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

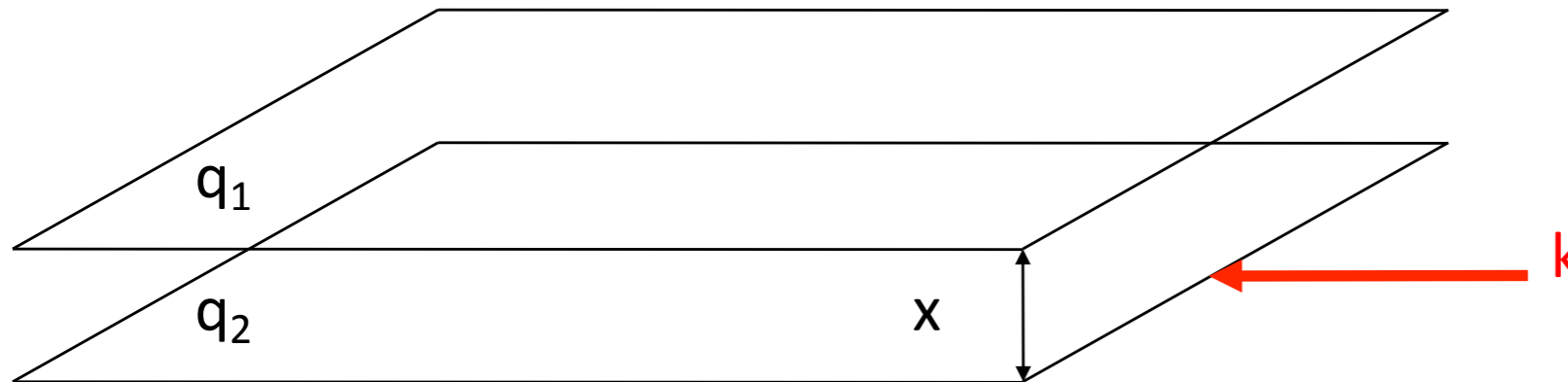
MODULO II

Giovanni Baldi
Tel: 335 71 22 803
baldig@colorobbia.it

Il parte

La formatura del vetro

CARATTERISTICHE REOLOGICHE : LA VISCOSITA'



$$K = \eta \cdot q \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

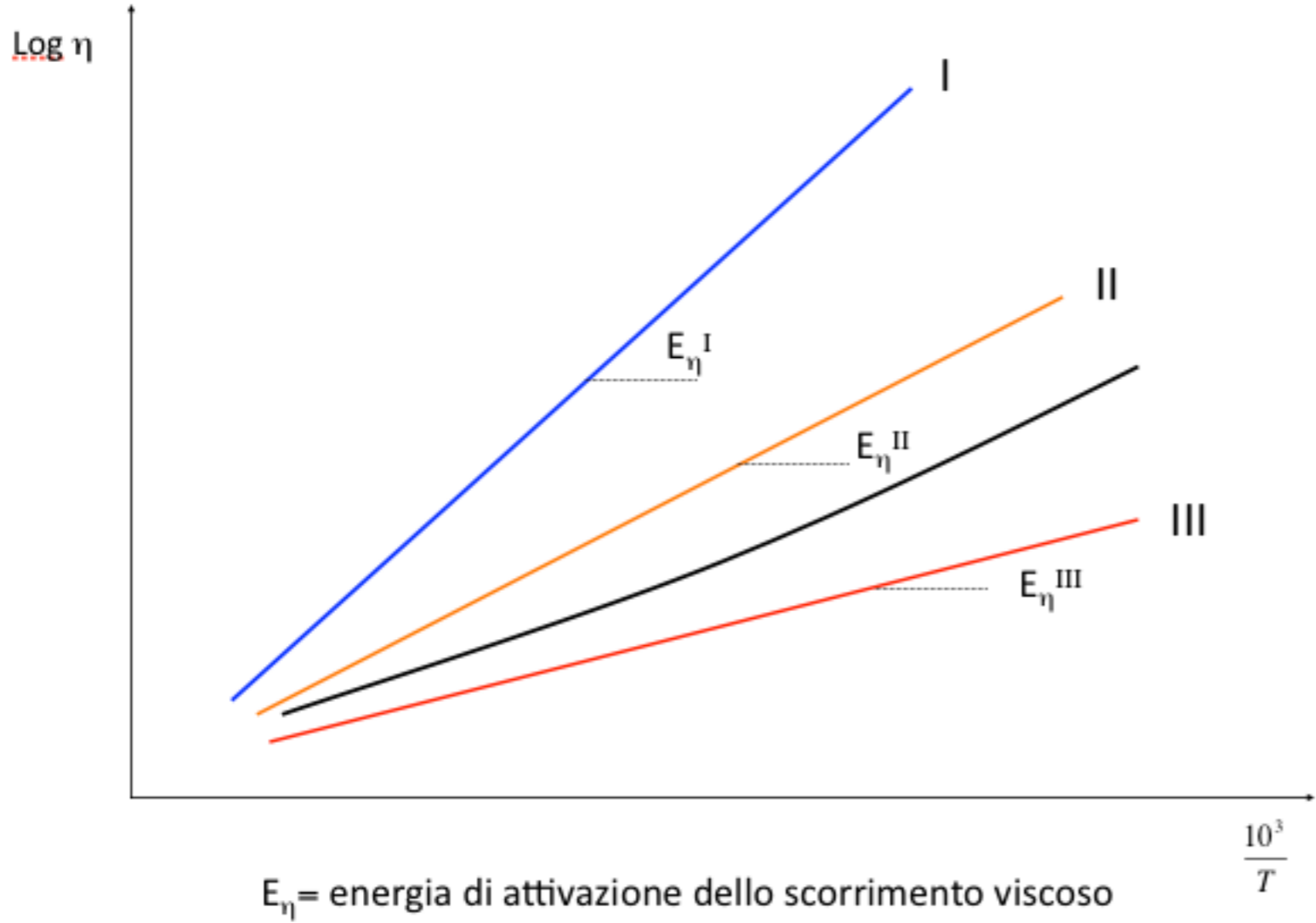
Se i due piani hanno area 1 m² e distano 1 metro la viscosità assume il valore di 1 Pa.s quando la forza è di 1 N.

Poise=0,1 Pa s

La viscosità dipende dalla temperatura secondo la relazione:

$$\eta = k \cdot e^{\frac{E_{\eta}}{RT}}$$

E_{η} = energia di scorrimento viscoso
R = costante dei gas

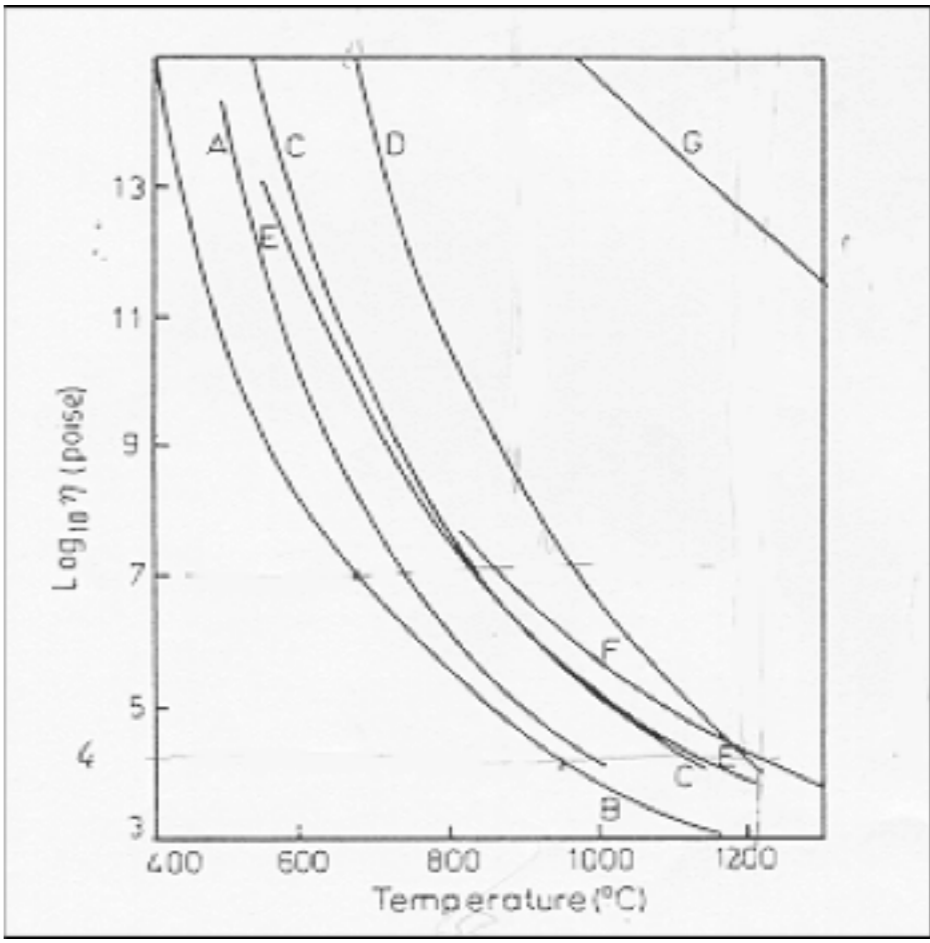


I vetri con bassi valori di energia di attivazione dello scorrimento viscoso sono detti del III tipo o "dolci": la viscosità varia poco in un ampio intervallo di temperatura, questi vetri sono i più adatti a subire lavorazioni quali processi di formatura o laminazione.

I vetri con alti valori di energia di scorrimento viscoso sono detti del I tipo o "corti", in questo caso la viscosità varia notevolmente in un piccolo intervallo di temperatura, la lavorazione diventa più difficile perché richiede un accurato controllo della temperatura

Vetri tipo I = corti

Vetri tipo III = dolci o lunghi



MODELLO MATEMATICO

Modello di Arrhenius

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right)}$$

Equazione di Vogel-Fulker-Tamman (V.F.T)

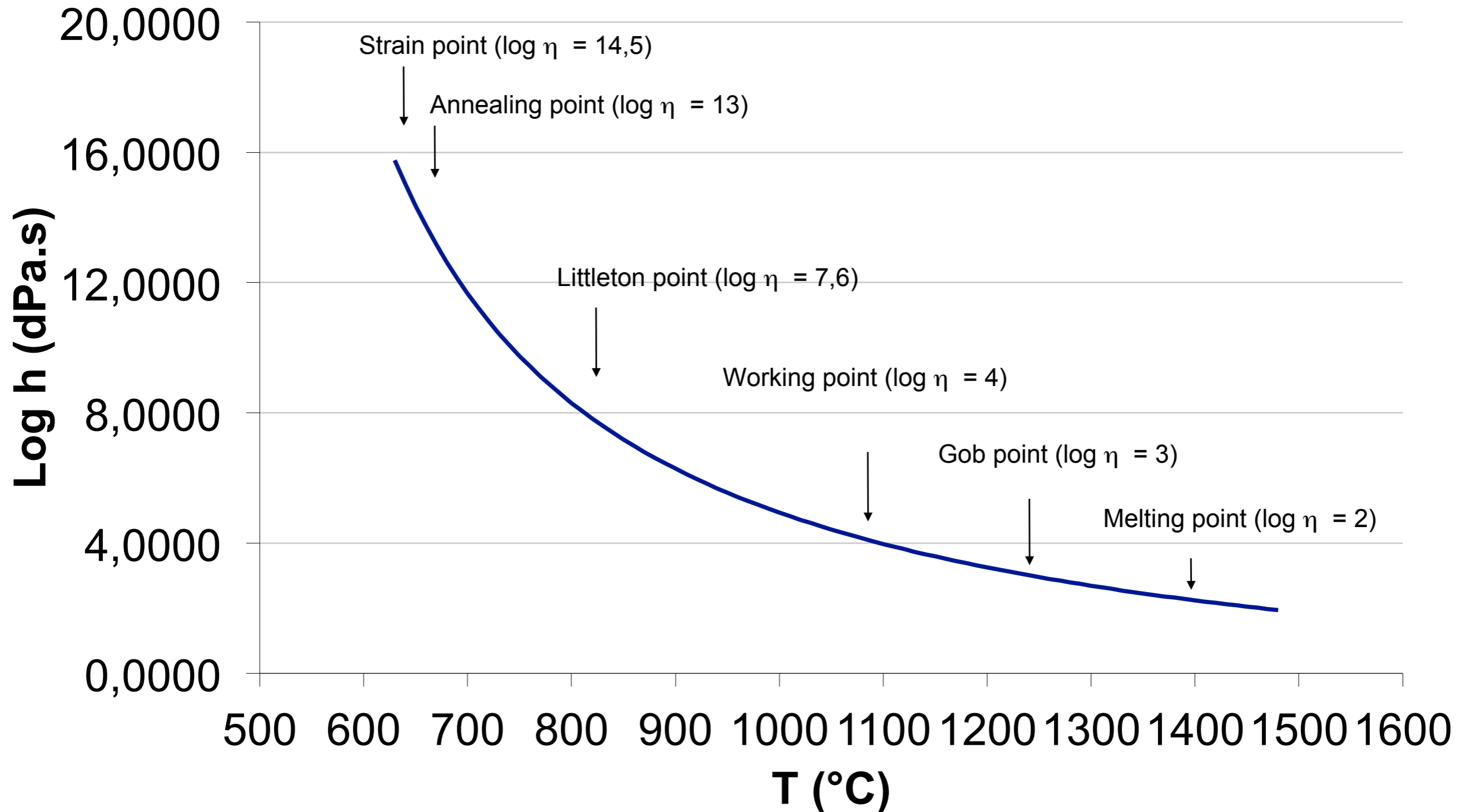
$$\text{Log}\eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

