> )	soda (Na <sub>2</sub> O)	lime (CaO)	alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	magnesia (MgO)	boron oxide (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	barium oxide (BaO)	lead oxide (PbO)	potassium oxide (K <sub>2</sub> O)	zinc oxide (ZnO)			
Silica	furnace tubes, silicon melting crucibles	100.0										furnace tubes, silicon melting crucibles	Silica	
Soda-lime silicate	window	72.0	14.2	10.0	0.6	2.5						window container bulb and tube tableware	Soda-lime silicate	
	container	74.0	15.3	5.4	1.0	3.7		trace		0.6				
	bulb and tube	73.3	16.0	5.2	1.3	3.5				0.6				
	tableware	74.0	18.0	7.5	0.5									
Sodium borosilicate	chemical glassware	81.0	4.5		2.0			12.0				chemical glassware	Sodium borosilicate	
Lead-alkali silicate	lead "crystal"	59.0	2.0		0.4					25.0	12.0	1.5	lead "crystal" television funnel	Lead-alkali silicate
	television funnel	54.0	6.0	3.0	2.0	2.0				23.0	8.0			
Aluminosilicate	glass halogen lamp	57.0	0.01	10.0	16.0	7.0	4.0	6.0		trace		glass halogen lamp fibreglass "E"	Aluminosilicate	
	fibreglass "E"	52.9		17.4	14.5	4.4	9.2			1.0				
Optical	"crown"	68.9	8.8					10.1	2.8		8.4	1.0	"crown"	Optical



vetro	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	altri	proprietà
1 silicico	99.5+							Difficile da lavorare, ottime resistenza shock termici
2 96% silice	96.3	<0.2	<0.2		2.9	0.4		
3 sodico-calcico	71-73	12-14		10-12		0.5-1.5	MgO, 1-4	Facile da lavorare
4 silicato di piombo	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO, 21 MgO, 0.2	Facile da fondere e fabbricare
5 alto piombo	35		7.2				PbO, 58	
6 borosilicato	80.5	3.8	0.4		12.9	2.2		Bassa espansione e buona resistenza shock termici
7 bassa perdita elettrica	70		0.5		28	1.1	PbO, 1.2	
8 alluminoborosilicato	74.7	6.4	0.5	0.9	9.6	5.6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.2	Durabilità chimica
9 bassi alcali (vetro E)	54.5	0.5		22	8.5	14.5		Compositi a fibre di vetro
10 alluminosilicato	57	1		5.5	4	20.5	MgO, 12	
11 vetro-ceramica	40-70					10-35	MgO, 10-30 TiO <sub>2</sub> , 7-15	

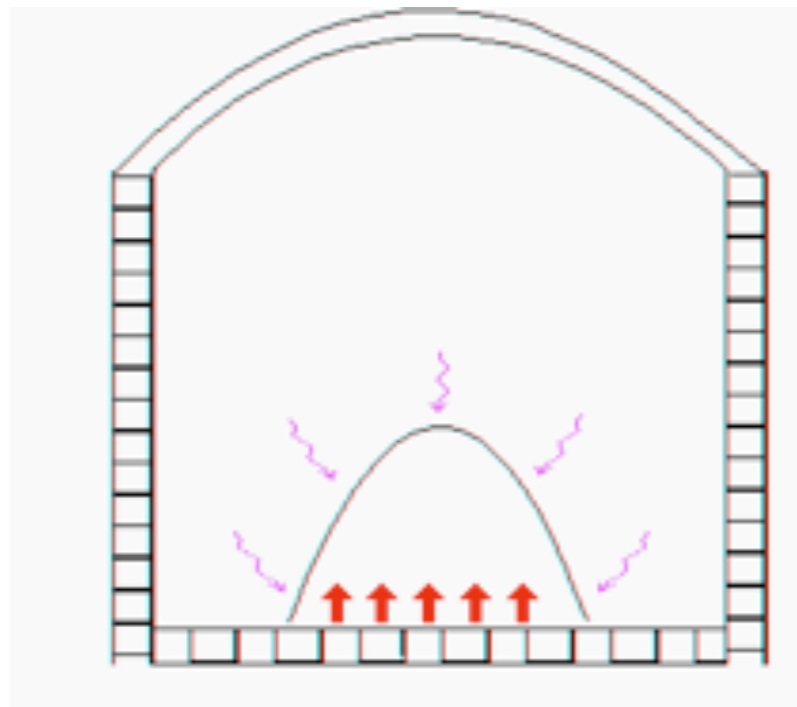
# Il processo di fusione del vetro

La fusione di un vetro è definibile come quel processo di trasferimento di calore alla miscela di fusione o “mucchio” cioè una massa di materiali in polvere o in grani di diverse dimensioni particellari medie

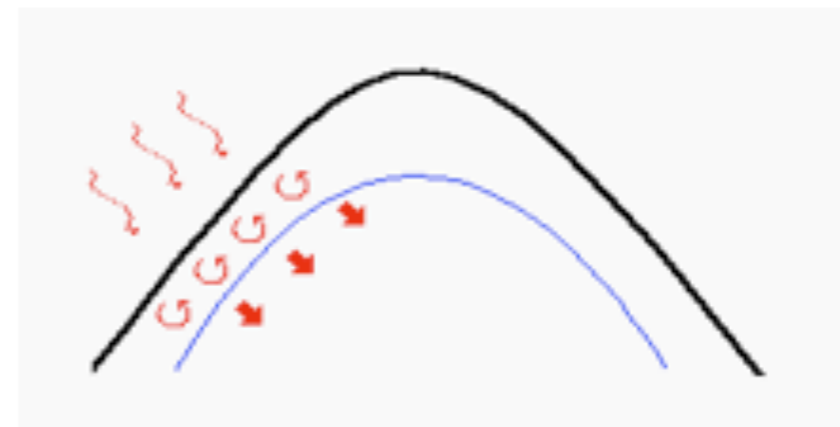
## Trasferimento del calore

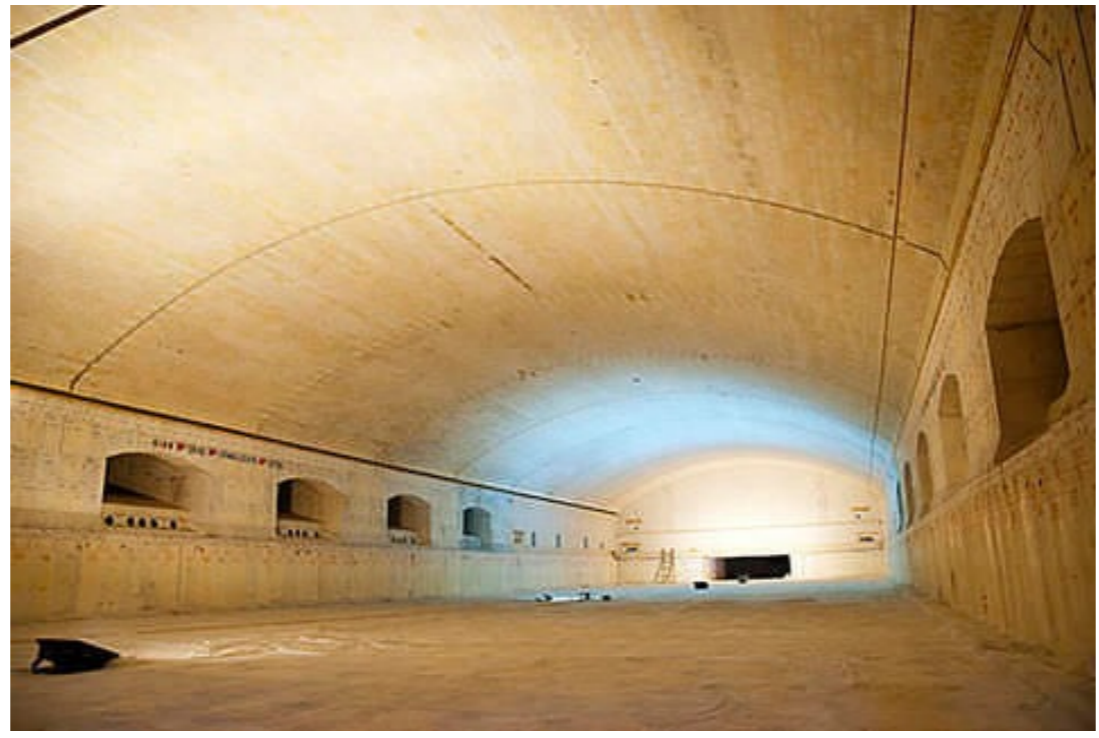
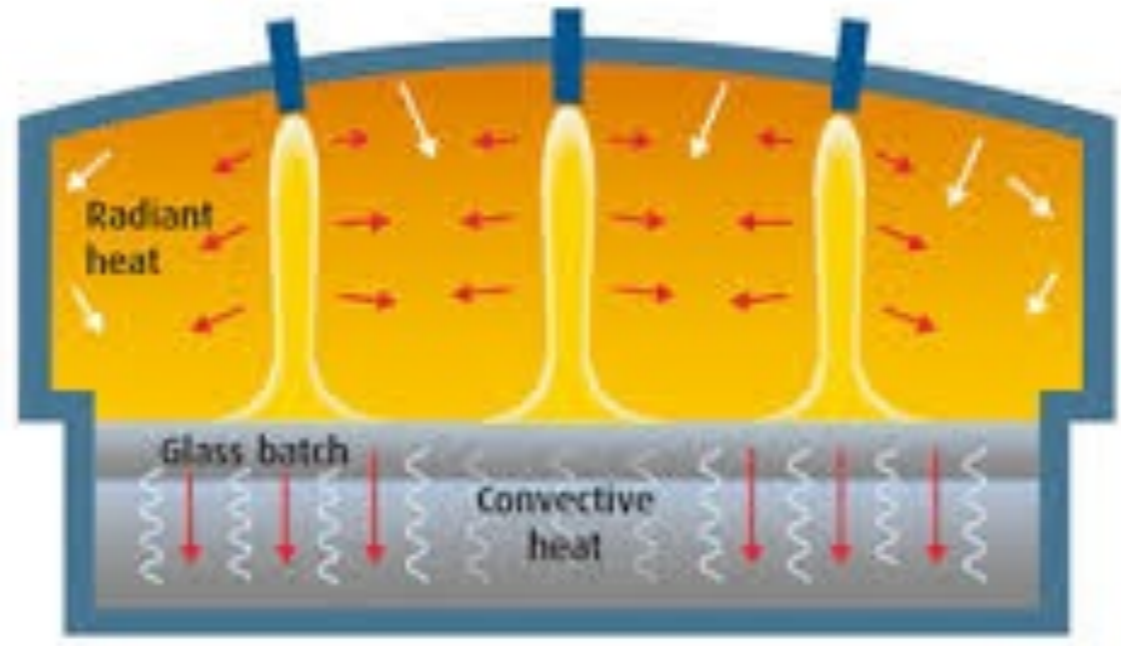
- 1 per conduzione termica
- 2 per irraggiamento
- 3 per convezione (in cui sono coinvolti trasferimenti di massa)

Fase I (processi 1-2)