Determinazione sperimentale della V.F.T

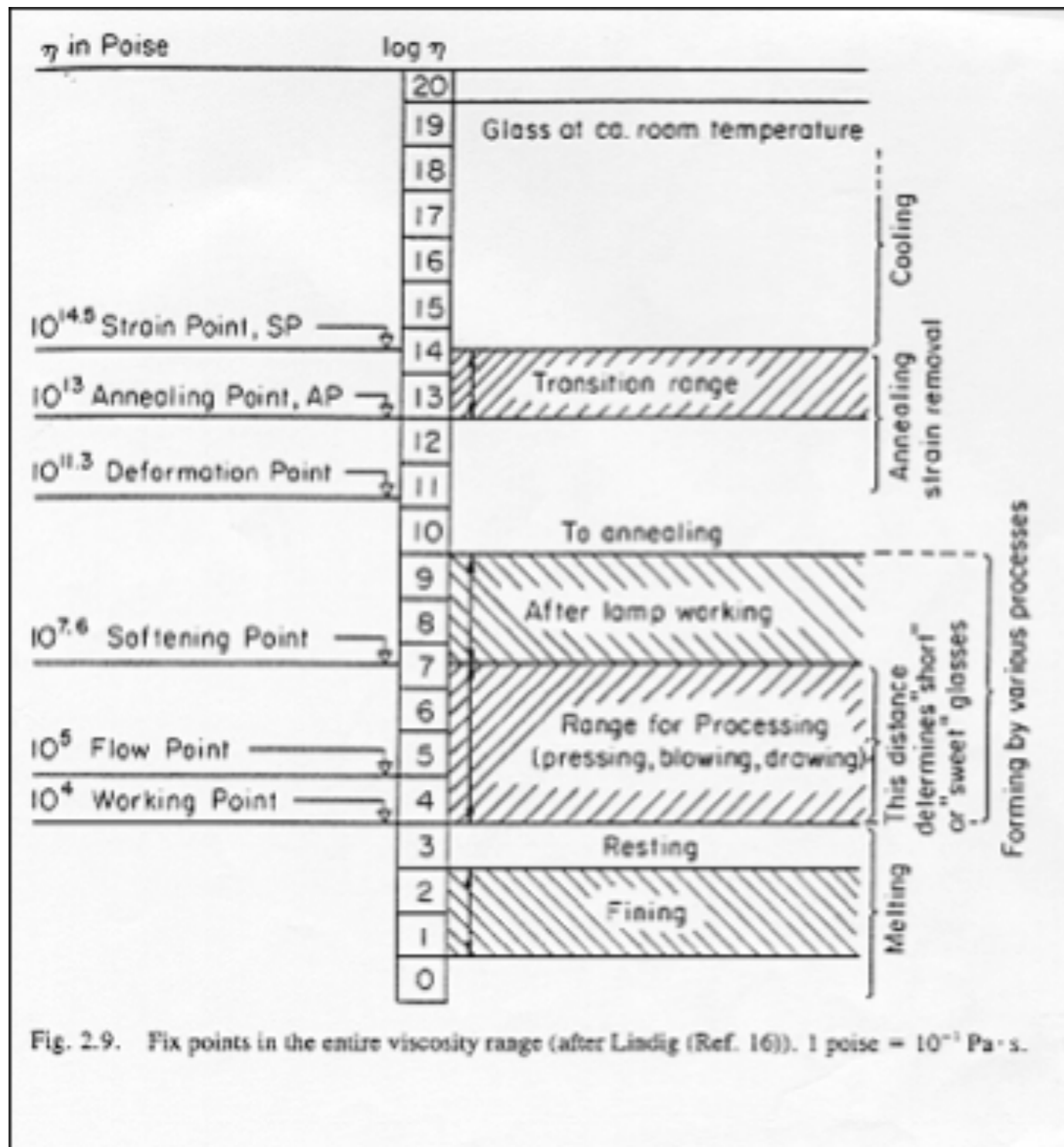
Punto caratteristico	Log η	Temperatura T
Temperatura di transizione vetrosa T_g	13,3	550°
Temperatura di Littleton	7,6	715°
Working point	4,0	1000°

$$\left\{ \begin{array}{l} 13,3 = A + \frac{B}{550 - T_0} \\ 7,6 = A + \frac{B}{715 - T_0} \\ 4,0 = A + \frac{B}{1000 - T_0} \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Log}\eta = -1,386 + \frac{3830,3}{(T - 288,8)}$$

Punti caratteristici del processo di fabbricazione del vetro



Importanza tecnologica della viscosita'



Log h		Intervalli di lavorazione
2	Melting Point	T prossime a quelle di fusione
3	Gob Point	Temperatura di goccia nella produzione di contenitori ovvero l'inizio della formatura
4	Sink Point	Temperatura inizio formatura del vetro piano
7,6	Littleton Point	Temperatura di fine formatura
13,4	Annealing Point	Temperatura superiore di ricottura. T alla quale un vetro subisce rilassamento ad un valore del 10% in 15'
14,5	Strain Point	Punto inferiore di ricottura. T alla quale un vetro subisce rilassamento ad un valore del 10% in 15'h

Metodi di misura della viscosità

Viscosimetro a caduta

$$\eta = \frac{2r^2 \cdot g \cdot (\rho_b - \rho_m)}{9v \cdot \left(1 + \frac{2,4r}{R_c}\right)}$$

Una sfera di platino di raggio r viene lasciata cadere in un crogiolo di Pt di raggio R_c riempito di vetro fuso. Viene misurato il tempo impiegato a percorrere una distanza x . Nella equazione il termine che appare in parentesi è un fattore empirico che tiene conto della geometria del contenitore. $2 < \log \eta < 7$

Viscosimetro a vibrazione

$$\eta = A \sqrt{\frac{D \cdot J}{\left[1 + \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^2\right] \cdot h \cdot r}}$$

Si basa sullo smorzamento di un corpo appeso nel fuso ad un cavo di torsione, se il rapporto tra due smorzamenti consecutivi è $K=A_1/A_2$ si imposta $\lambda = \log k$. Nell'equazione D è la forza direzionale agente sul cavo di torsione, J il momento di inerzia del corpo vibrante, A la costante che tiene conto della geometria del sistema mentre h ed r sono rispettivamente la profondità di immersione del corpo e il suo raggio (generalmente è una sfera).

Viscosimetro a elongazione

$$\eta = \frac{L \cdot F}{(3\pi \cdot r^2 \cdot v)}$$

Una fibra di vetro di lunghezza L e raggio r viene posta in una muffola e sottoposta ad un dato gradiente termico (0,1-1 K/min). Se ad una sua estremità viene applicato un carico F la fibra si allunga con una velocità v .

Metodi di misura della viscosità

Viscosimetro a penetrazione

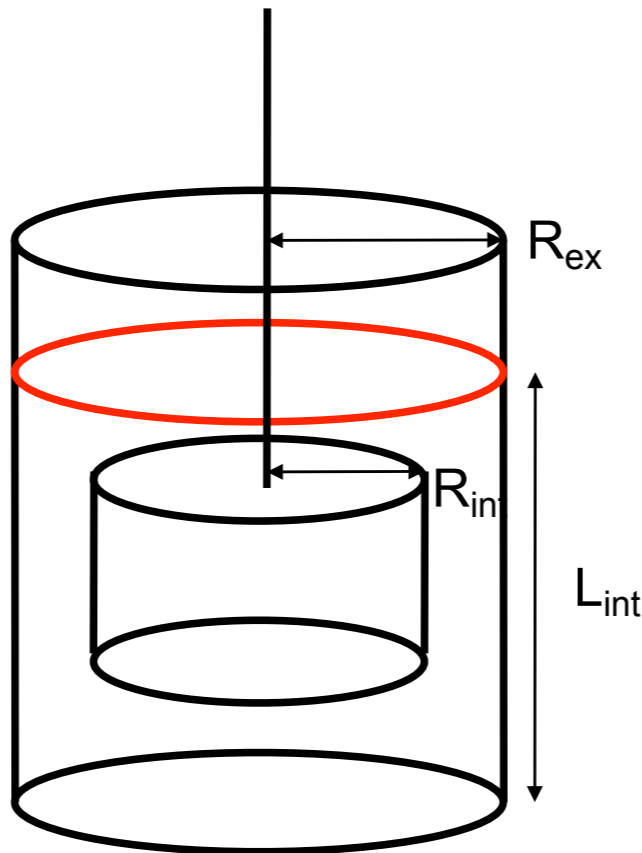
$$\eta = \frac{9F \cdot t}{\left(32\sqrt{2R \cdot l^3}\right)}$$

Una sfera od un cilindro con punta sferica di raggio R è sottoposto ad un carico F e penetra nel fuso, viene misurata la profondità di penetrazione l ed il tempo t impiegato.

Viscosimetro a rotazione

$$\eta = \frac{M \cdot (R_{ext}^2 - R_{int}^2)}{4\pi \cdot L_{int} \cdot \varpi \cdot R_{ext}^2 \cdot R_{int}^2}$$

Un elemento ruotante in Pt cilindrico o sferico è immerso in un fuso. Generalmente viene fatto ruotare il cilindro interno e si misura la forza di torsione M necessaria per mantenere una velocità angolare ϖ costante.



Metodo pratico di misura della viscosità mediante equazione VFT

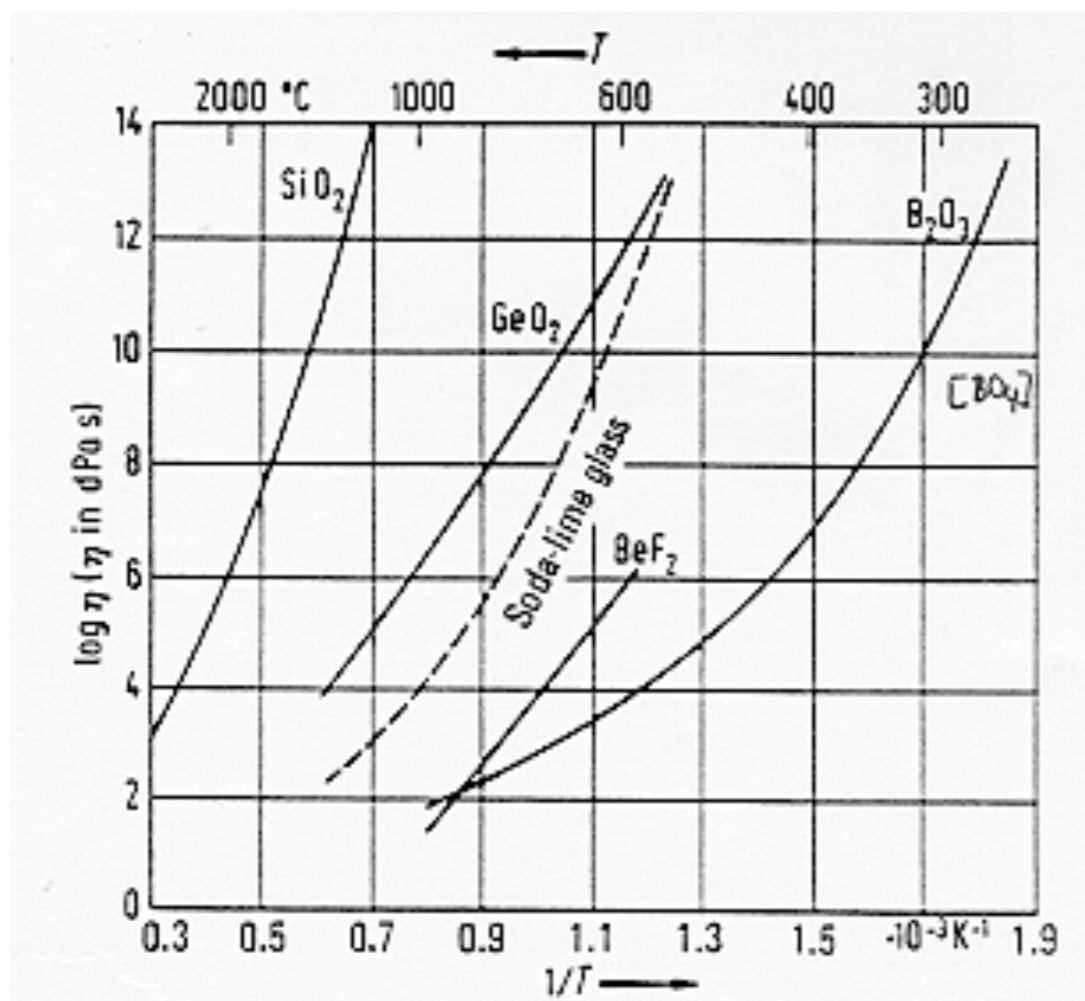
1) temperatura di trasformazione vetrosa: viene misurata con il *dilatometro*, si calcola dall'intersezione delle tangenti ai due rami della curva di dilatazione del vetro intorno alla T_g , in genere a questa temperatura il $\log \eta = 13$, per misure più precise si utilizza uno dei metodi descritti sopra alla temperatura di transizione vetrosa trovata (in genere con il viscosimetro a rotazione).

2) punto di Littleton: si sospende un filamento di vetro di diametro pari a $0,65 \pm 0,01$ mm e di lunghezza $235 \pm 0,1$ mm in una muffola con un gradiente termico di $1^\circ\text{K}/5\text{min}$. in modo che la sua estremità inferiore sia libera: si raggiunge il punto di Littleton (o softening point) quando si registra un allungamento del filamento di 1 mm/minuto, in questo caso il $\log \eta = 7,6$.

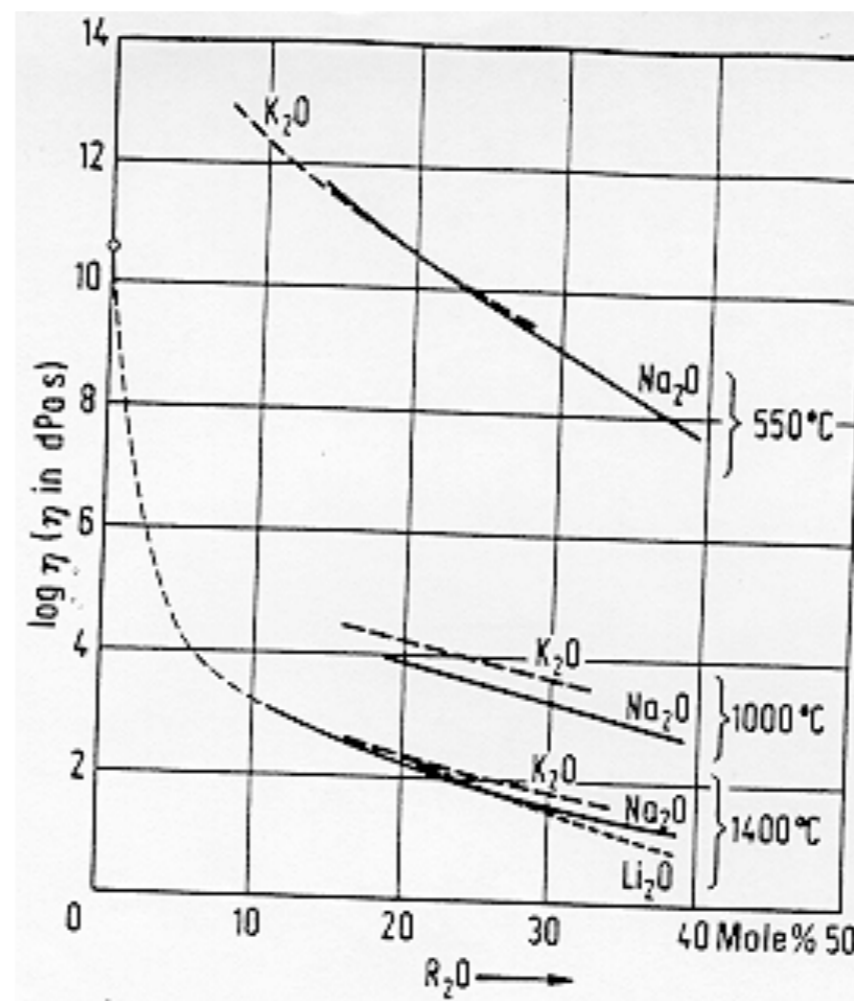
3) working point: si trova nelle vicinanze della temperatura di fusione, un cilindro con alla sommità una emisfera viene fatto sprofondare nel vetro tenuto ad una data temperatura, sfruttando la relazione: $\eta = 7390,98 \cdot m \cdot t / l^2$ ed utilizzando un cilindro in lega Pt/Rh 90:10 di lunghezza di 50 mm con estremità arrotondate e di massa di 0,902 g si raggiungerà il working point ($\log \eta = 4$) alla temperatura per la quale si raggiunge la profondità l di 20 mm in 60 secondi di tempo.

Dipendenza viscosità-composizione

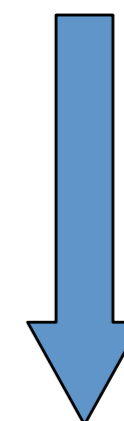
Sistemi monocomponenti



Sistemi policomponenti

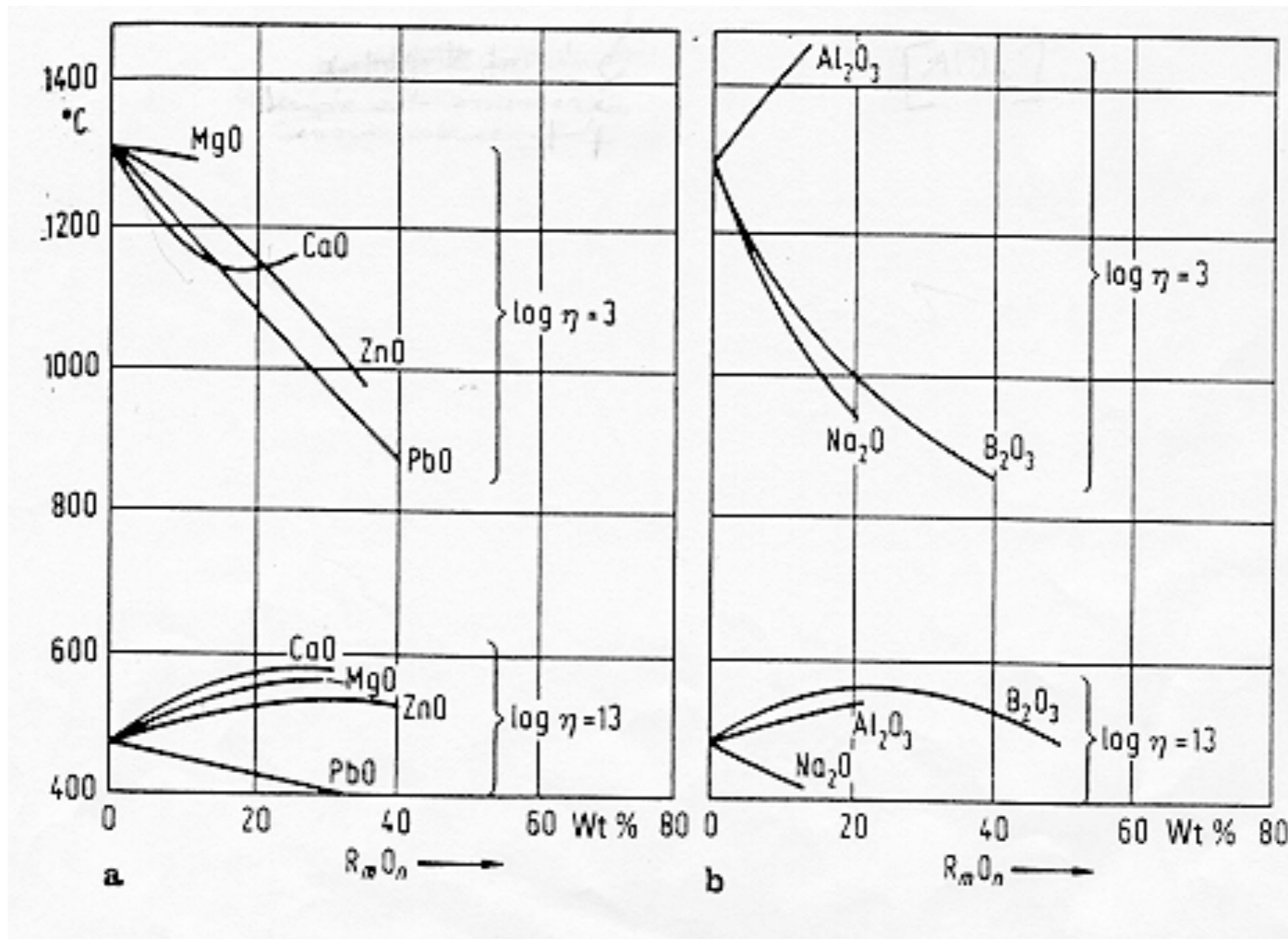


Superiore capacità polarizzante sul legame Si-O-Si in dipendenza della forza di campo F

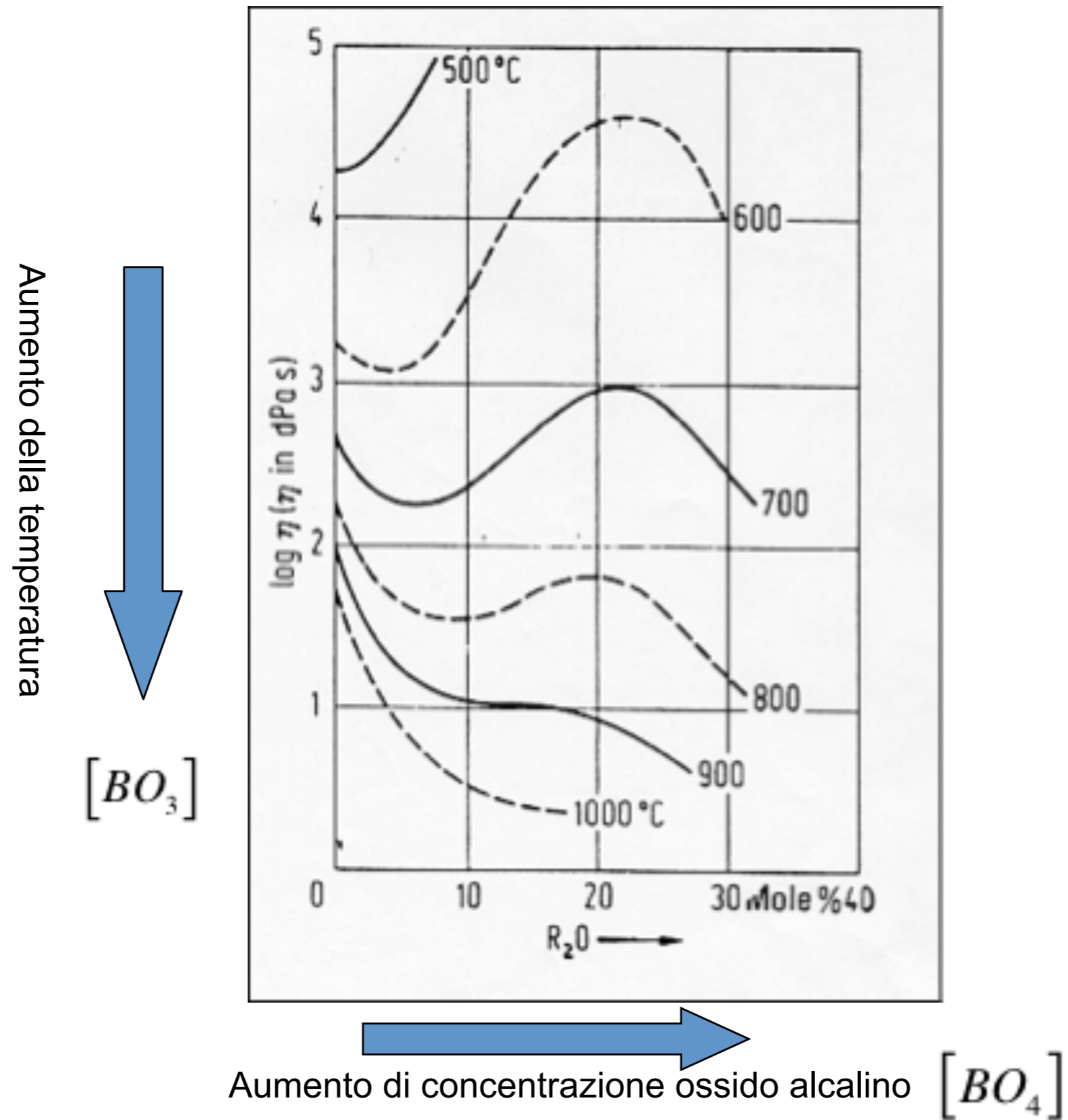


Aumento ossigeni non a ponte

Dipendenza viscosità-composizione



Vetri alcalino-boratici, anomalia del boro



Modelli matematici

Modello di Lakatos

$$\log \eta = -A + \frac{B}{(T - T_0)}$$

$$A = 1,455 + \sum a_i \cdot p_i$$

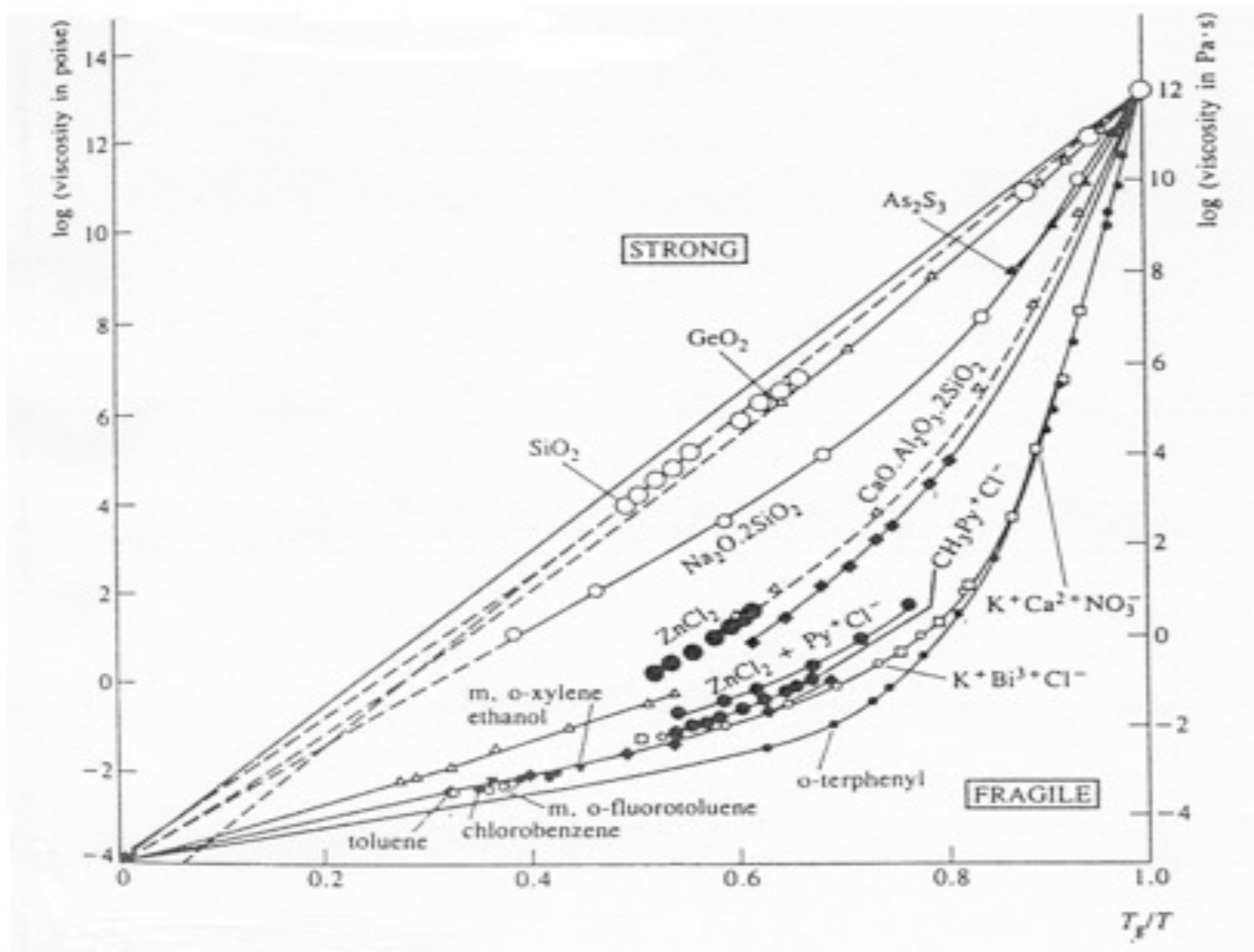
$$B = 5736,4 + \sum b_i \cdot p_i$$

$$T_0 = 198,1 + \sum t_i \cdot p_i$$

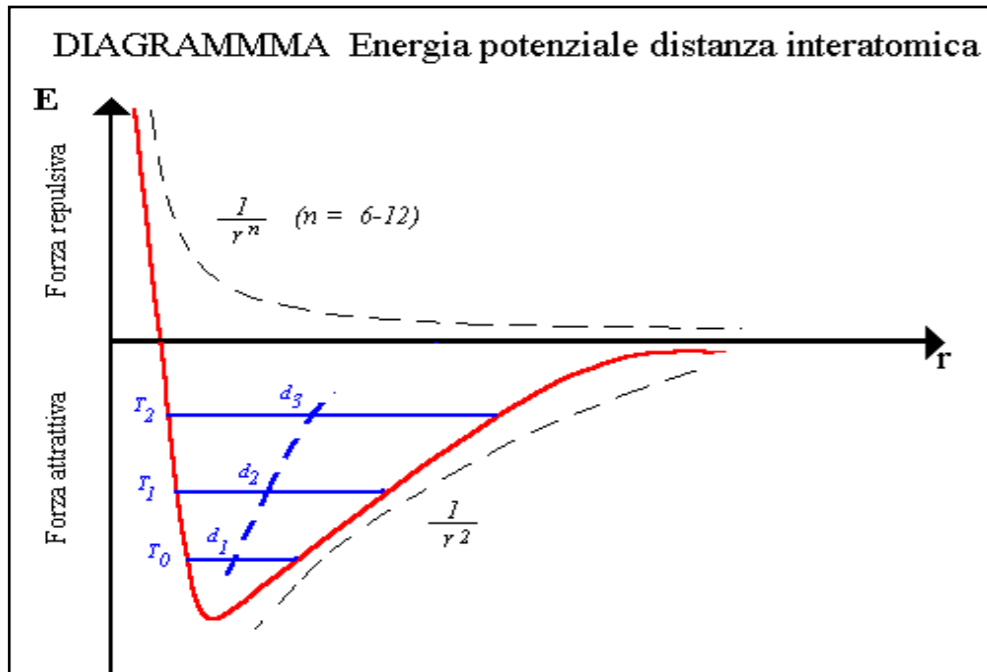
TABLE 13. Factors used in determining viscosities of soda-lime silicate glasses based on the composition (see also Table 14).