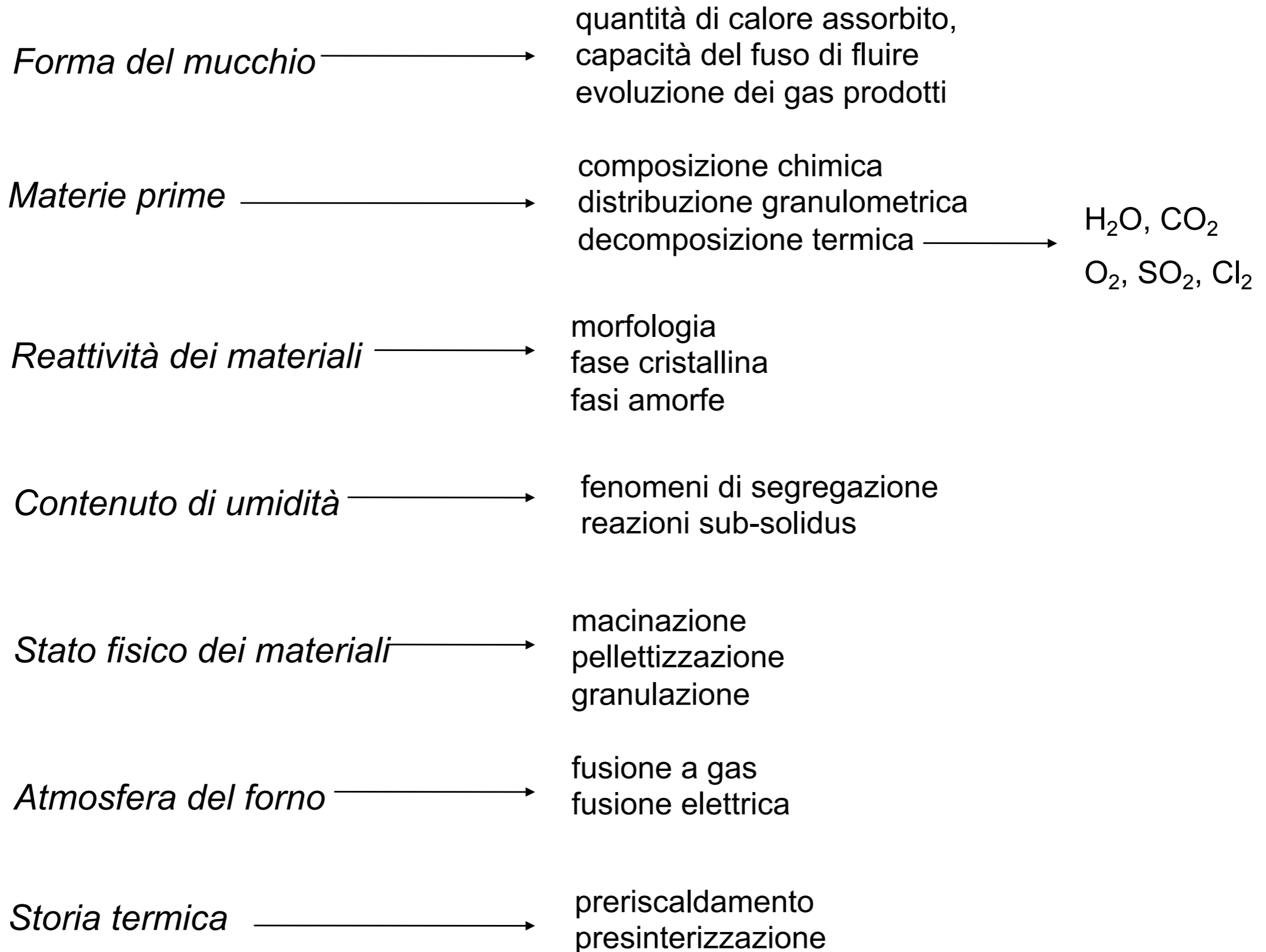


Fase II (processo 3)





## Variabili che condizionano il processo di fusione



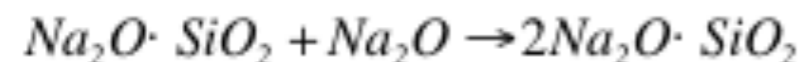
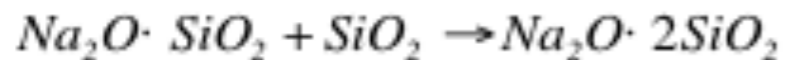
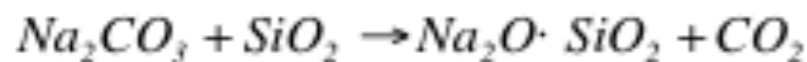
# I stadio della fusione

## 1 Rimozione del H<sub>2</sub>O

## 2 Combustione della materia organica

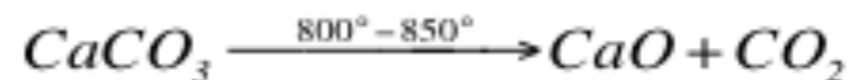
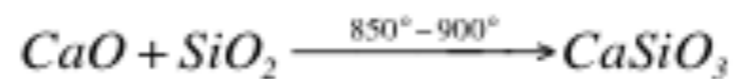
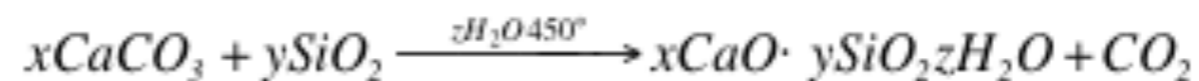
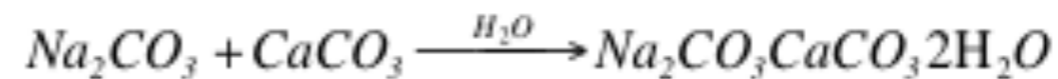
## 3 Reazioni idrotermali

## 4 Reazioni allo stato solido



## 5 Inversioni cristalline

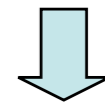
Nel primo stadio della fusione avvengono le cosiddette reazioni sub-liquidus : sono reazioni chimiche che hanno luogo a temperature inferiori a quelle in cui si osserva la comparsa del fuso e che quindi coinvolgono fasi solide o gassose. Queste reazioni sono guidate da meccanismi di trasferimento di calore , dal trasferimento di massa (come la diffusione di volume o superficiale) e dalla velocità di evoluzione dei gas prodotti, esse sono fortemente influenzate dalla natura chimico fisica e dalla storia termica del mucchio (se esso ha subito una presinterizzazione, un preriscaldamento oppure un processo di pellettizzazione ecc..).



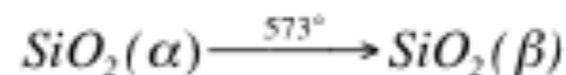
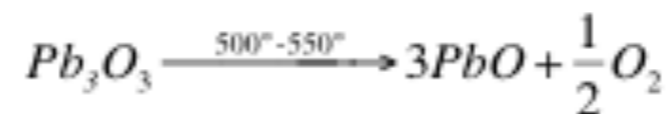
meta-  
di-  
orto--

La temperatura di reazione dipende fortemente dalle dimensioni particellari

1 μχρον-300micron

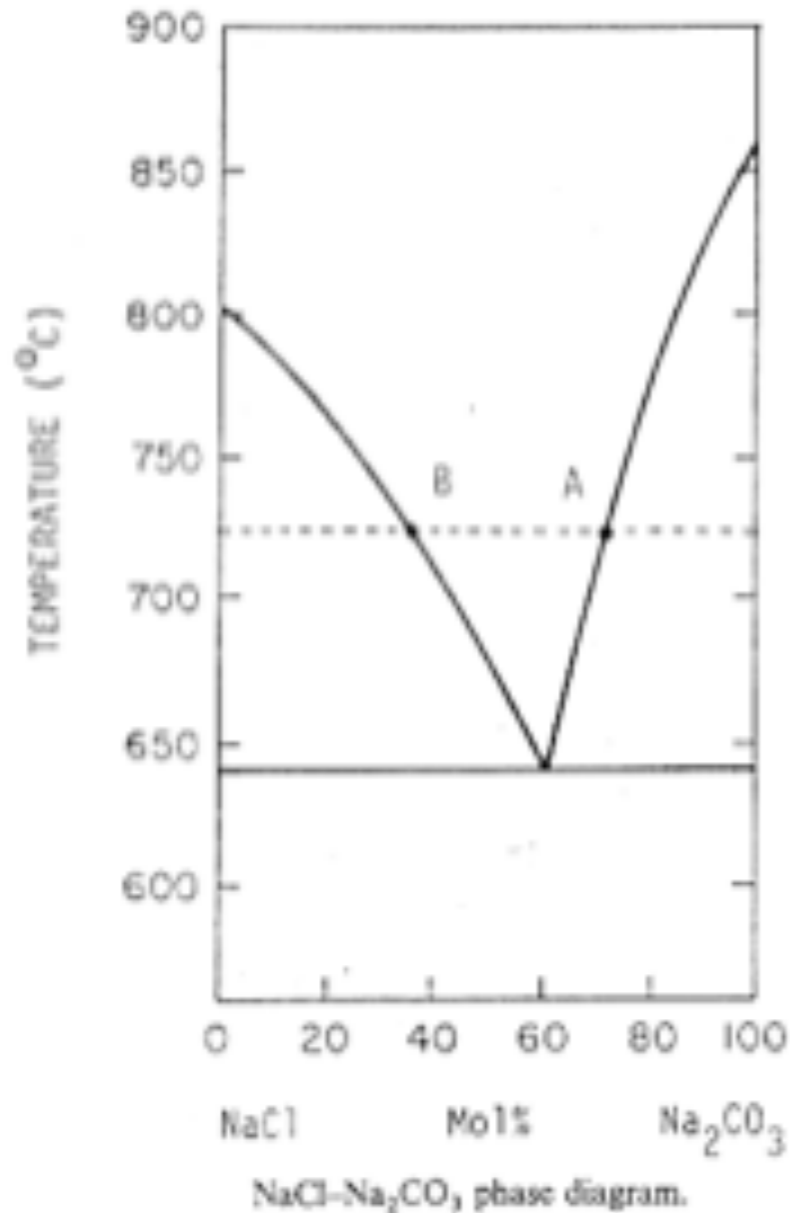


300-700°C

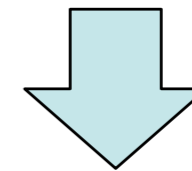


## Il stadio della fusione

### Effetto della addizione dei promotori di fusione (NaCl)



In questa fase inizia il processo di fusione nel quale sono coinvolti con interazioni complesse i costituenti originali del batch di partenza, i prodotti intermedi originati dalle reazioni sub-liquidus e la fase liquida di neoformazione. Si hanno reazioni tra particelle di solidi cristallini e fusi di sali inorganici, con fusi di fasi vetrose di nuova formazione o con entrambi i componenti; in questa fase della fusione i liquidi che reagiscono con le sostanze cristalline possono avere viscosità anche molto diverse tra loro: i sali fusi infatti possono avere viscosità anche molto basse, dell'ordine degli 0,1 Poise mentre i fusi vetrosi possono arrivare nella fattispecie a viscosità anche di sei ordini di grandezza superiori.



**Coalescenza delle fasi liquide**

*Reazione  $\text{SiO}_2\text{-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$*

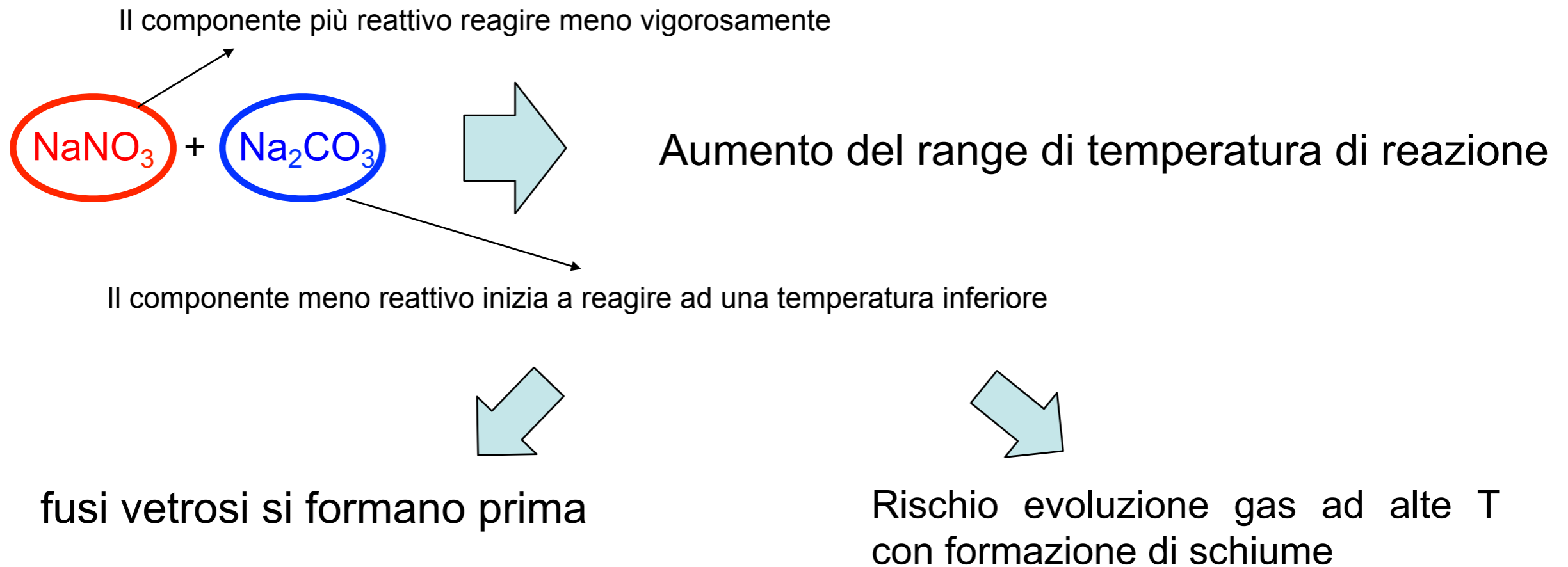
Ad una temperatura  $T$  compresa tra la temperatura di eutettico e quella di fusione dei sali puri si avrà  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solido ed un fuso del sale inorganico (NaCl) saturato con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (punto A). In presenza di  $\text{SiO}_2$  il sodio presente nel fuso reagisce per formare di-silicato di sodio e quindi ulteriore  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  si dovrà dissolvere nel fuso per compensare quello che è stato perso per reazione con la  $\text{SiO}_2$ .