Author	Lakatos et al. [523]			Braginskii [9]			Šafek et al. [816]		
Calculate using Eq.	(46), (47)			(48), (49)			(51) to (53)		
p_i in	Mole per l. Mole SiO_2			Wt %			Wt %		
Temperature in	°C			°C			K		
Region of application (log η)	2...13			3...13			2...14		
System	a_i	b_i	t_i	τ_0	τ_1	τ_2	τ_3	a_i	b_i
Na_2O	-1.4788	-6,039.7	-25.07	-44.86	+9.902	-0.9306	+0.03054	+0.10541	-0.04061
K_2O	+0.8350	-1,439.6	-321.0	—	—	—	—	+0.02352	-0.00794
MgO	+5.4936	+6,285.3	-384.0	-22.75	+6.796	-0.5705	+0.01365	+0.10862	-0.03618
CaO	+1.6030	-3,919.3	+544.3	-38.32	+9.601	-0.7421	+0.01921	+0.12281	-0.04162
Al_2O_3	-1.5183	+2,253.4	+294.4	+8.58	-0.754	+0.0114	+0.00138	-0.01659	+0.00690
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	+0.00136	-0.00082

Diagramma di fragilità

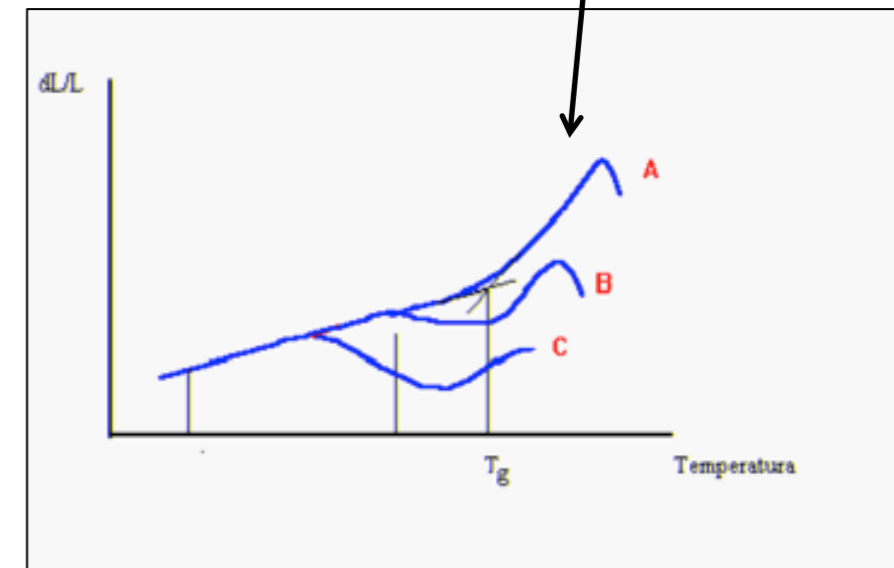
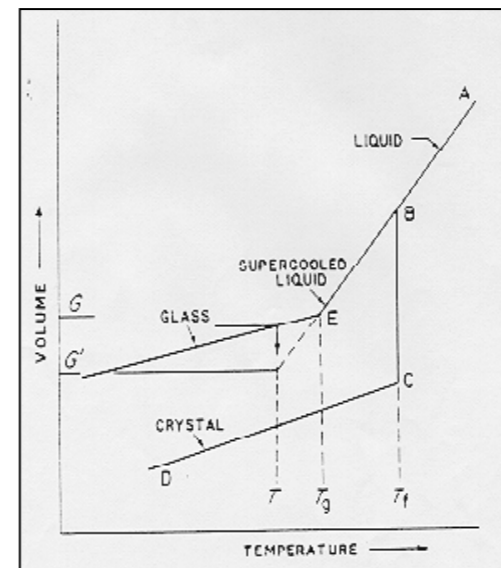
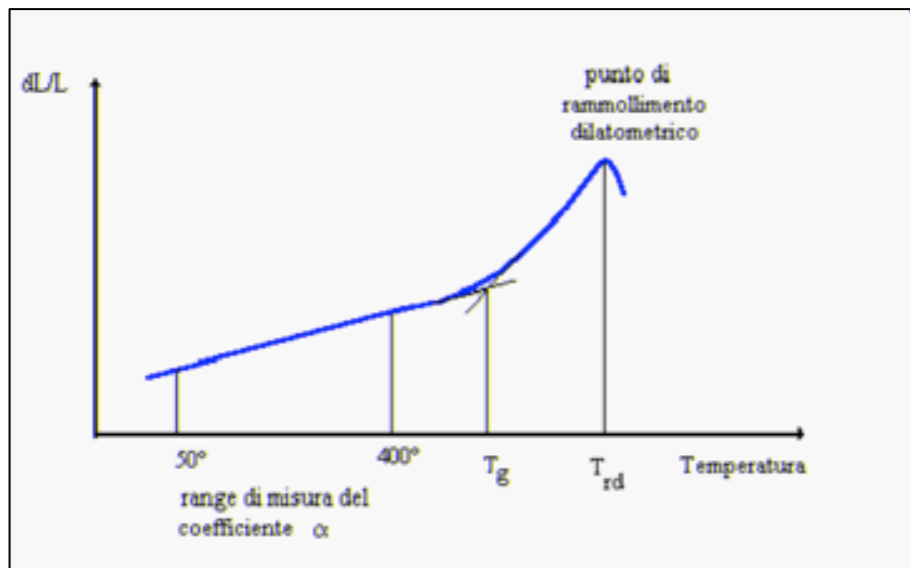
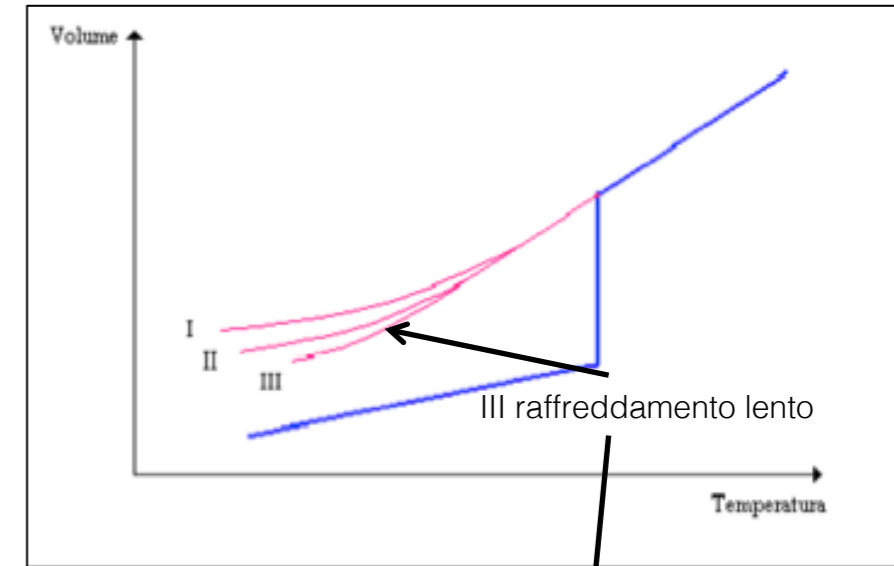


Dilatazione dei materiali vetrosi



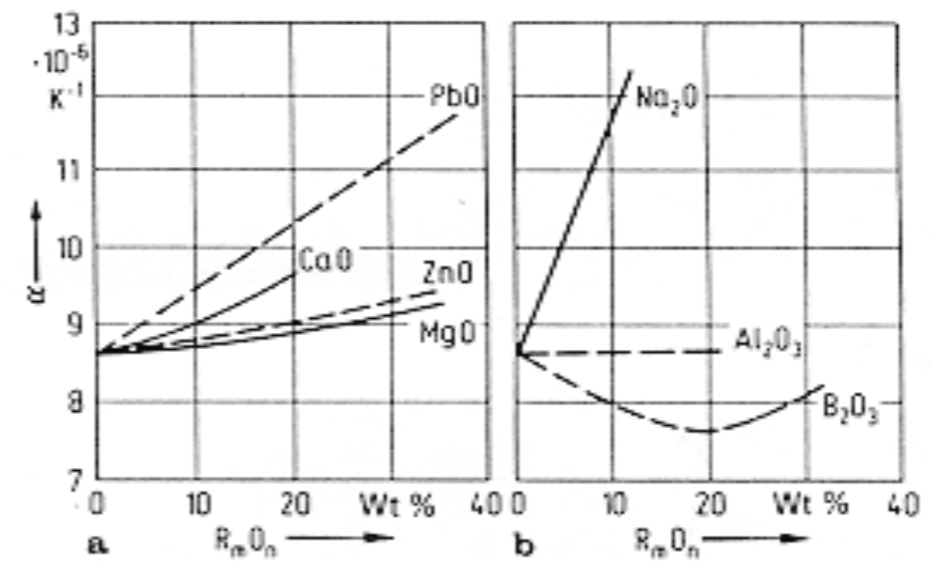
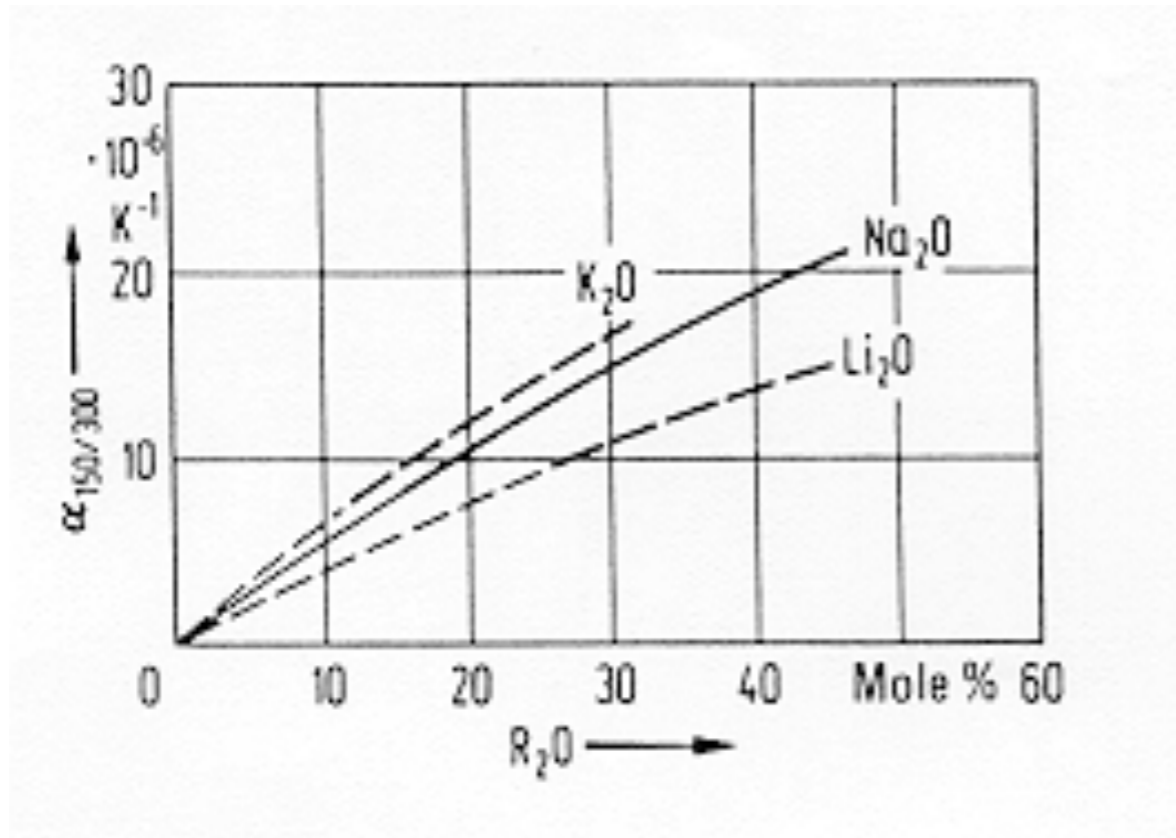
$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0} \cdot \frac{1}{\Delta T}$$



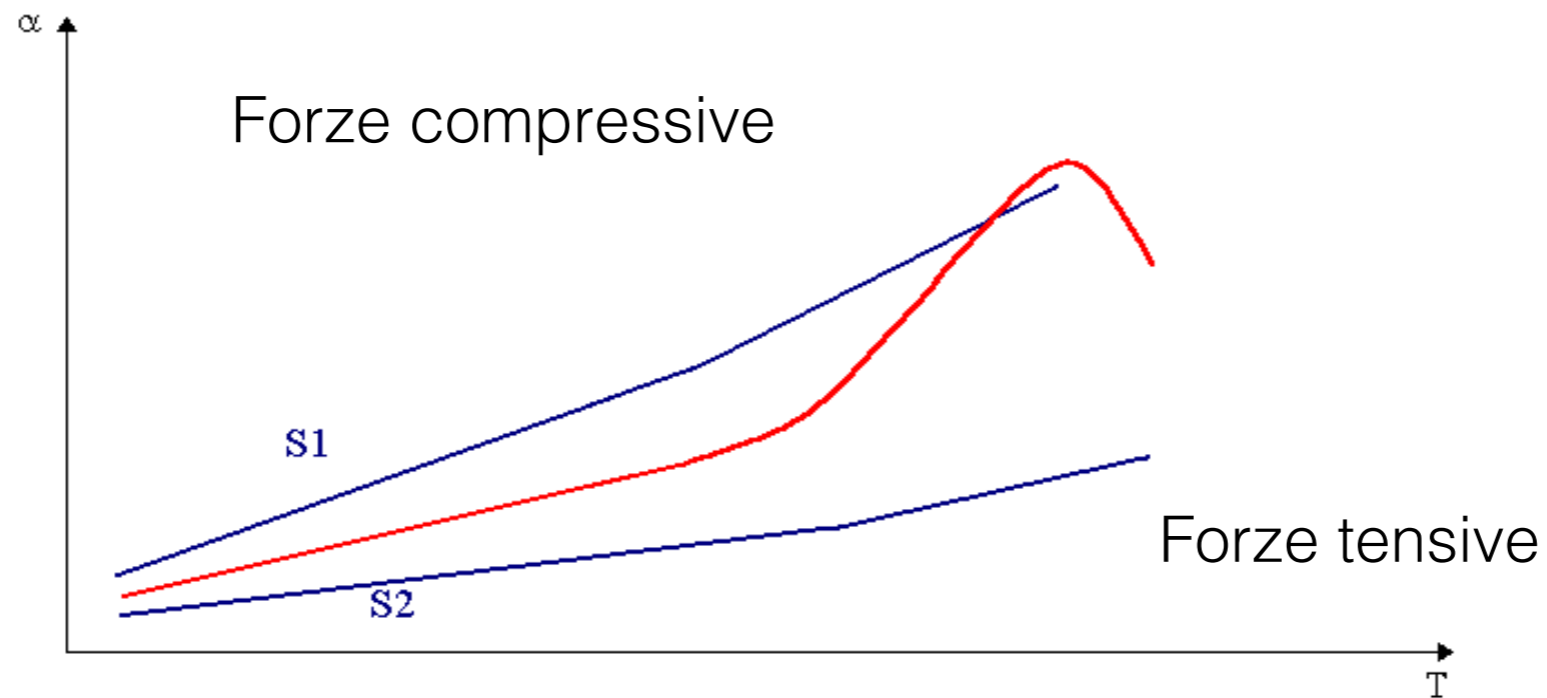
Dilatazione dei materiali vetrosi

Dipendenza dalla composizione



Meccanismo del cavillo e della scaglia

E' un fenomeno particolarmente importante nel processo di smaltatura dei supporti ceramici



Resistenza allo shock termico

la più alta differenza di temperatura che un vetro di uno spessore dato può sopportare tra le due facce opposte senza che vi sia rottura per le sollecitazioni meccaniche instaurate, precisamente per lo sforzo di trazione σ prodotto sul lato freddo della lastra

Modulo di Young

$$\sigma = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{2 \cdot (1 - \mu)}$$