Dopo che tutto il carbonato di sodio solido è fuso, quest'ultimo si comincia ad impoverire di sodio finché non viene raggiunto il limite di saturazione del NaCl (B). A questo punto la composizione del fuso rimarrà costante e quindi mano a mano che il  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verrà consumato per reazione con la  $\text{SiO}_2$  ulteriore NaCl precipiterà dal fuso. Quando tutto il carbonato di sodio carbonato sarà consumato la miscela finale sarà dunque costituita da  $\text{SiO}_2$  in eccesso, dal cloruro di sodio e da silicati di sodio.

## Il stadio della fusione

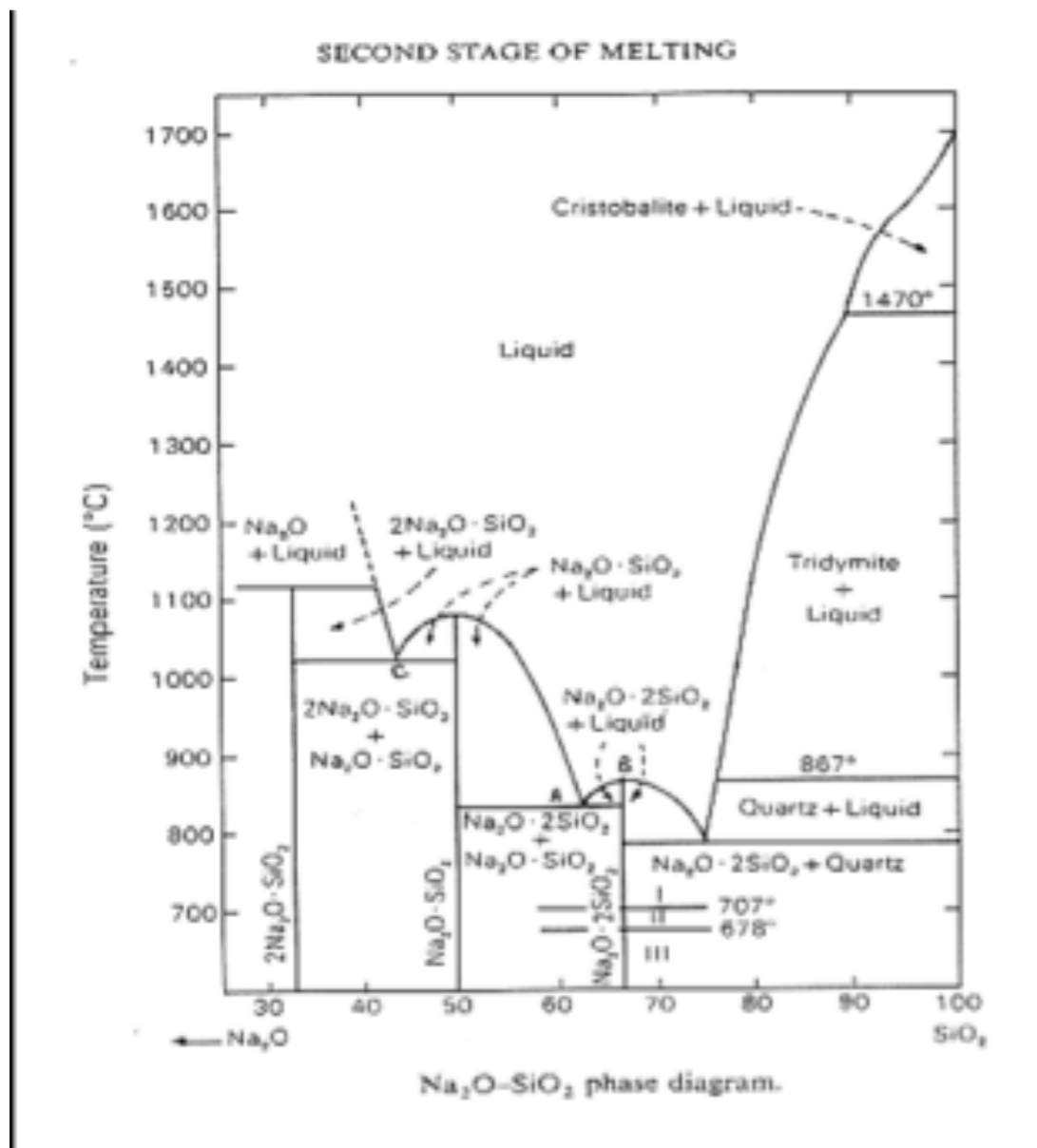
### Effetto della diluizione, presenza di due sali a comune

Quando si ha la presenza di due sali non inerti si osserva la formazione di un fuso a temperatura inferiore a quella prevedibile con il diagramma di stato, questo fenomeno è dovuto all'effetto di mutua diluizione dei due sali.



## Il stadio della fusione

### Reazione $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$



A: a 850° appare il fuso dell'eutettico tra metasilicato di sodio e disilicato di sodio

B: sopra 875° il disilicato di sodio fonde

C: sopra i 1020° si ha un esteso range di silicati fusi (eutettico ortosilicato-metasilicato)

## Processo a doppio stadio

1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fonde ed entra in contatto con il grano di silice bagnandone la superficie, si ha una vigorosa emissione di  $\text{CO}_2$

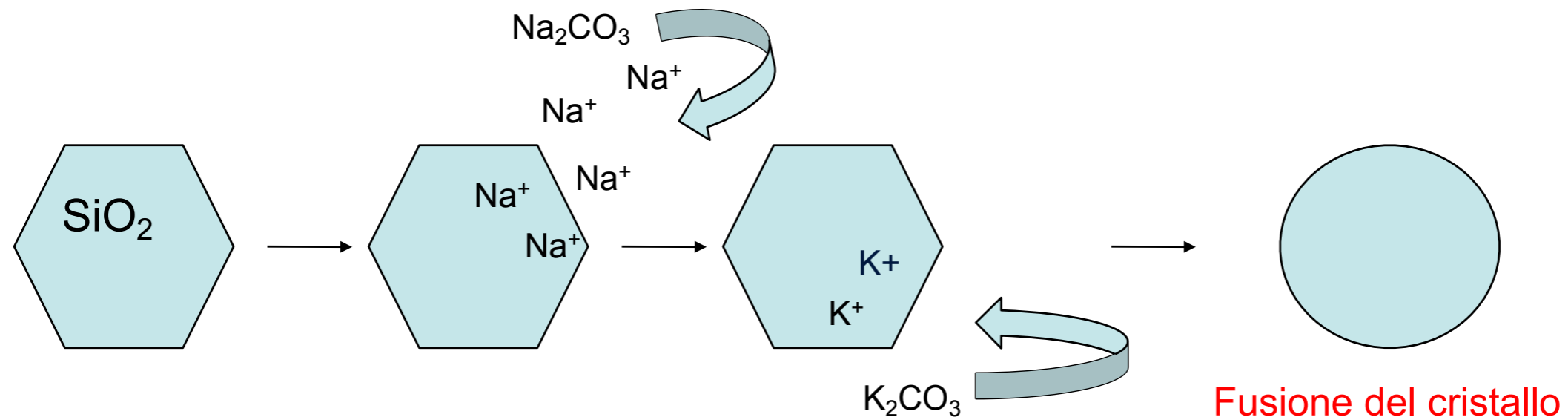
2) Il carbonato di sodio viene consumato e inizia la reazione tra silicati alcalini fusi, silice cristallina e silicati alcalini cristallini residui

L'equilibrio di questa reazione dipende dalla temperatura e dal rapporto silice-carbonato di sodio



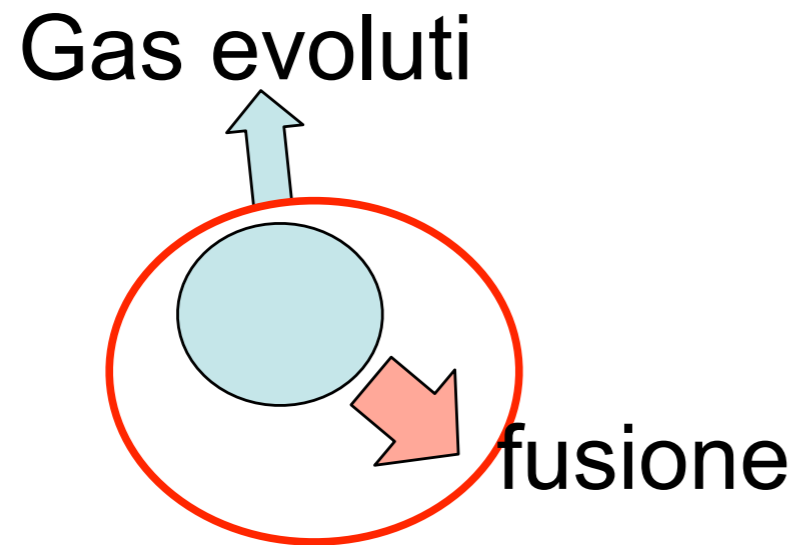
## Il stadio della fusione

### Reazione $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$



## Il stadio della fusione

### Fusi di vetro-formatori



In assenza di promotori della fusione la fase vetrosa che si forma nel secondo stadio della fusione può essere molto ricca in vetro-formatori. In questo caso la progressione del processo di fusione è stabilita dalla cinetica di dissolvimento delle particelle solide nel fuso, la reazione è guidata in questo caso dalla superficie specifica delle particelle di quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), dalla pressione parziale dei gas evoluti, dalla distribuzione granulometrica e dalla densità.

### Parametri che influenzano la formazione dei fusi



- Superficie specifica  $\text{SiO}_2$
- Pressione parziale dei gas evoluti
- Distribuzione granulometrica
- Densità

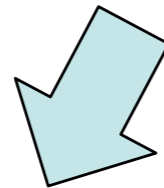
Primary melts in soda-lime-silica batches

320°C	$\text{NaNO}_3$ (m)
624°C	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{NaCl}$ (e)
630°C	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaCl}$ (e)
725°C	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (e)
725°C	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ + $\text{CaCO}_3$ solid solutions- $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (e)
790°C	$\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (e)
800°C	$\text{NaCl}$ (m)
821°C	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (e)
830°C	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (e)
840°C	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (e)
850°C	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (m)
880°C	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (m)

(m) melting, (e) eutectic

## Il stadio della fusione

### Effetto dei rottami di vetro



Maggiore porosità del mucchio  
 Aggressione delle pareti di refrattario del forno  
 Immiscibilità con il fuso di glass-forming

All'aumentare della quantità di rottame si osserva una diminuzione della temperatura di evoluzione dei gas dalla miscela di fusione: in questo caso essa può essere favorita dalla maggiore facilità con cui i gas possono sfuggire dal sito di reazione infatti i rottami vetrosi hanno una temperatura di rammollimento piuttosto alta e questo permette al mucchio di conservare una certa porosità.

C'è naturalmente un limite superiore alla quantità di rottame utilizzato e questo è dato dalla aggressione che il rottame fuso esercita sulle pareti del refrattario durante le fasi di riscaldamento della miscela di fusione: infatti si deve considerare che ad alta temperatura il fuso derivato da questi rottami presenta una viscosità molto bassa e se è presente in grande quantità non riesce a miscelarsi in maniera adeguata con il fuso primario formatosi dalla fusione delle materie prime.

Mediamente la quantità di vetro riciclato utilizzato in una fusione è dell'ordine del 10-20% della massa totale.

### Storia termica

bassa velocità di salita della temperatura



alto grado di conversione delle materie prime



Fusi viscosi o presenza di silicati refrattari

alta velocità di salita della temperatura



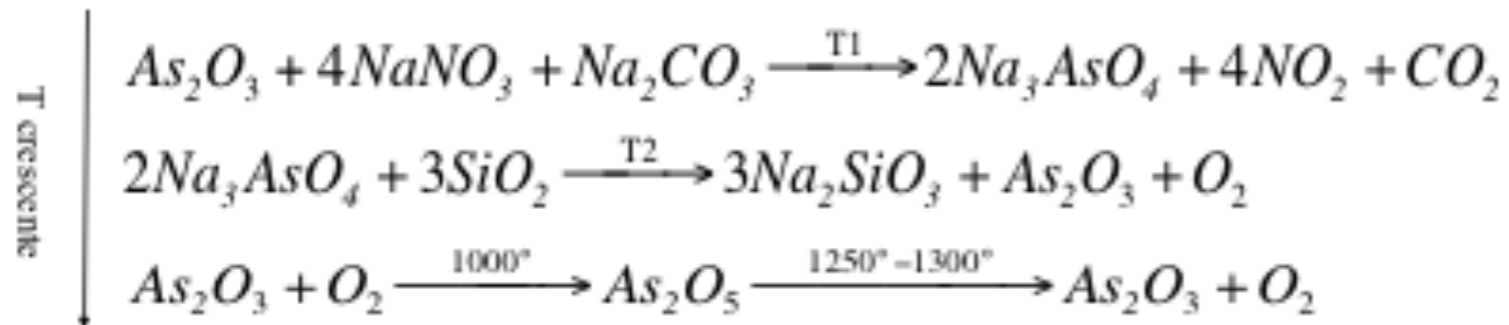
Incompletezza delle reazioni di conversioni



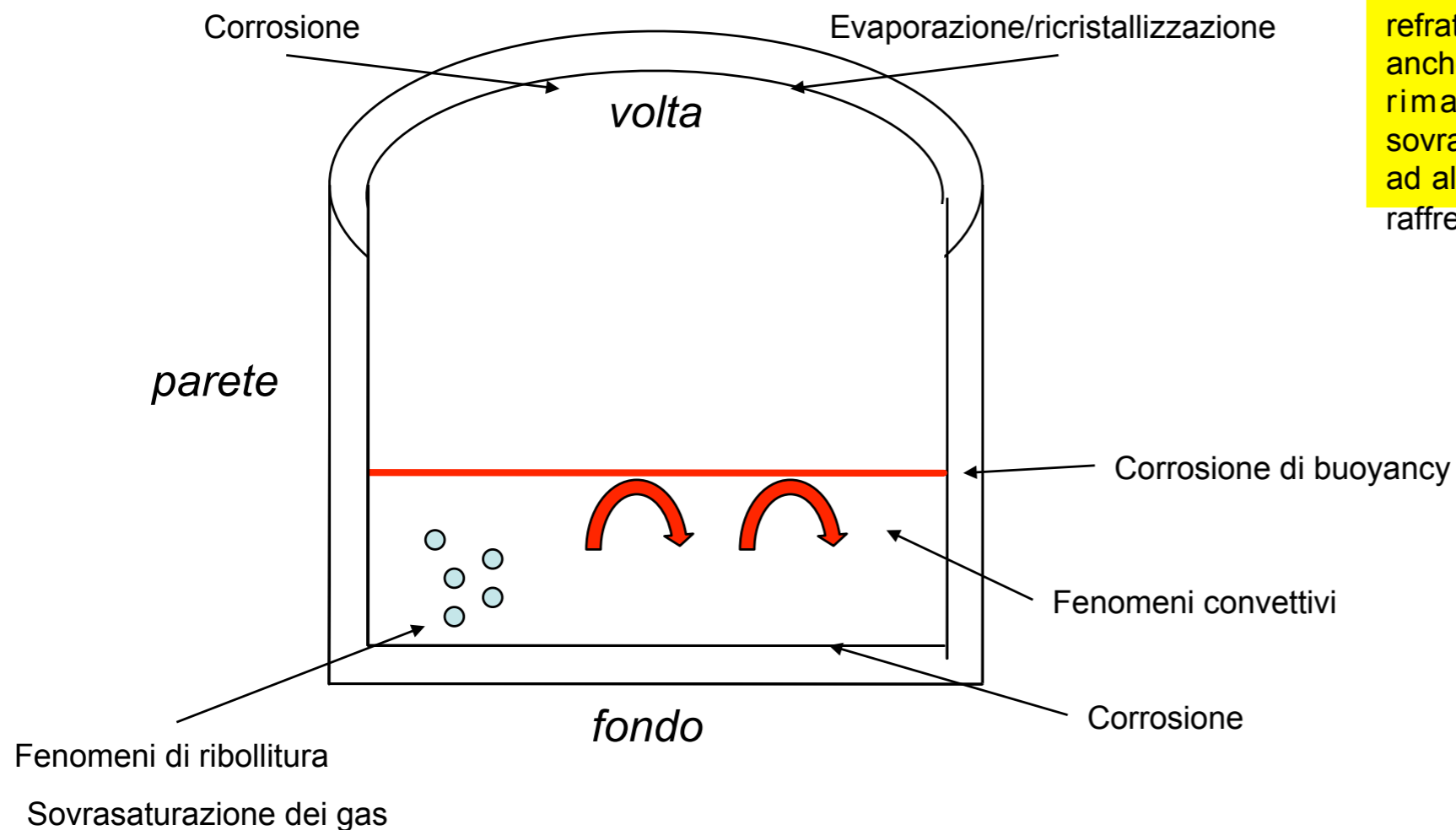
Presenza sostanze indissolte, fusi immiscibili

## III stadio della fusione

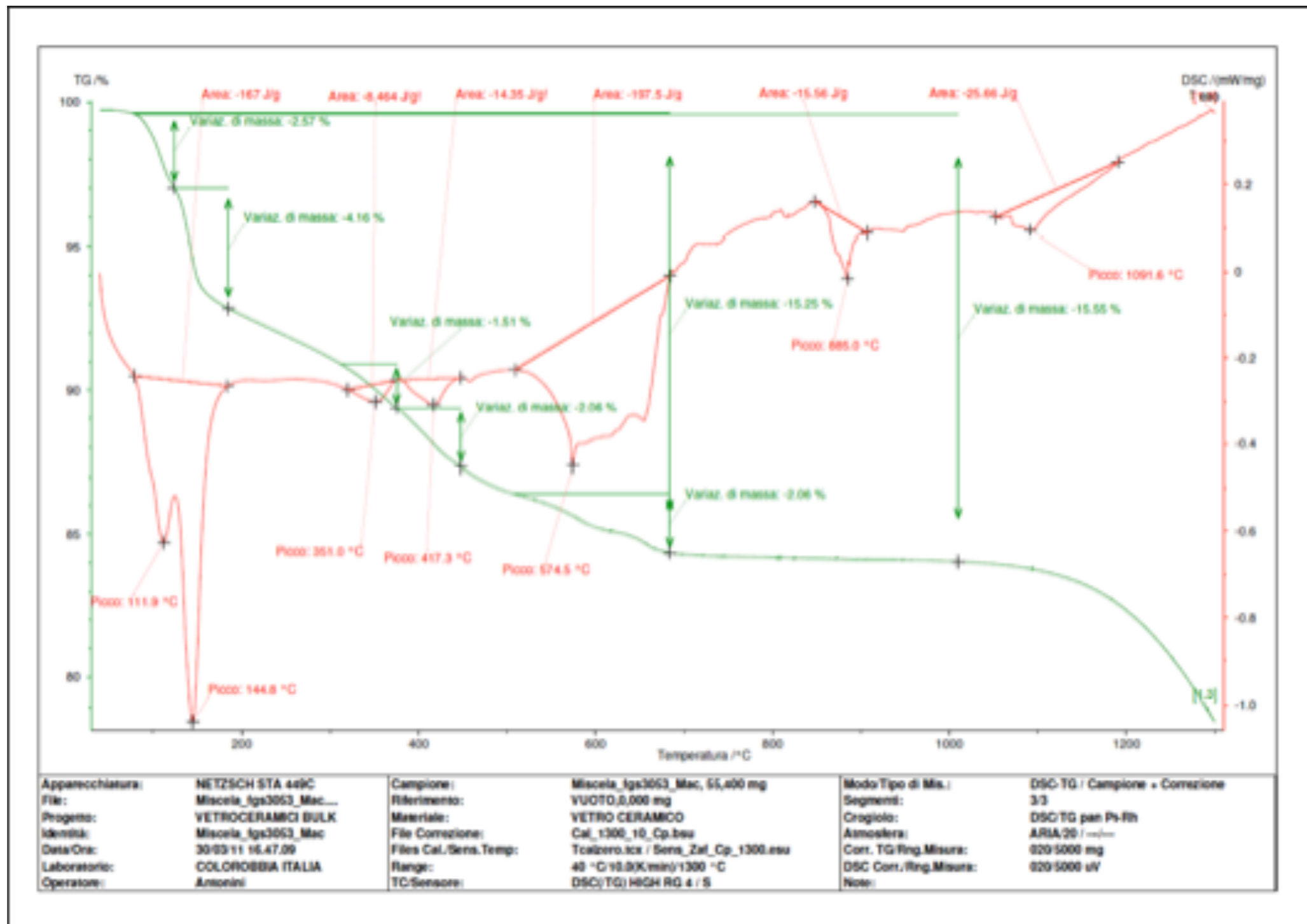
### Agenti di refining



La permanenza di grani di ossidi refrattari ad alta temperatura in un fuso dipende dal loro limite di solubilità e dalla diffusione che a sua volta è controllata dalla composizione chimica del fuso che circonda la particella solida. Alle alte temperature del fuso si hanno viscosità molto basse, si può quindi sfruttare questo fenomeno per favorire i processi diffusivi tra fuso e grano. I cosiddetti agenti di refining permettono una forte evoluzione di gas proprio alle alte temperature alle quali la viscosità del fuso è bassa, questo dà luogo ad un forte rimescolamento del fuso favorendo la diffusione degli atomi del grano refrattario nella fase fusa. Gli agenti di refining hanno anche la funzione di eliminare bolle di gas che sono rimaste intrappolate nel fuso e di ridurre la sovrassaturazione dei gas che altrimenti, disciolti nel fuso ad alta temperatura, formerebbero bolle durante la fase di raffreddamento.