Rapporto di Poisson

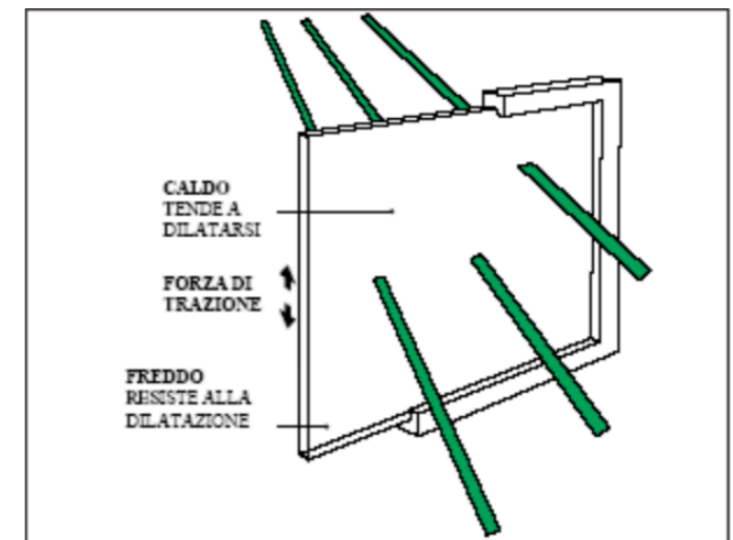


Figura 1. Centro caldo e bordo freddo – creazione dello stress termico

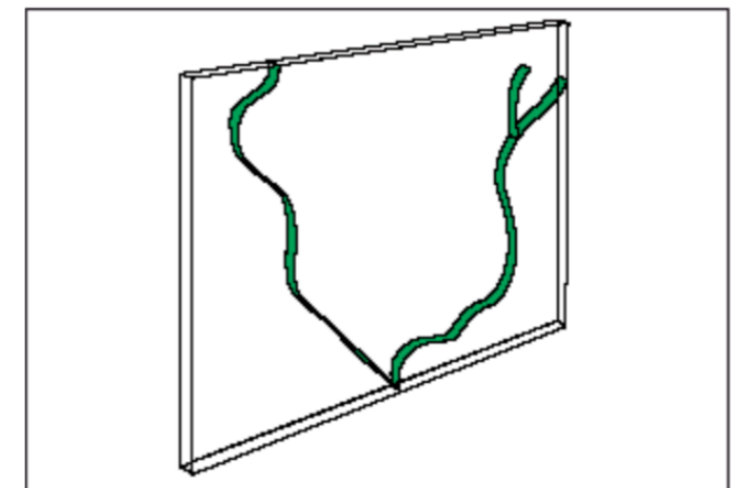
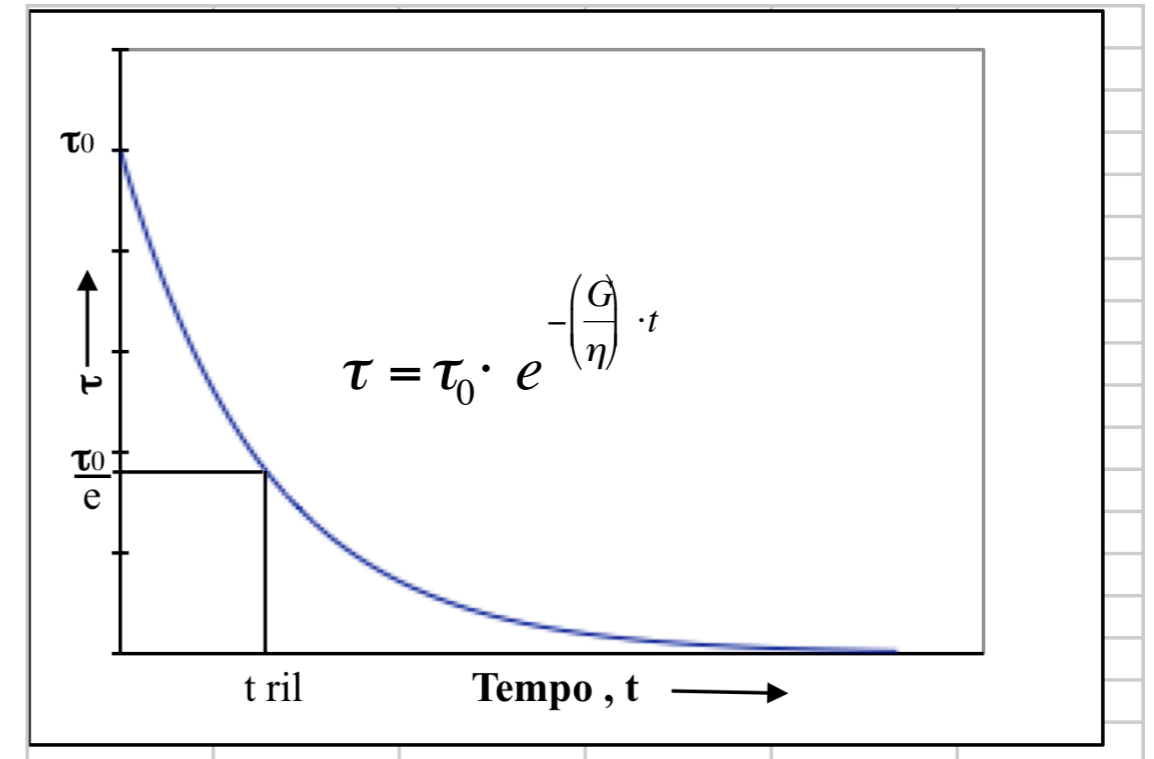
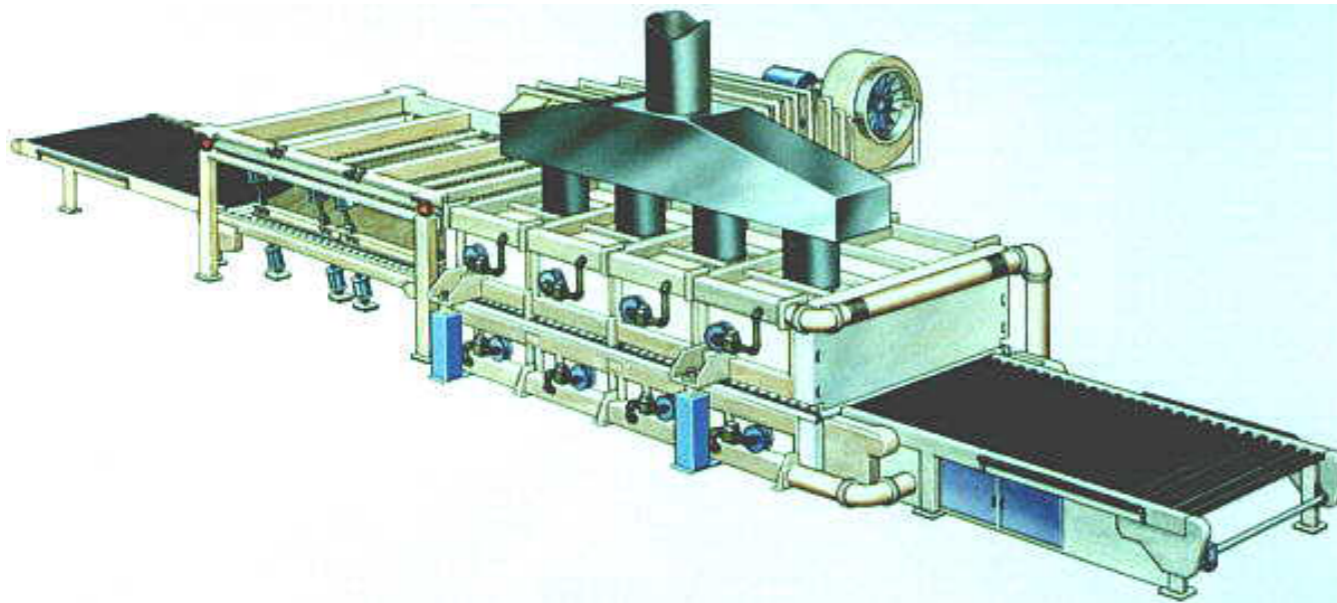


Figura 2. Tipica frattura di origine termica

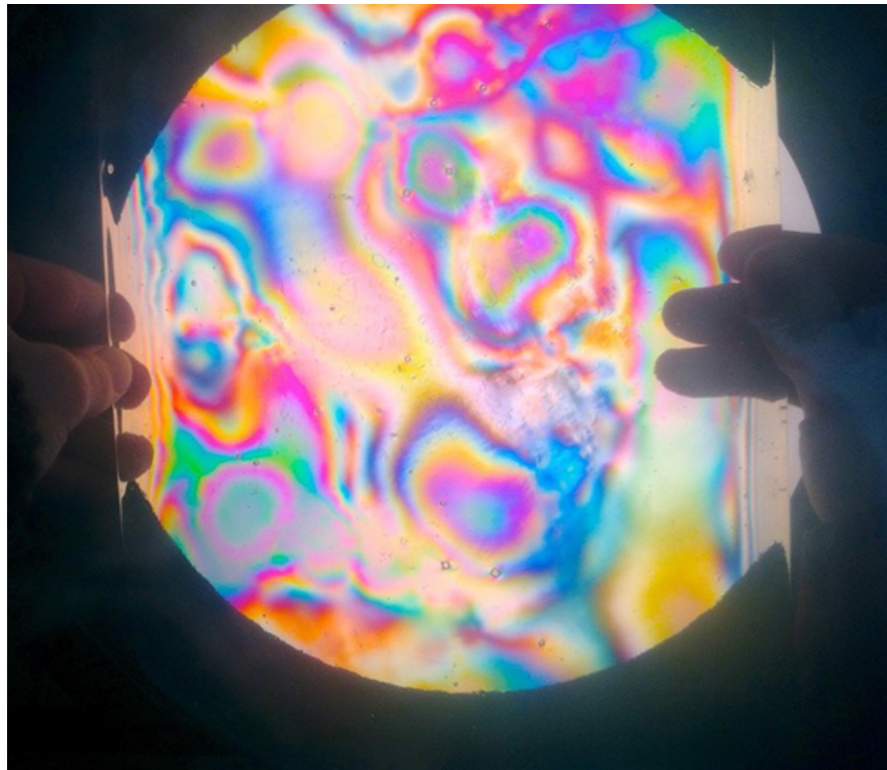
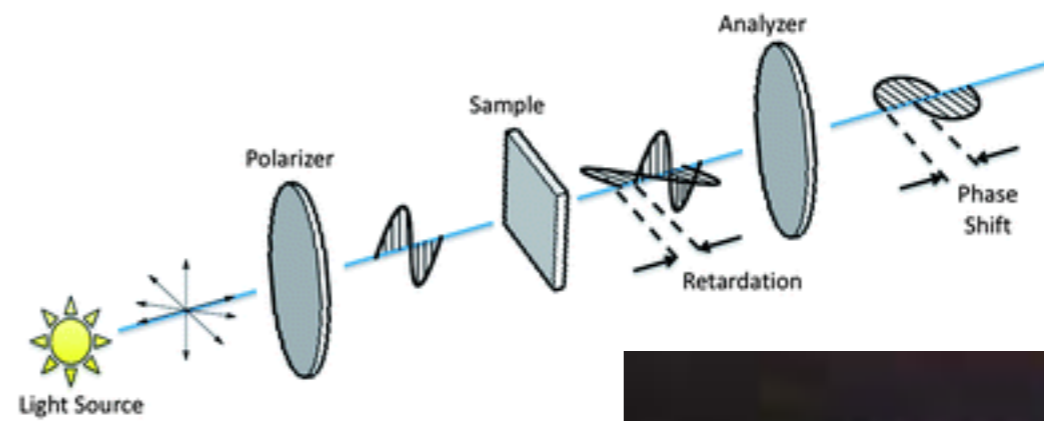
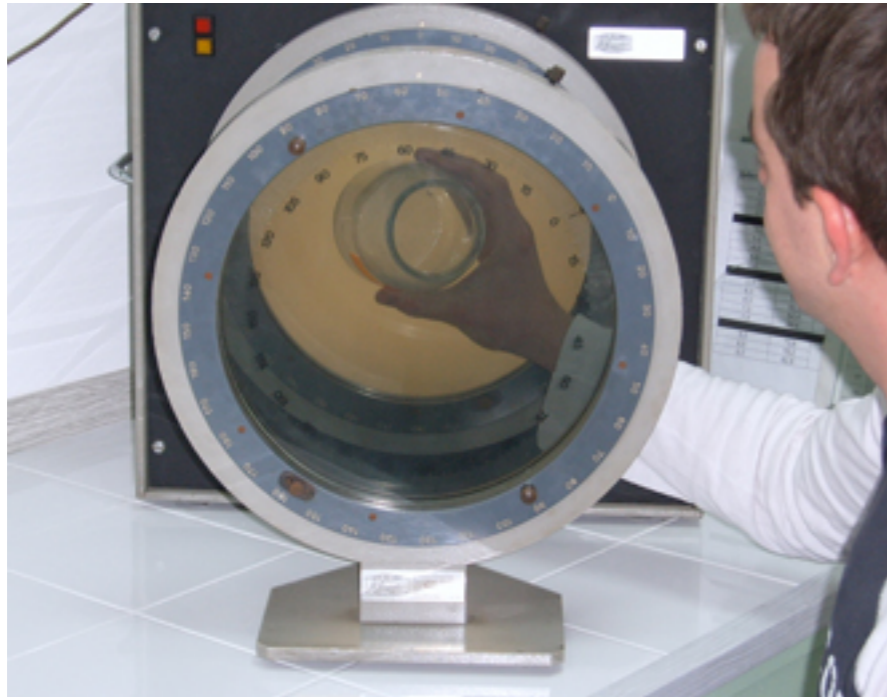
Ricottura o tempera del vetro

La ricottura di un vetro è un trattamento termico che serve alla rimozione delle tensioni interne e ad assicurare l'uniformità delle proprietà fisiche in tutta la massa, esso consiste nel riscaldamento del vetro ad una temperatura T vicina alla temperatura di transizione vetrosa T_g , nel mantenimento alla temperatura stabilita fino al completo rilassamento delle tensioni ed infine in un raffreddamento sufficientemente lento da evitare la comparsa di tensioni permanenti



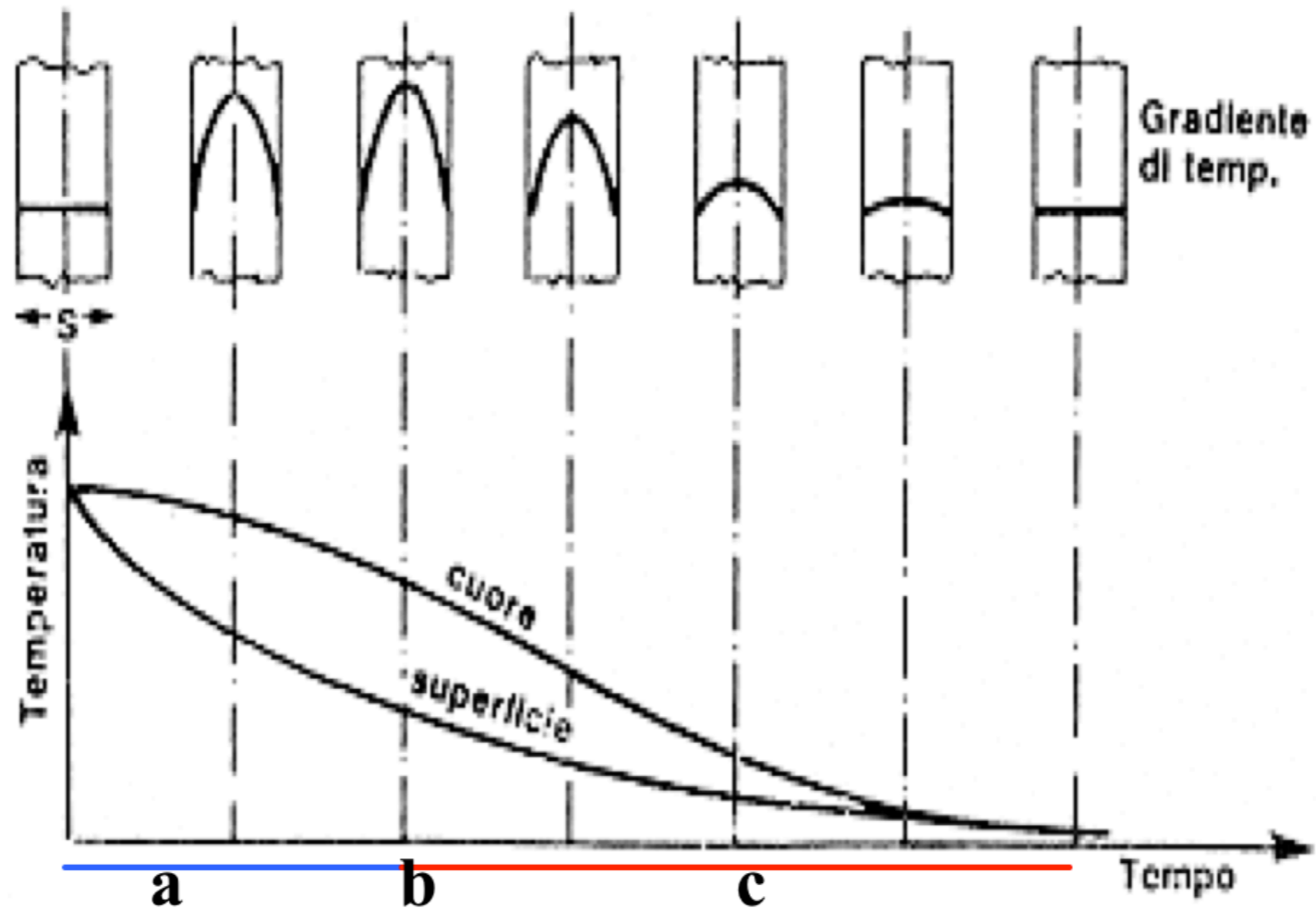
Dopo un tempo $t_{ril} = \eta/G$ le tensioni si riducono ad $1/e$ del valore iniziale. t_{ril} è in funzione delle caratteristiche elastiche del vetro e della sua viscosità