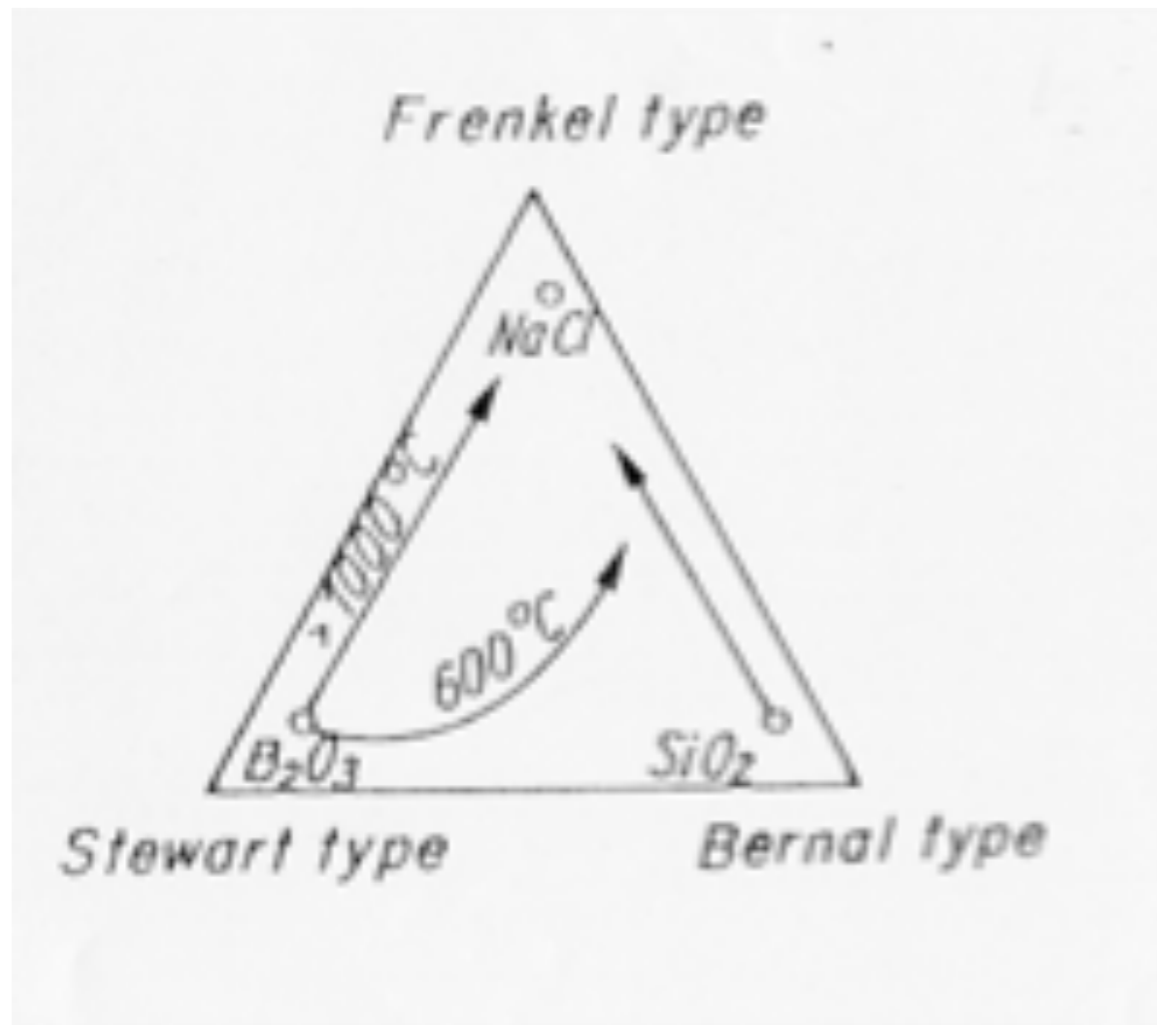


# Contributi eso/endo termici durante il processo di fusione di un vetro



## Modelli del Fuso

### Classificazione dei fusi secondo Weil



#### 1.) Modello di Bernal

Si considera il fuso come costituito da sfere rigide che si dispongono casualmente in una scatola. Lo stato disordinato di un fuso è causato da una modesta percentuale di sfere che assumono un numero di coordinazione diverso da quello normale per un impacchettamento di sfere rigide di uguali dimensioni : 5 o 7 invece di 6 : un liquido di Bernal può quindi essere descritto da un numero non intero di coordinazione delle particelle e da una funzione di disordine. Questo fuso non contiene né aree cristalline né cavità capaci di accogliere particelle: esso viene detto "privo di difetti". A causa della sua considerevole "reticolazione" intesa come interazione tra gli atomi che lo compongono il fuso ha un'alta viscosità che favorisce in raffreddamento la formazione di vetro. (Cristobalite)

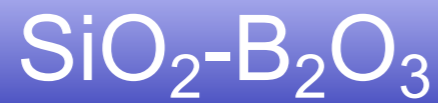
#### 2) Modello di Frenkel

Si suppone, all'opposto del modello precedente, che su scala atomica un certo numero di legami si aprano e contemporaneamente in altre zone del liquido altri legami si chiudano in modo che il fuso possa essere considerato come un **sistema dinamico di cavità e di fratture**. Questa è la situazione di un fuso molto fluido derivante dalla elevata "fessurazione" della struttura. Difficilmente un tale fuso può dare origine ad un vetro (NaCl).

#### 3) Modello di Stewart

Nel fuso sono presenti degli "aggregati molecolari" con un certo grado di ordine comunque inferiore a quello di regioni cristalline (regioni cibotattiche) questo modello può spiegare il comportamento di certi liquidi che appaiono birifrangenti. Le regioni cibotattiche possono condurre alla compresenza nel fuso di più fasi che tendono a scomparire all'aumentare della temperatura.

## Fenomeni di immiscibilità



Forte tendenza alla immiscibilità



Bassa tendenza alla immiscibilità



Tendenza più pronunciata alla immiscibilità



Immiscibilità in specifiche regioni composizionali



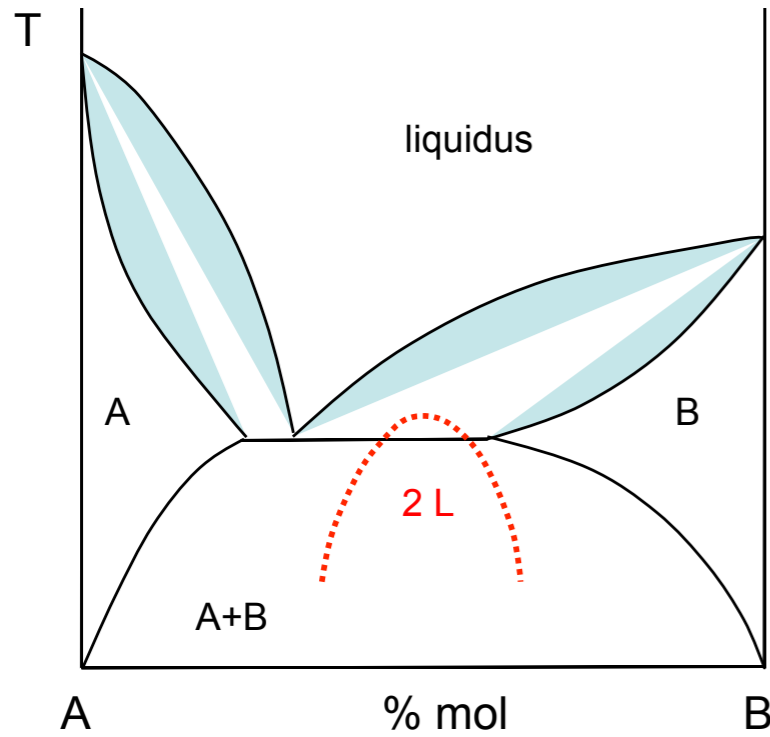
Forte tendenza alla immiscibilità



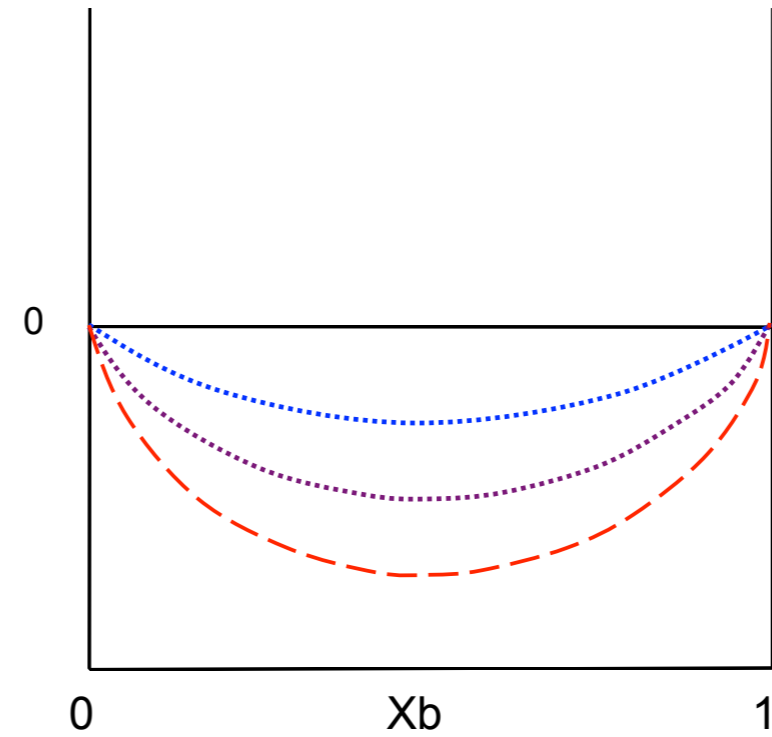
Forte tendenza alla immiscibilità

# Fenomeni di immiscibilità

## Immiscibilità sub-liquidus

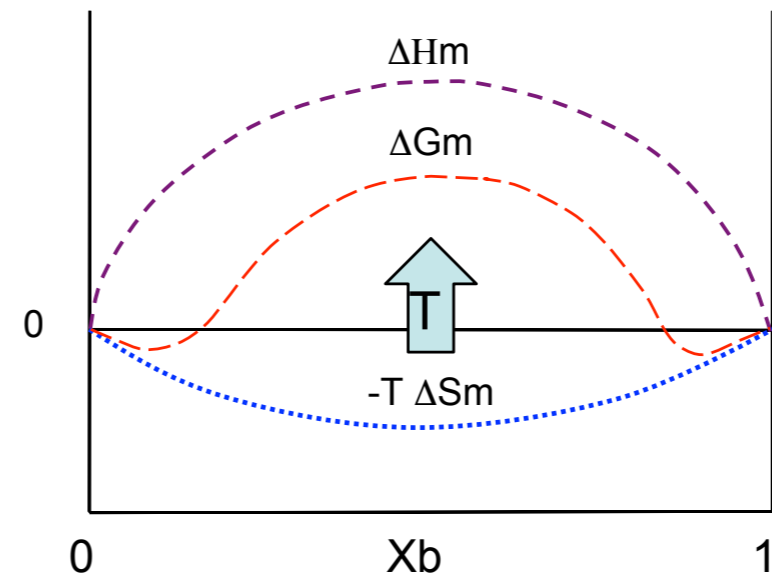


## Termodinamica della separazione liquido-liquido



*En. Libera di miscelazione*  
 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$

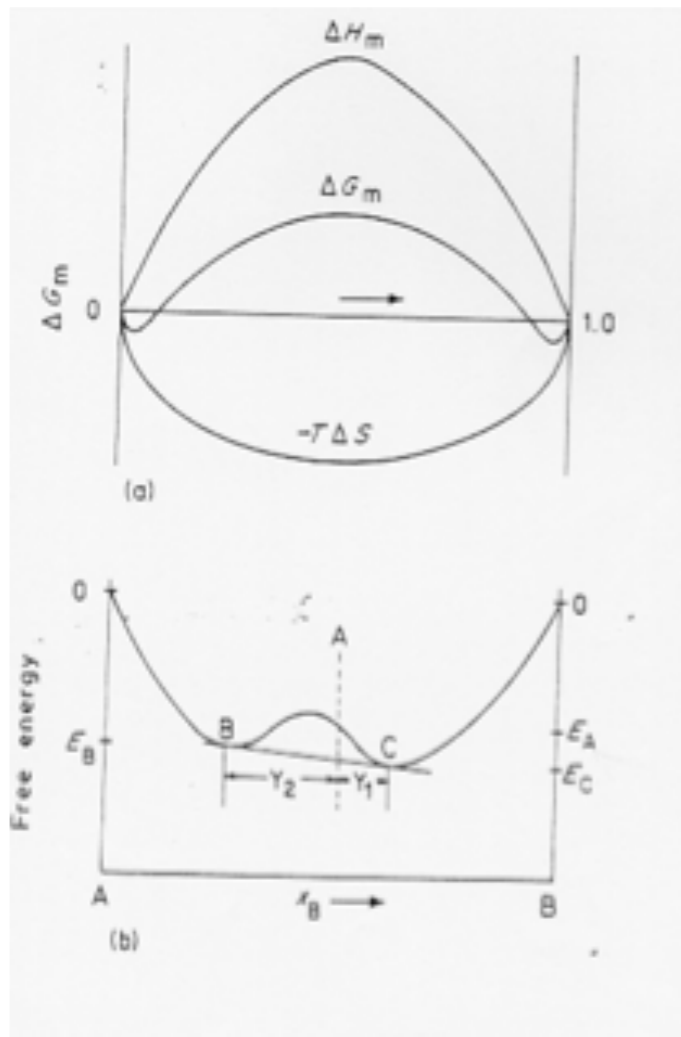
ΔHm  
 ΔGm  
 Liquidi miscibili in tutte le proporzioni