Valutazione delle tensioni in luce polarizzata



Tempra termica

La tempra del vetro consiste nel rapido raffreddamento del materiale rispetto ad una temperatura di partenza superiore alla sua temperatura di transizione vetrosa

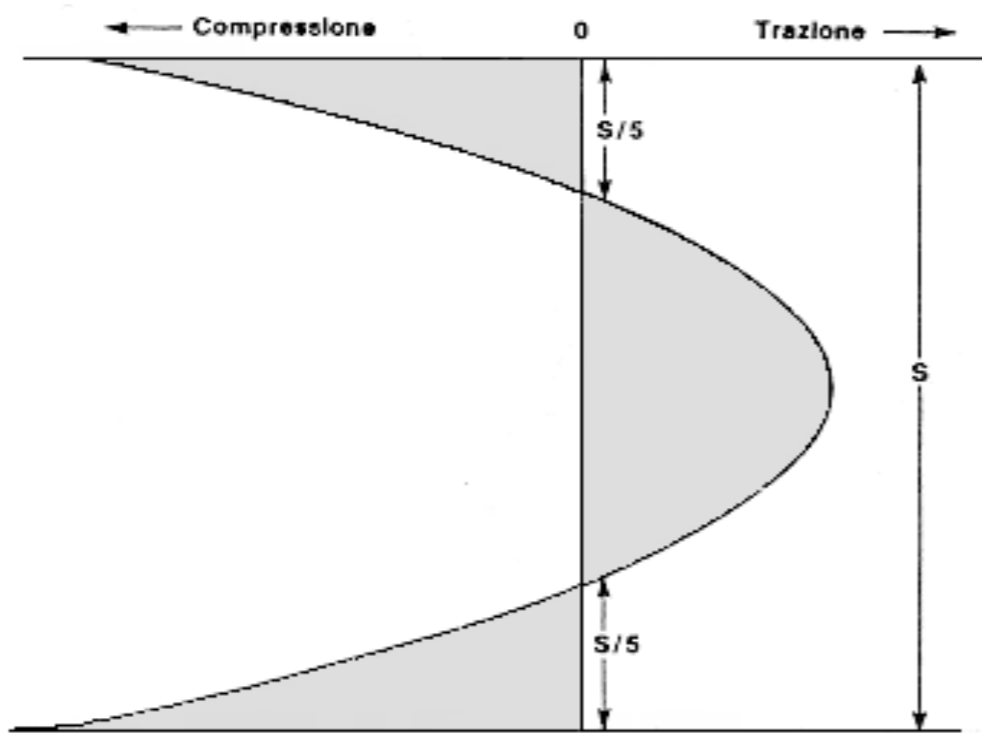


a: il cuore mette in trazione la superficie

b: la superficie quando raggiunge una $T < T_g$ si "congela" e continua a contrarsi mentre il cuore presenta ancora un certo scorrimento viscoso

c: ora il cuore si contrae più rapidamente della superficie, da questo momento il sistema di tensioni della lastra assume la configurazione definitiva

Tempra termica

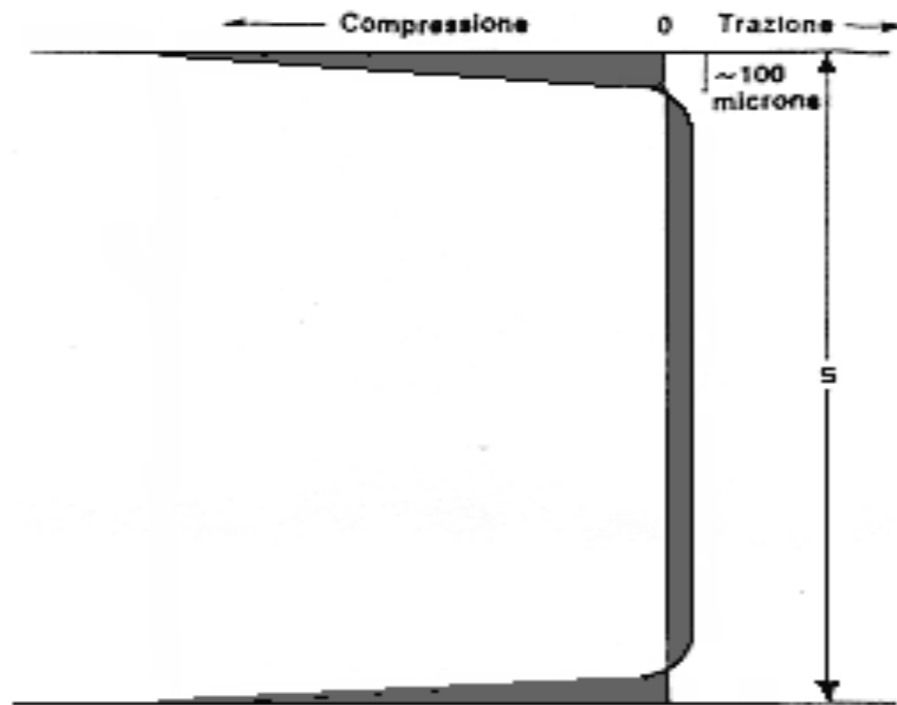


Tensioni in un vetro temprato sottoposto a flessione.

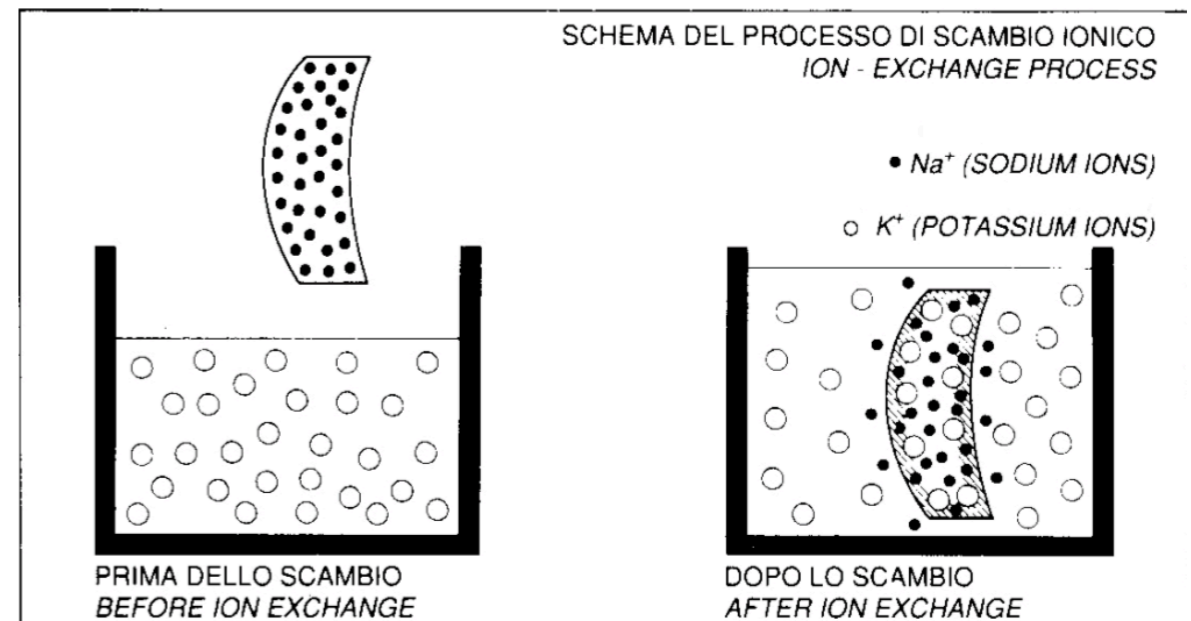
Tempra chimica

E' un processo di scambio ionico che aumenta la resistenza del vetro

- Tipiche condizioni di lavoro: bagno di nitrato di potassio fuso ad una temperatura inferiore di 50°C rispetto allo strain point (ca 500°C), durata del processo 6-10h.
- Lo ione Na^+ si scambia con il più ingombrante ione K inducendo nei primi 10 μm di spessore uno stress compressivo di 450MPa
- La tempra chimica è più efficace ad aumentare la resistenza in lastre sottili rispetto alla tempra termica,
- Lo spessore sottile interessato determina un notevole infragilimento per abrasione
- Si applica alle lenti da vista, ai finestrini degli aerei



Distribuzione delle tensioni in una lastra temprata chimicamente.

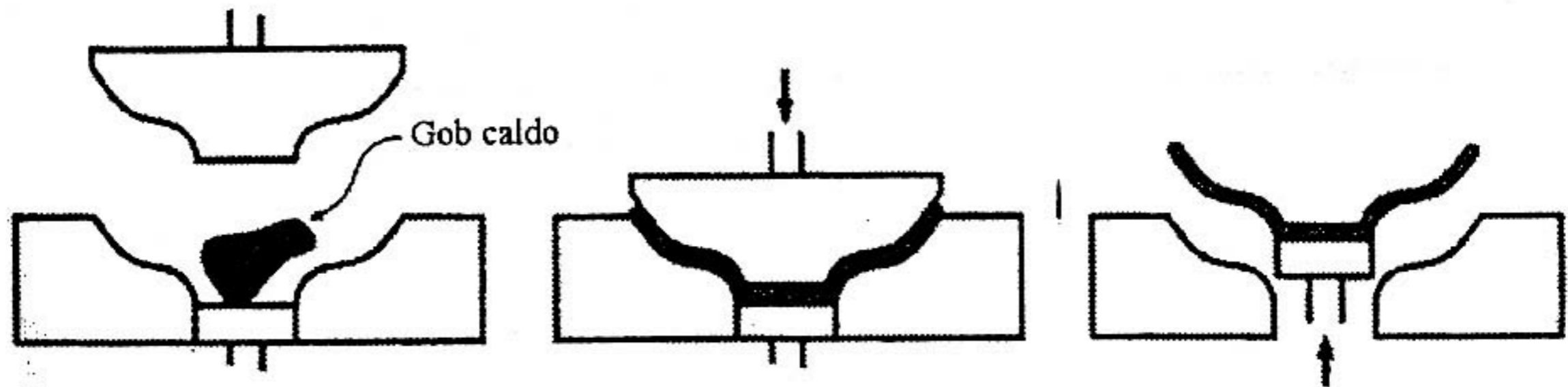




Processi vetrari

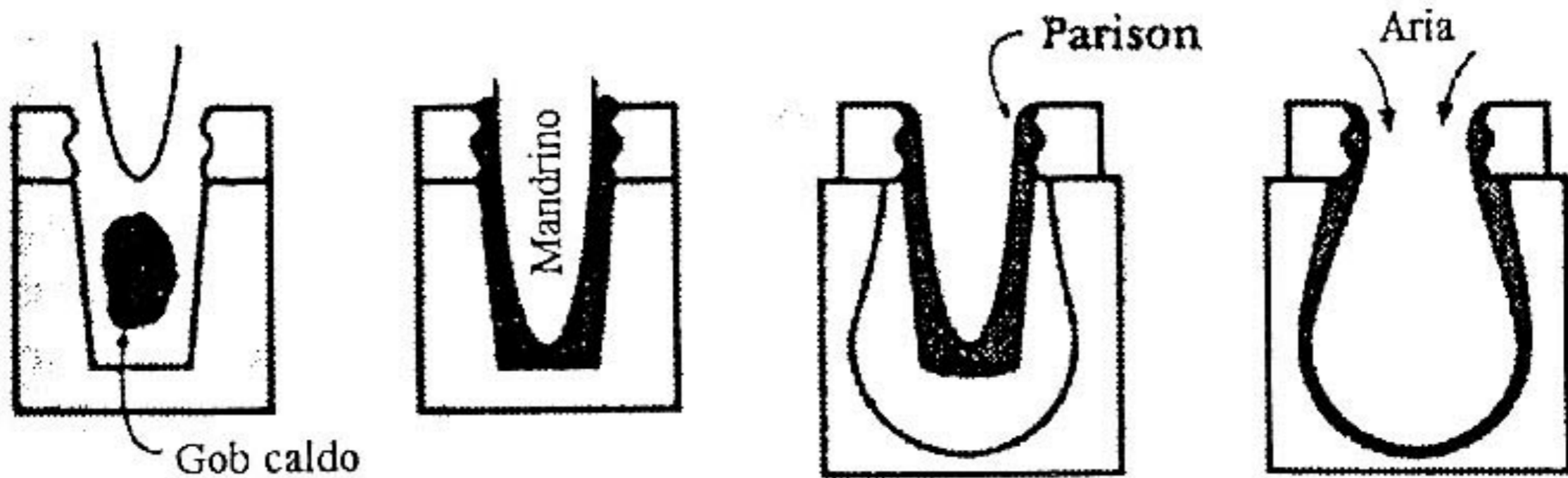
Colaggio su centrifuga

Il fuso viene colato in uno stampo ruotante. Per effetto della forza centrifuga il fuso risale per le pareti dello stampo producendo pareti a spessore uniforme



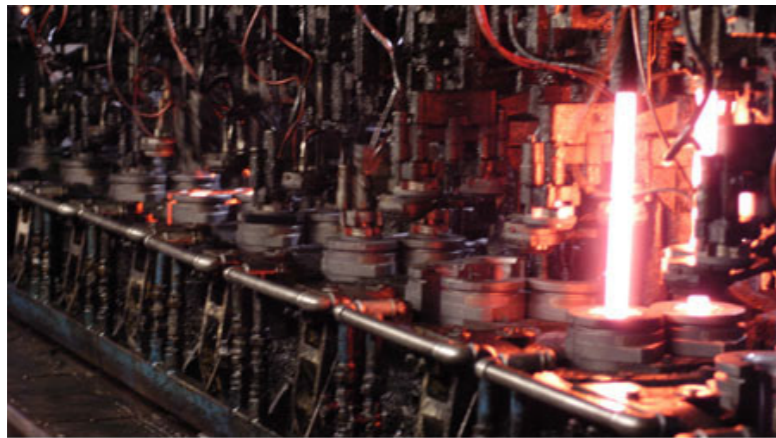
Processi vetrari

pressatura



Viscosità di formatura del fuso 200-400Pa*s, Pressione 0,5-0.8MPa,
Rilascio dallo stampo a 105-108Pa*s

Processo IS



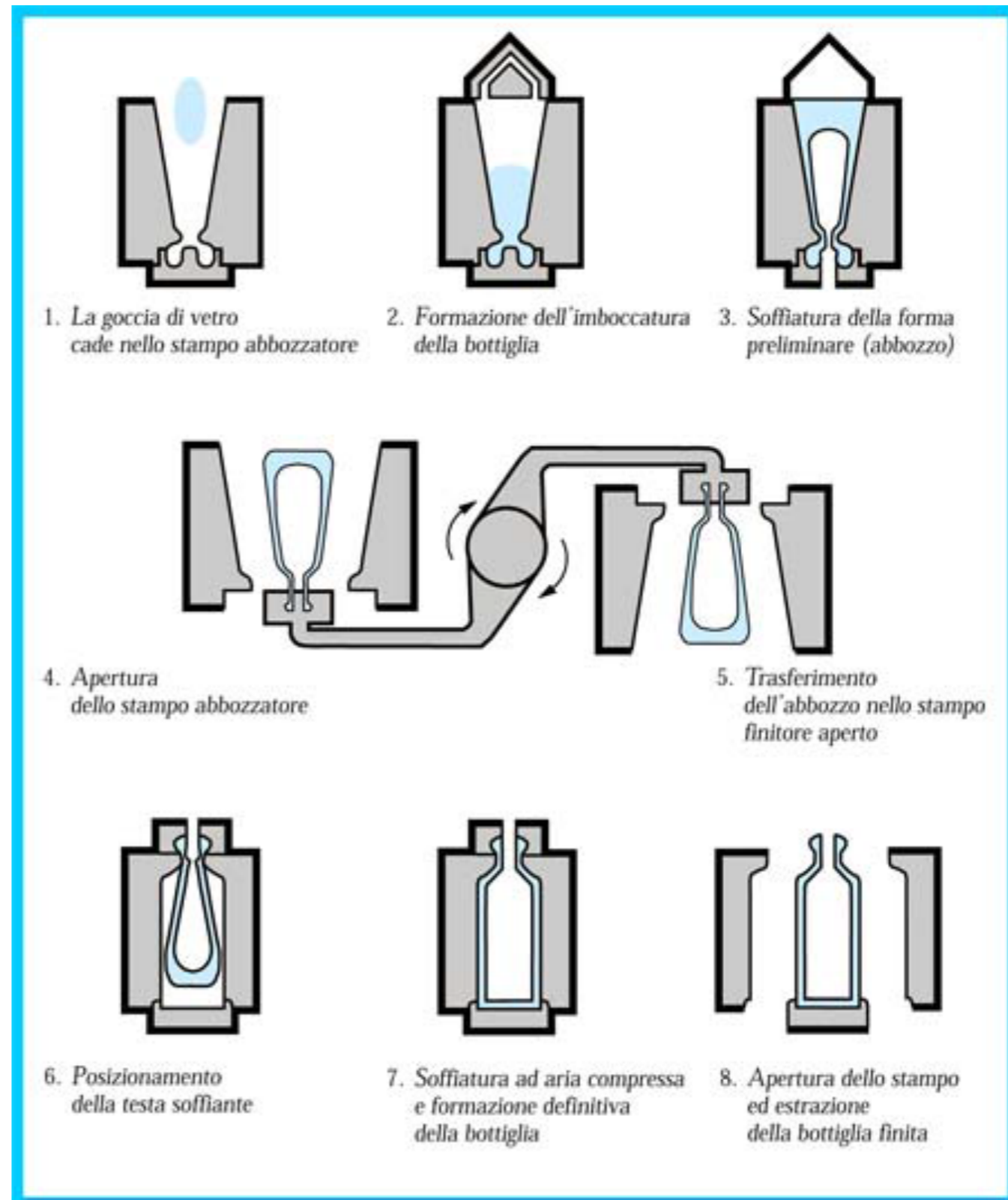
Il vetro incandescente viene fatto colare all'interno di uno stampo abbozzatore.



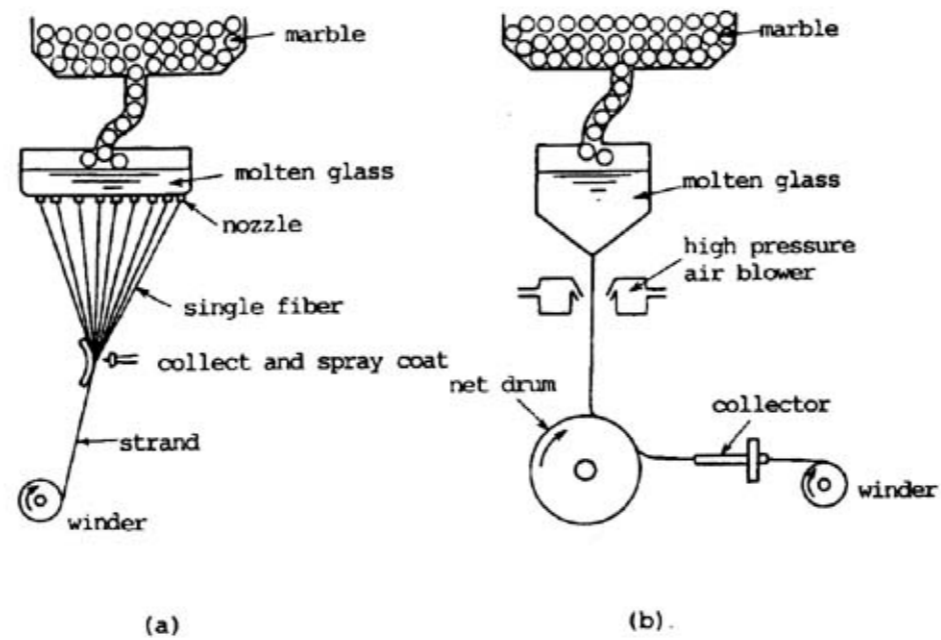
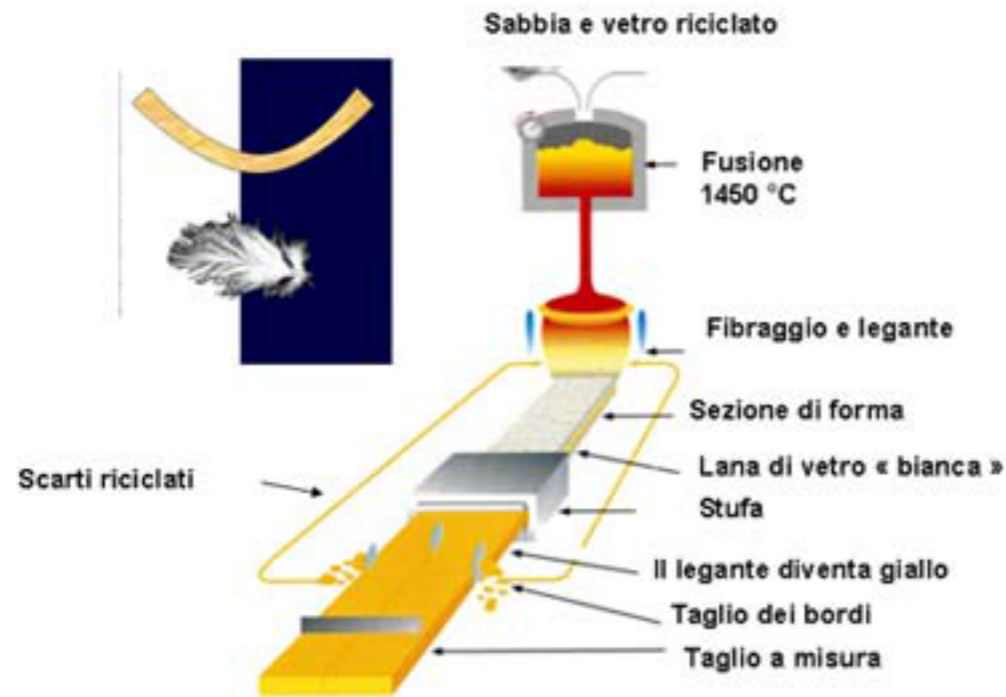
Una volta estratta, la bottiglia viene posizionata su un nastro trasportatore subendo un trattamento superficiale a caldo.



Le bottiglie ancora calde vengono poi fatte entrare in un forno di ricottura. Procedimento che serve per stabilizzare il vetro.

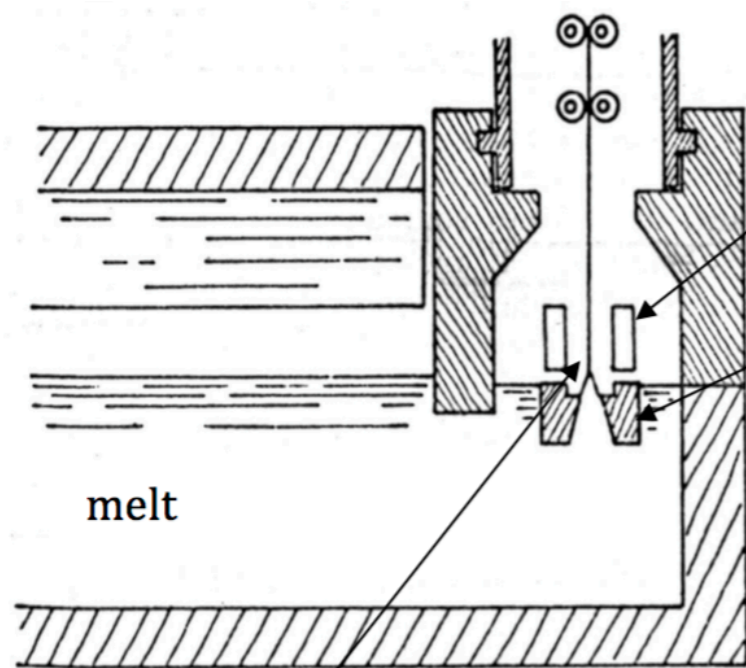


Fibra e filati di vetro



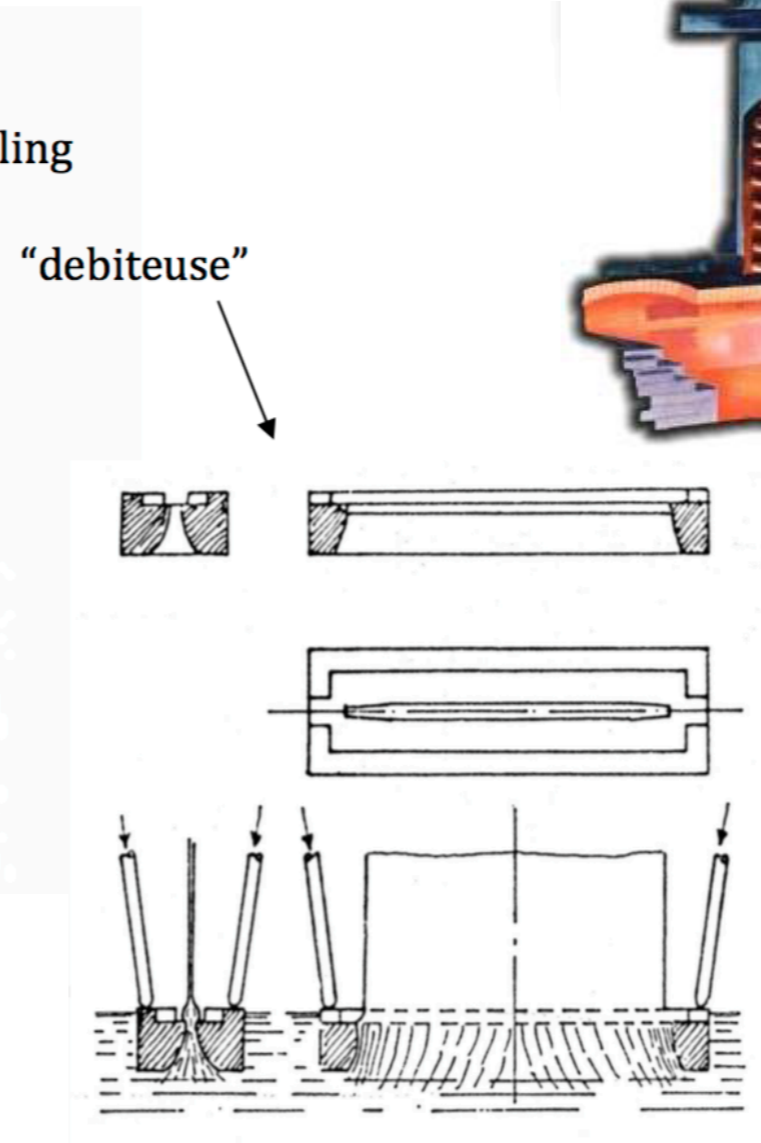
Produzione di fibra di vetro. (a) Fibra in continuo. (b) Metodo per lana di vetro

Vetro piano- il processo Forcault



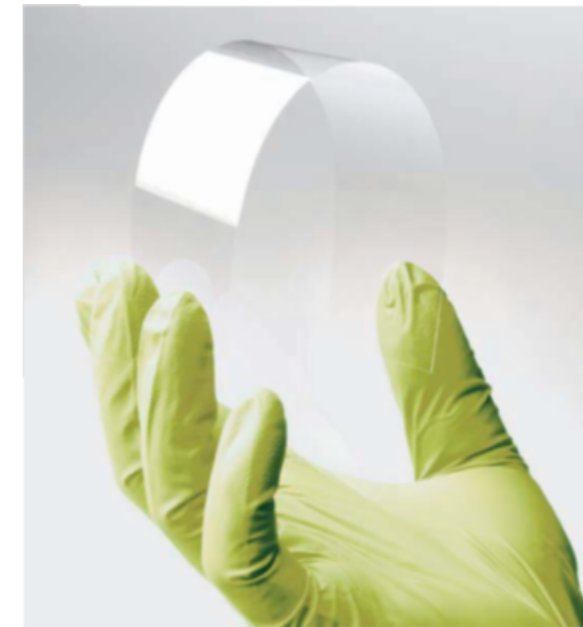
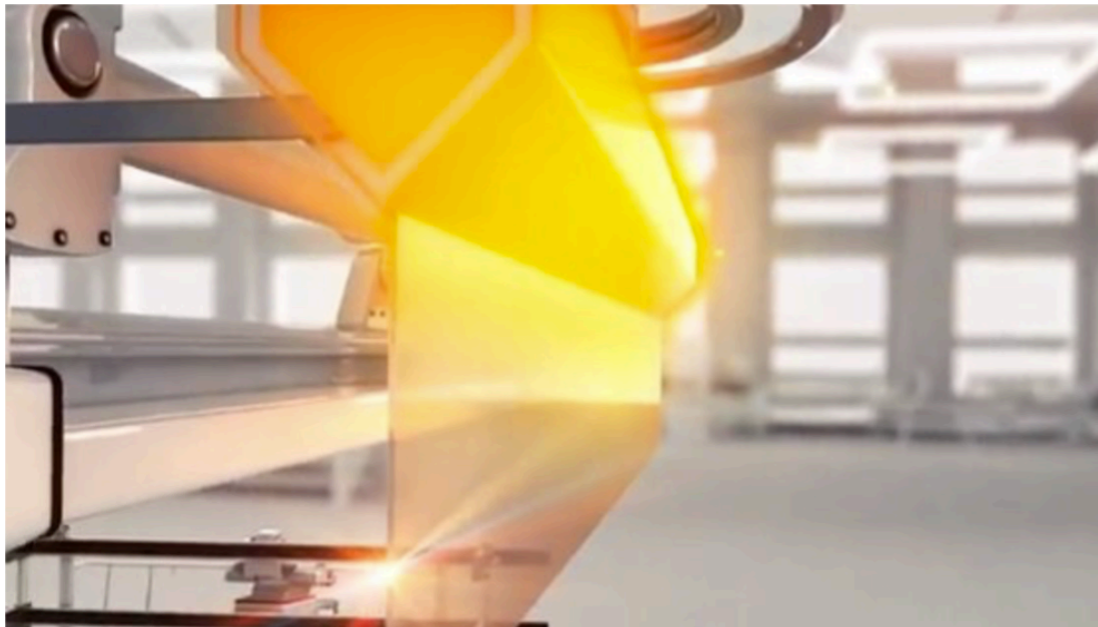
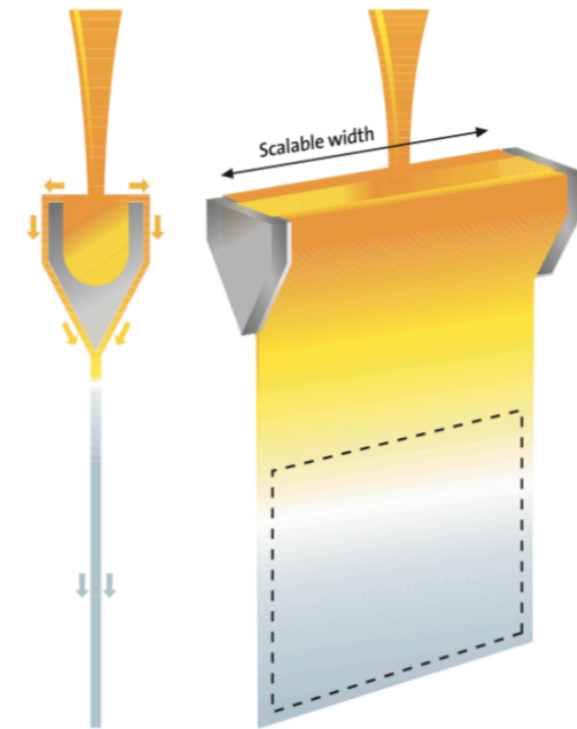
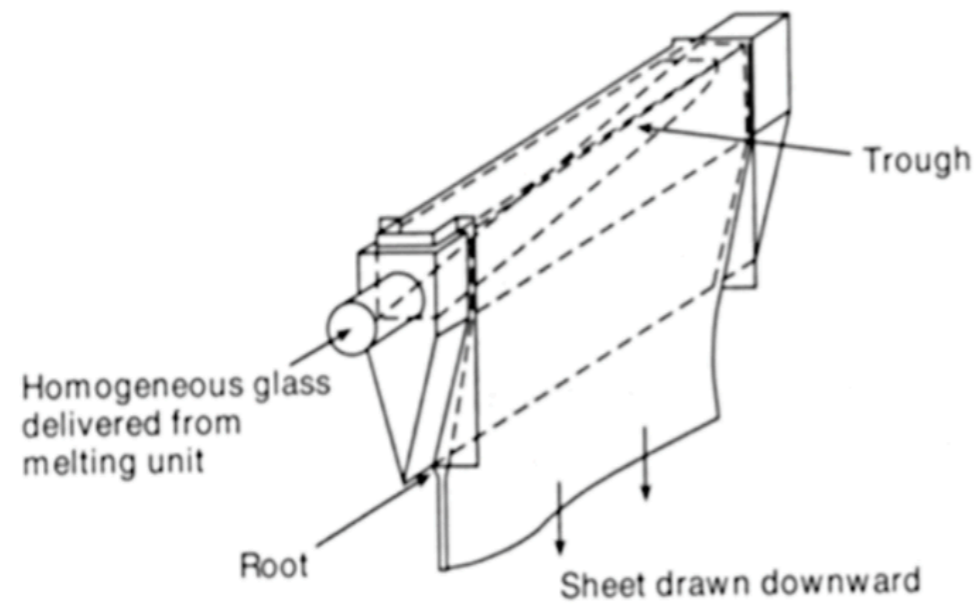
T= 920-980°C