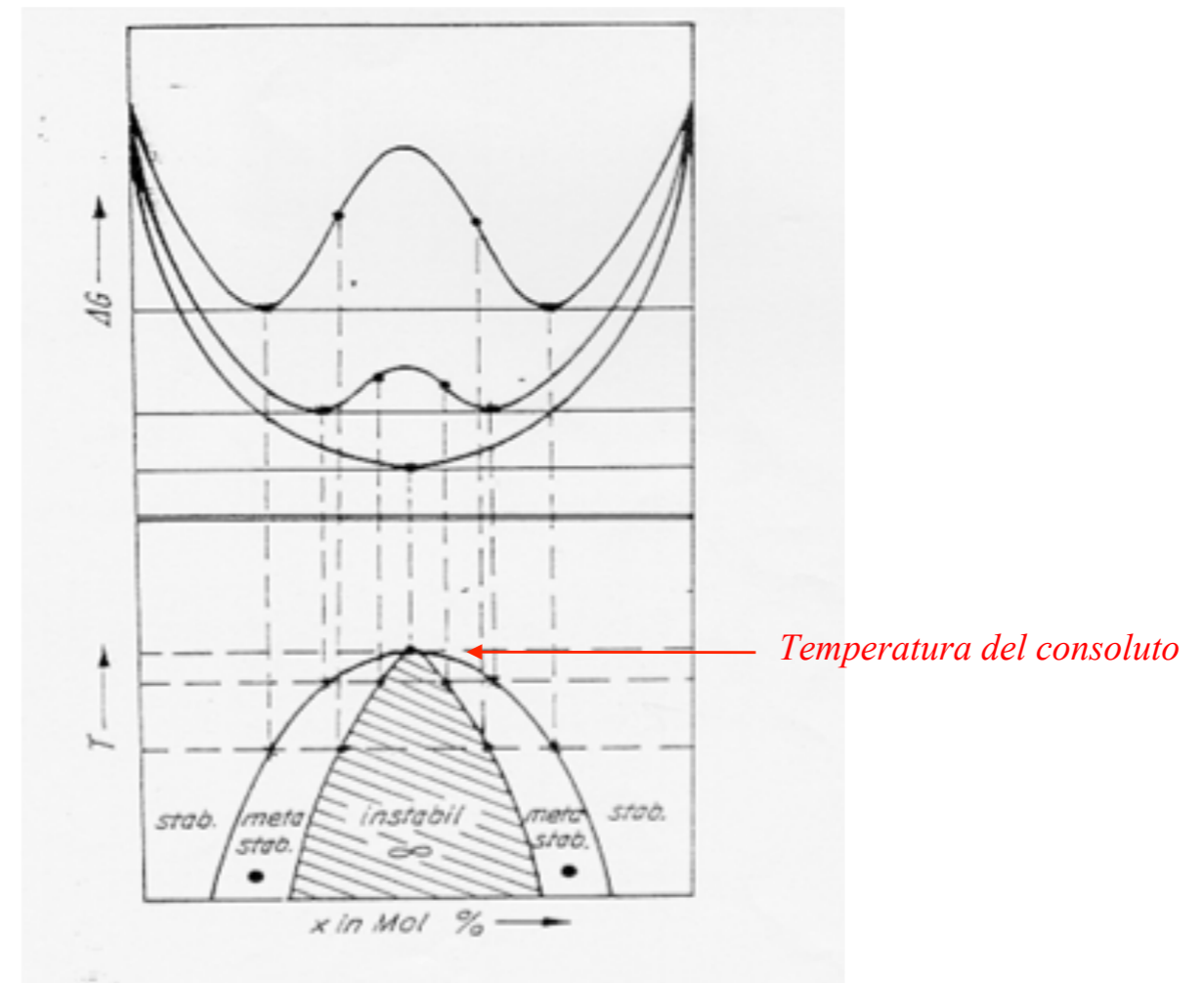
Liquidi immiscibili



## Fenomeni di immiscibilità

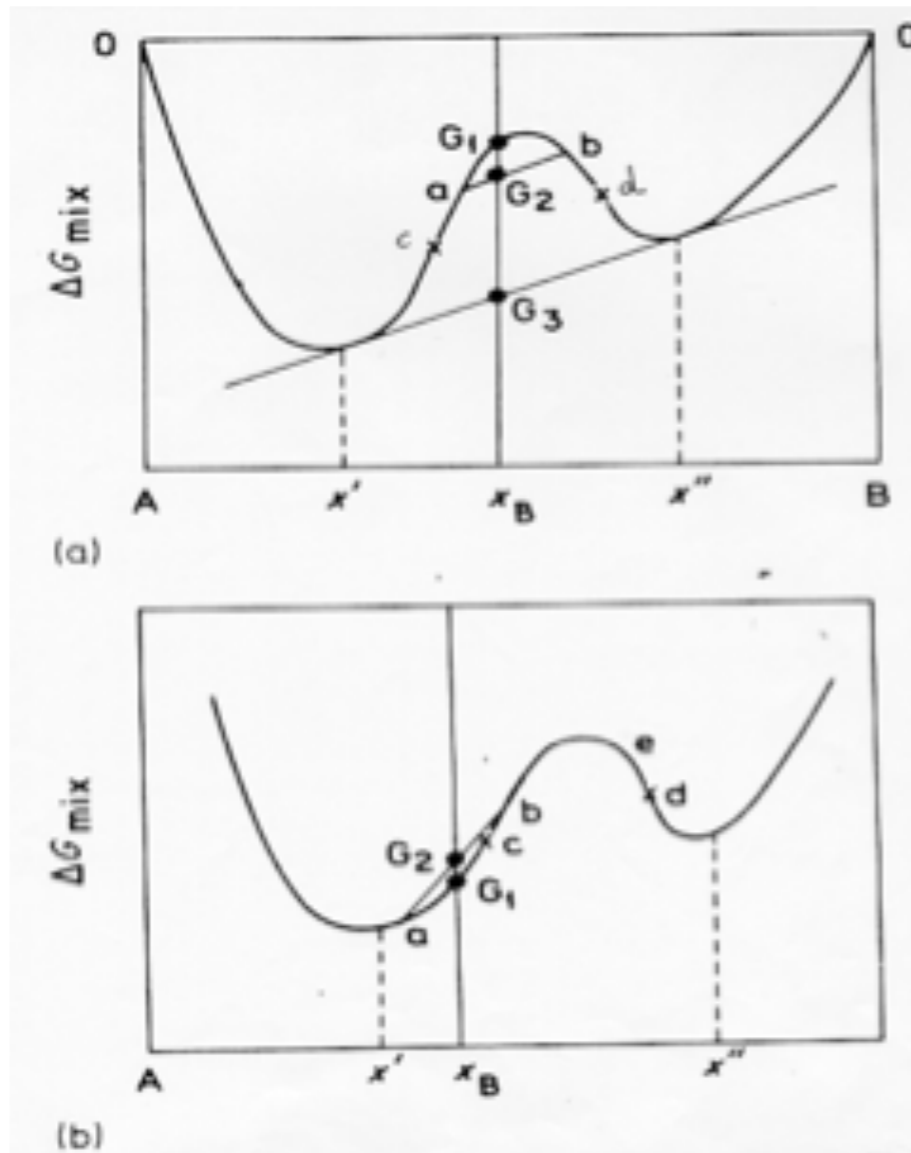


Raffreddando un liquido di composizione A l'energia libera del sistema si abbassa da una situazione iniziale  $E_A$  fino a raggiungere una situazione di equilibrio metastabile con la separazione di due fasi liquide di composizione B e C e con concentrazioni relative  $Y_1$  ed  $Y_2$  date dalla regola della leva



Se osserviamo il diagramma dell'energia libera contro la temperatura in parallelo a quello della temperatura contro la composizione si nota nella parte inferiore la comparsa di una campana di immiscibilità. All'interno della campana esiste un'area (tratteggiata in figura) detta di *decomposizione spinodale* e limitata dai punti di flesso della curva dell'energia libera. All'interno di questa zona un fuso si **separerà spontaneamente in due liquidi strutturalmente interconnessi a patto di avere sufficiente mobilità atomica**. Se la composizione del fuso si trova invece all'esterno della regione spinodale ma all'interno della curva a campana (detta binodale) la separazione in due liquidi **non avverrà spontaneamente** ma richiederà un processo di nucleazione e successiva crescita che porterà alla formazione di gocce isolate.

# Decomposizione spinodale-binodale



## Decomposizione spinodale

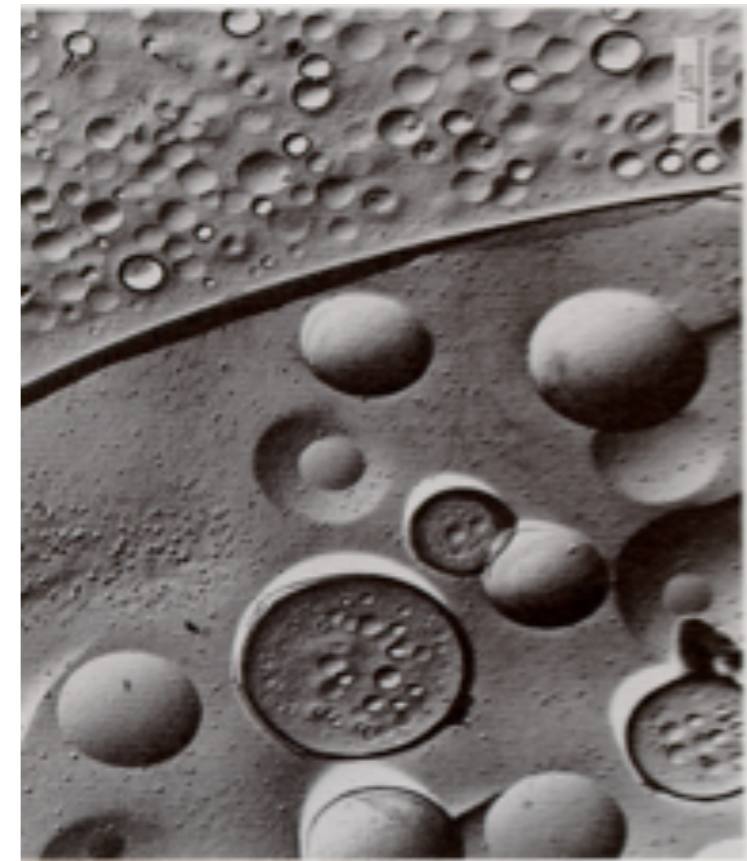
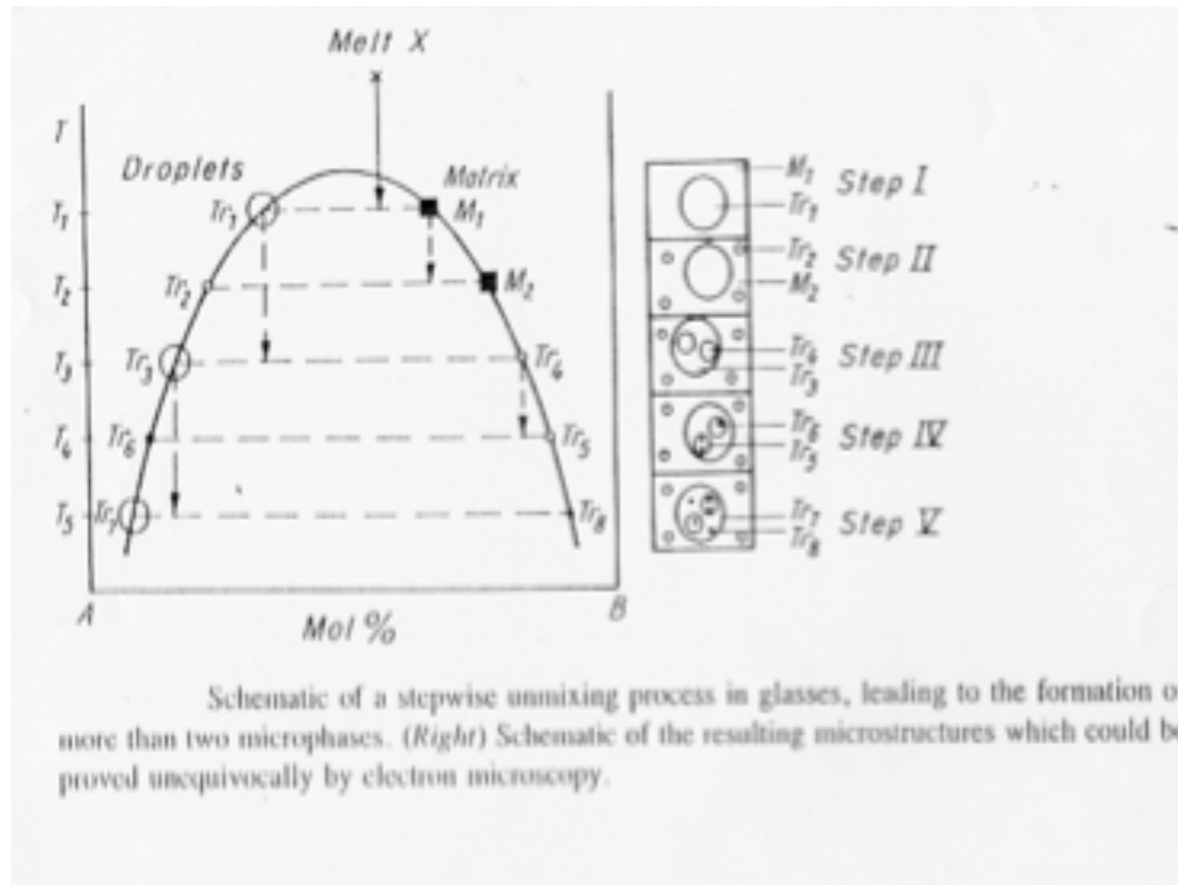
Sistema tenuto ad una temperatura  $T$  inferiore a quella del consoluto  $T_c$  : se  $X_b$  è tra i punti di flesso si separeranno inizialmente due fasi liquide (a) e (b) con en- libera media  $G_2$ . Col progredire della smiscelazione le due fasi cambieranno composizione fino ad arrivare all'equilibrio ( $X'$  e  $X''$ ) con en. libera  $G_3$ . **Decomposizione favorita termodinamicamente : struttura interconnessa di fasi**