short-long glass - drawing speed

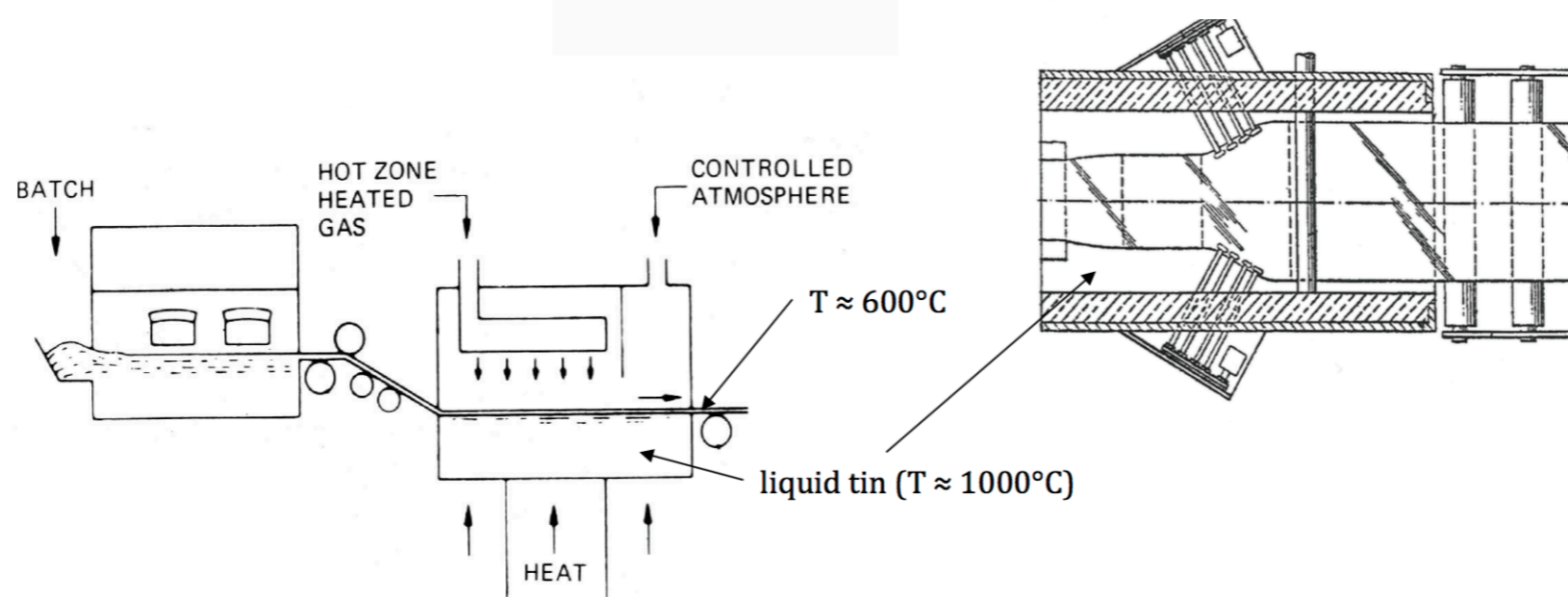
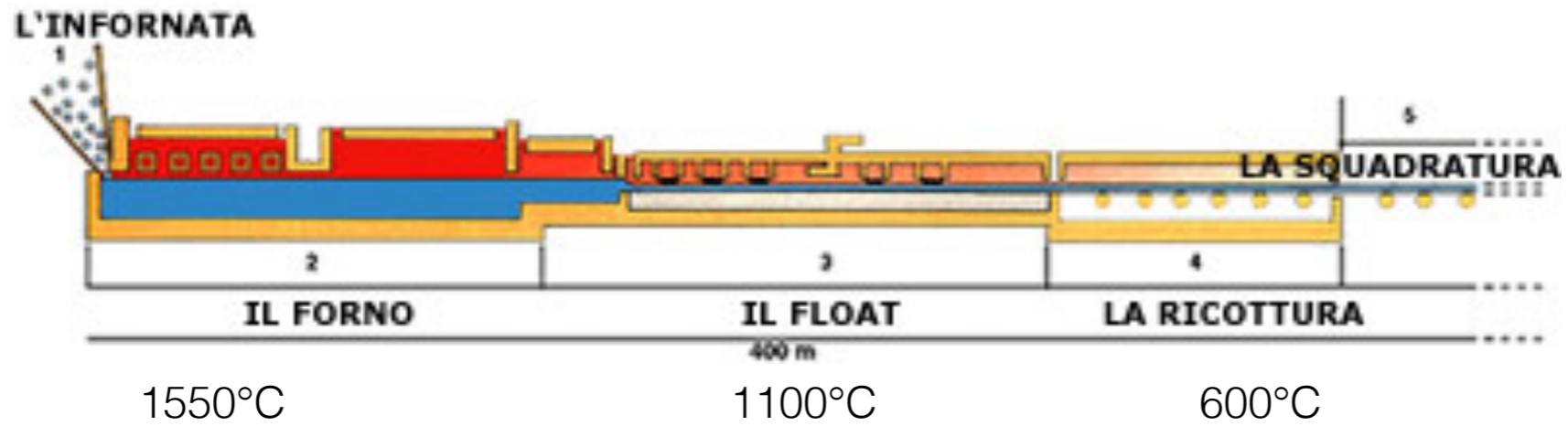


Vetro piano

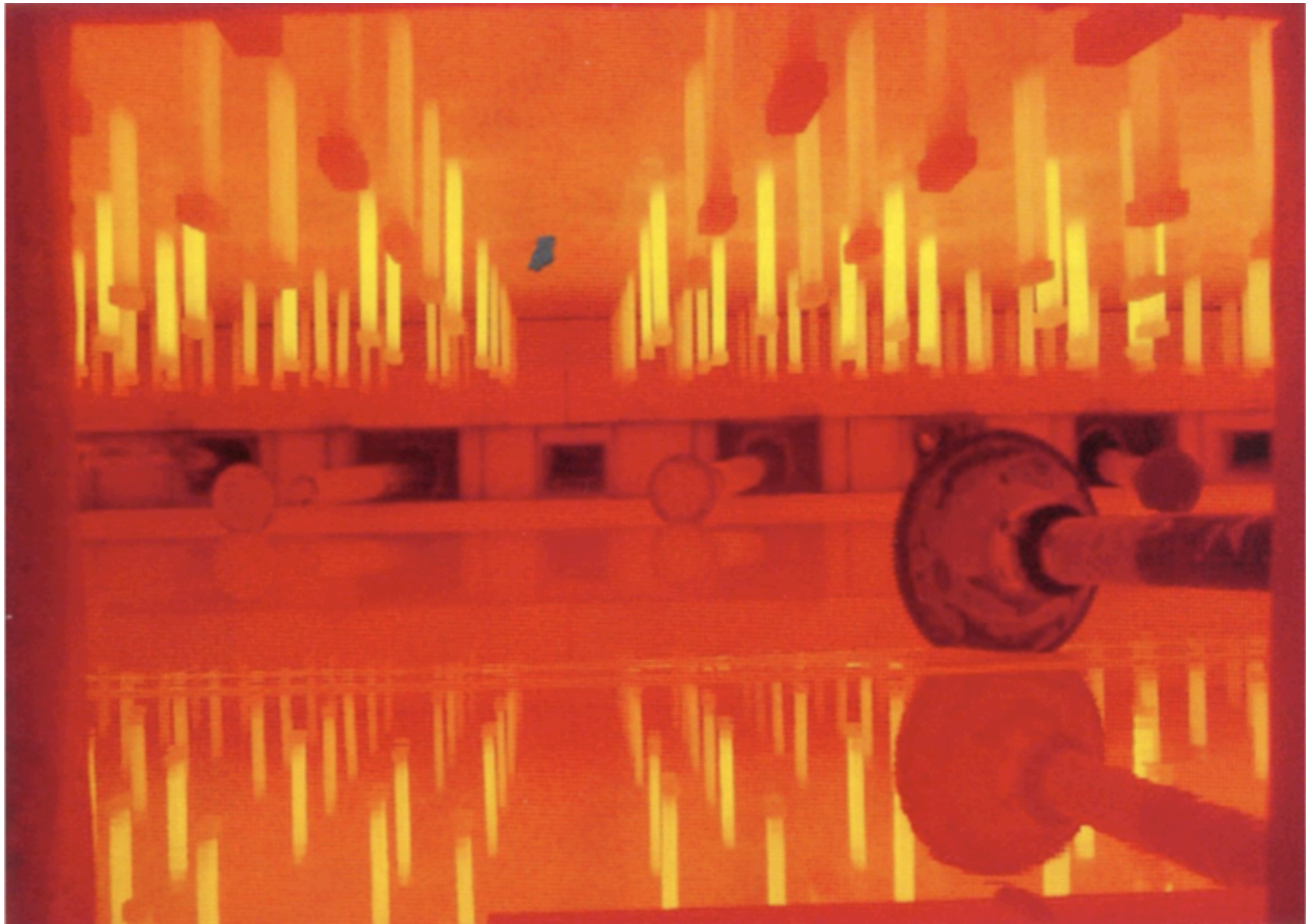
Down-drawing process



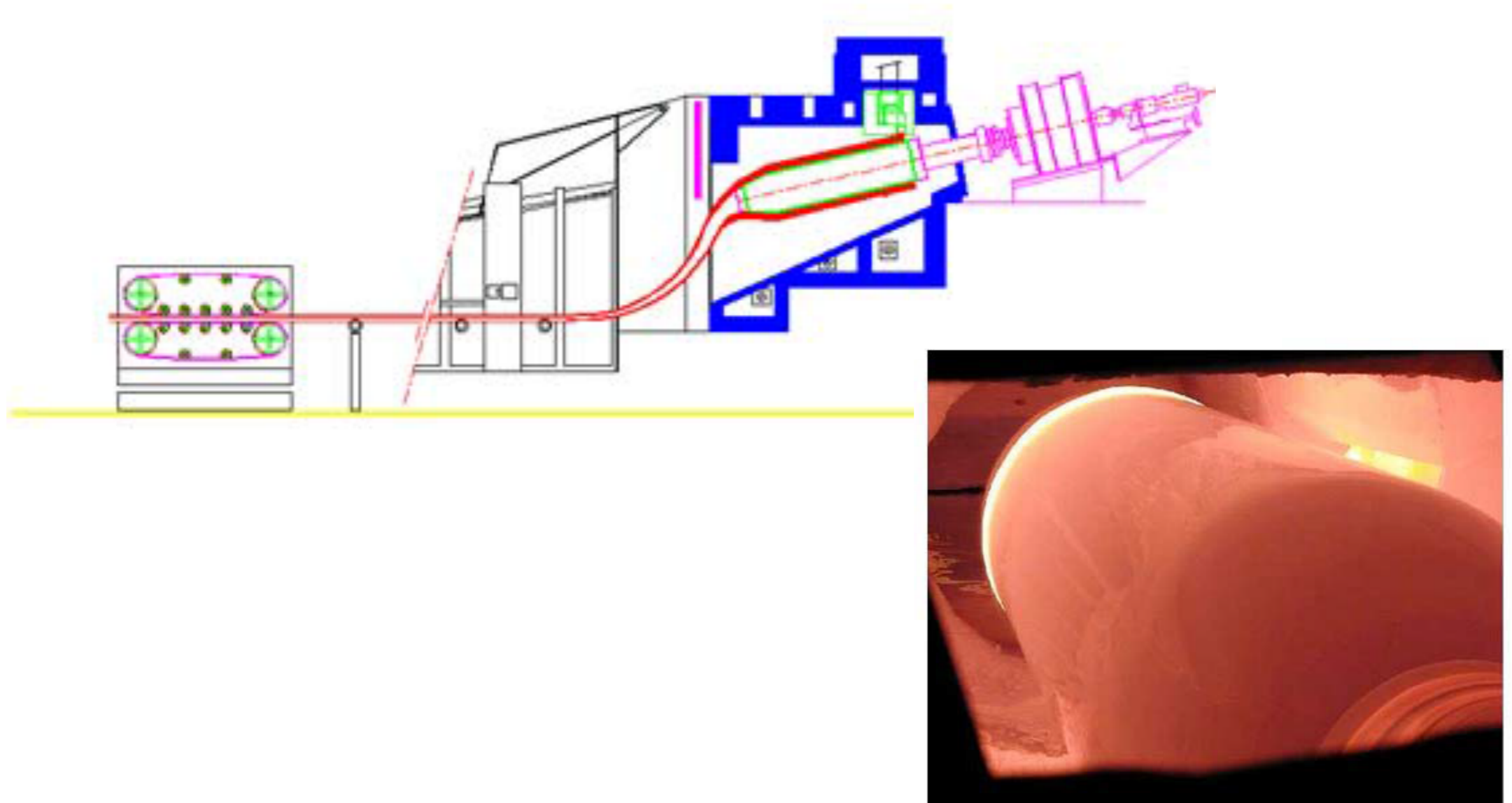
Vetro piano- il processo float



Vetro piano- il processo float



Tubo di vetro



Vetro soffiato