## Decomposizione binodale

$X_b$  è al di fuori dei punti di flesso, in questo caso una piccola variazione composizionale che portasse alle fasi (a) e (b) causerebbe **sempre** un aumento di energia libera da  $G_1$  a  $G_2$ . La separazione di fase sarà originata da un processo attivato di nucleazione e successivo accrescimento. **Decomposizione sfavorita termodinamicamente : dispersione di gocce isolate**

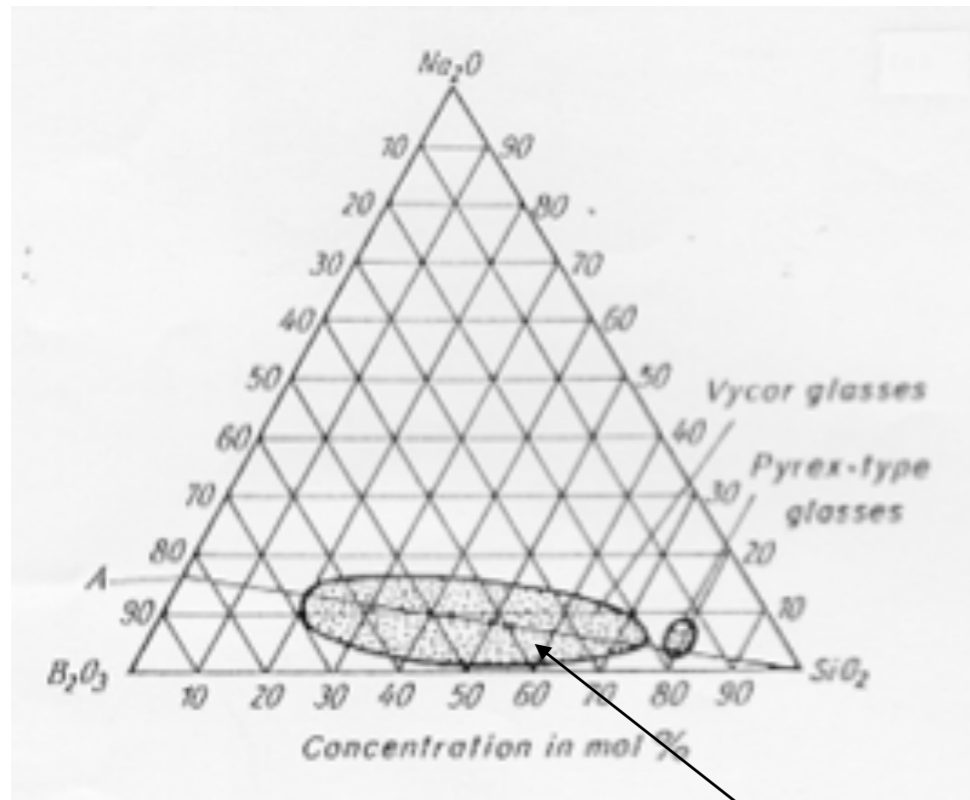
## Separazione multifase

### Sistema BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

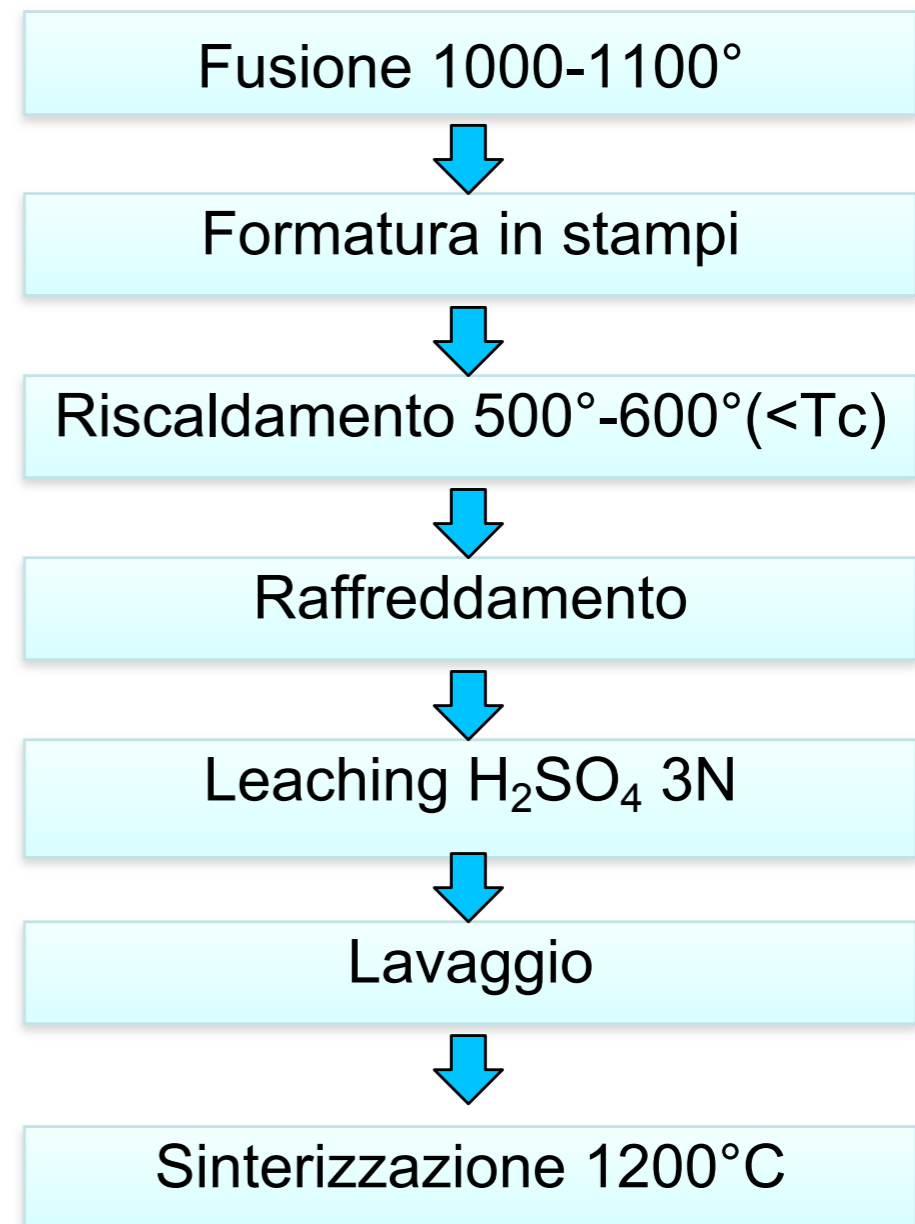
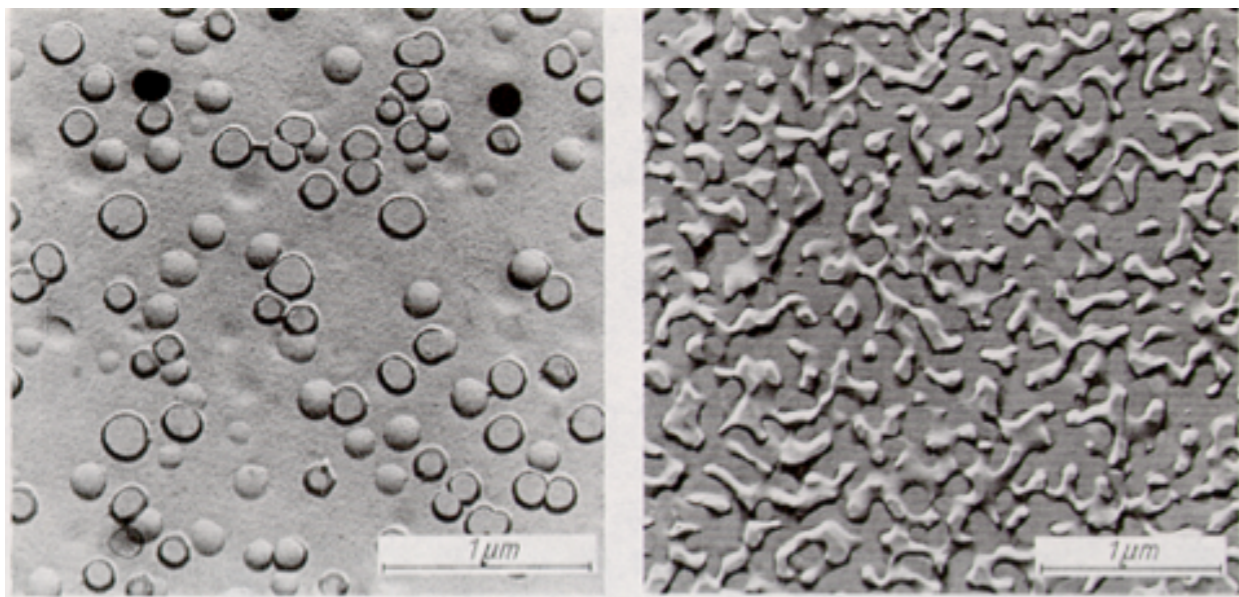


# Processo Vycor

## Sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$

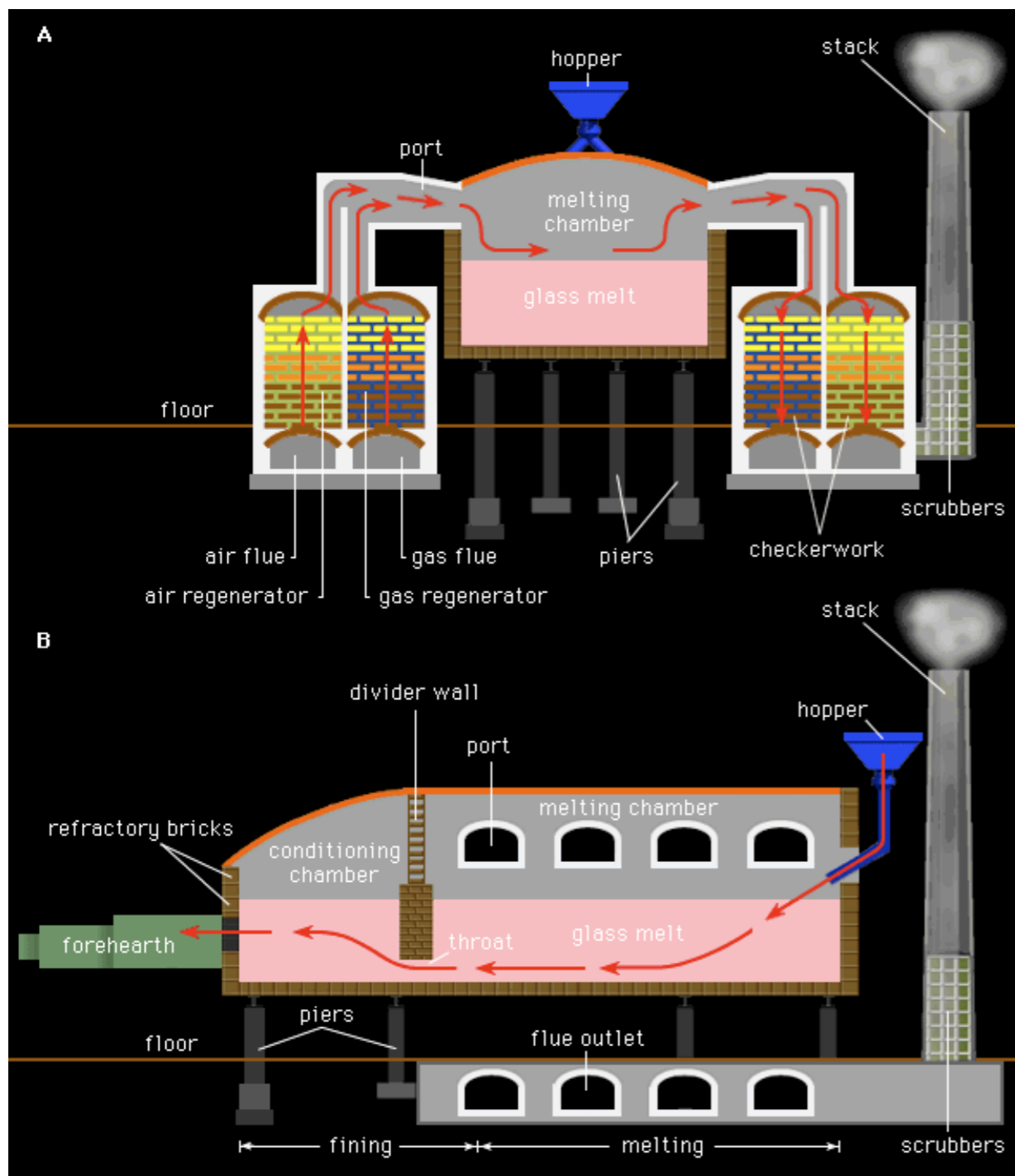


72%  $\text{SiO}_2$ -20% $\text{B}_2\text{O}_3$ -8% $\text{NaO}$

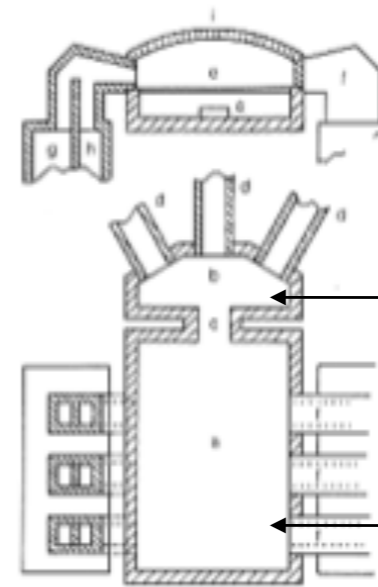


98%  $\text{SiO}_2$ -1,5% $\text{B}_2\text{O}_3$ -0,5% $\text{NaO}$

## Esempi di forni industriali



Il rapporto tra la lunghezza  $L$  e larghezza  $B$  del forno deve essere calcolata in modo da raggiungere un corretto profilo longitudinale di temperatura, la larghezza deve inoltre essere sufficiente a permettere una combustione efficiente (nel caso di forni a gas) ma non tale da compromettere la stabilità della volta. In genere il rapporto  $L/B$  per forni di piccole-medie dimensioni ( $20 \text{ m}^3$ ) è circa 1,2 mentre per forni di grandi dimensioni ( $90 \text{ m}^3$ ) può arrivare a 2,3. La profondità del fuso deve essere progettata in modo da impedire un raffreddamento degli strati interni del fuso e contemporaneamente permettere moti convettivi di calore, inoltre particolare cura deve essere messa affinché il refrattario del fondo non si riscaldi troppo divenendo sensibile a fenomeni di corrosione. La profondità del fuso è anche legata direttamente alla trasparenza del fuso alla radiazione infrarossa e comunque non eccede mai i limiti inferiori e superiori di 0,75-1,3 m.



Layout of a typical gas-fired medium tank furnace for container glass. Partially sectioned plan view and vertical section across the melting chamber. a) melting end, b) working end, c) throat, d) forehearth, e) combustion space, f) port rock, g) air regenerator, h) gas regenerator, i) crown.

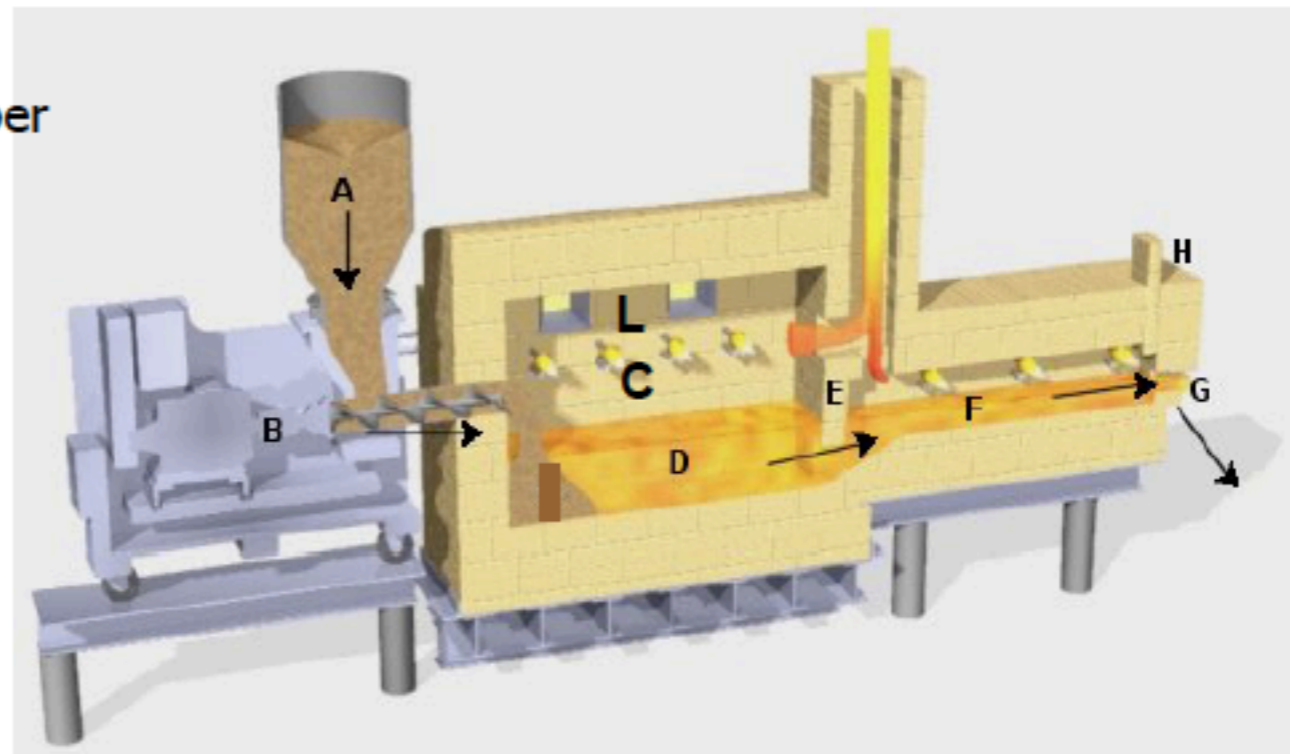
Refining

Fusione del mucchio

## I forni a rigenerazione (Martin-Siemens)

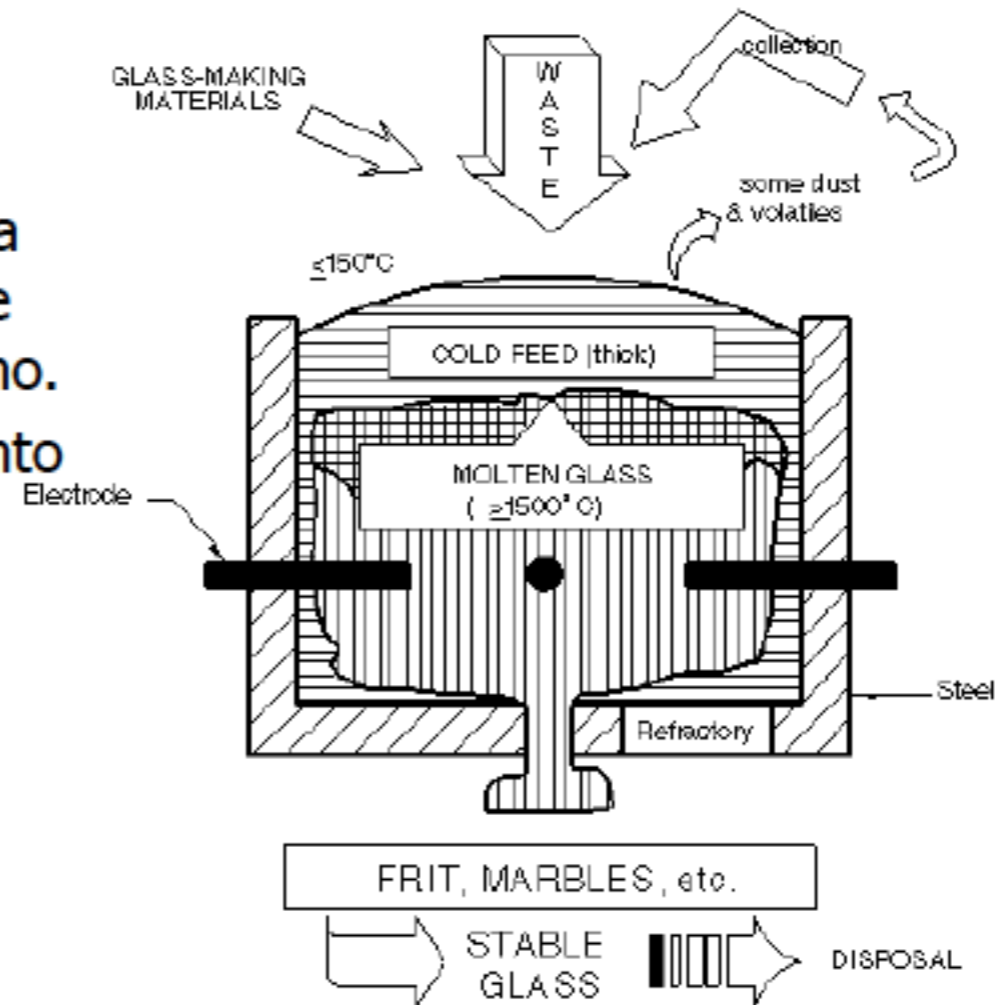
- ❑ Questi forni sono in grado di recuperare in circolo il calore prodotto.
- ❑ L'efficienza di produzione è pari a  $2t/m^2$  e un consumo pari a  $10.000KJ/Kg$ , efficienza 30%, produzioni giornaliere fino 700t/giorno, temperatura di fusione di  $1400^{\circ}C$ .

- ❑ **A e B**: Feeder e tramoggia per l'immissione delle polveri dei precursori
- ❑ **C**: bruciatori
- ❑ **D**: fuso
- ❑ **E**: setto di separazione
- ❑ **F**: fuso separato
- ❑ **L**: uscita gas esausti ai recuperatori



## I forni elettrici (Cold crown)

- Utilizzano contenitori in Molibdeno, elettroni in Mo, grafite o  $\text{SnO}_2$ , consumo pari a  $3.000\text{KJ/Kg}$ , produzioni tipiche  $4\text{t/giorno}$ , massime  $120\text{t/giorno}$ .
- Sono meno inquinanti in quanto i fumi vengono abbattuti in scrubbers



Electric Furnace Vitrification