

Formatura

vetro: liquido → fluido viscoso → solido



$$1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} @ 25^\circ\text{C} = 10^{-2} \text{ P} = 1 \text{ cP}$$

Definizioni convenzionali:

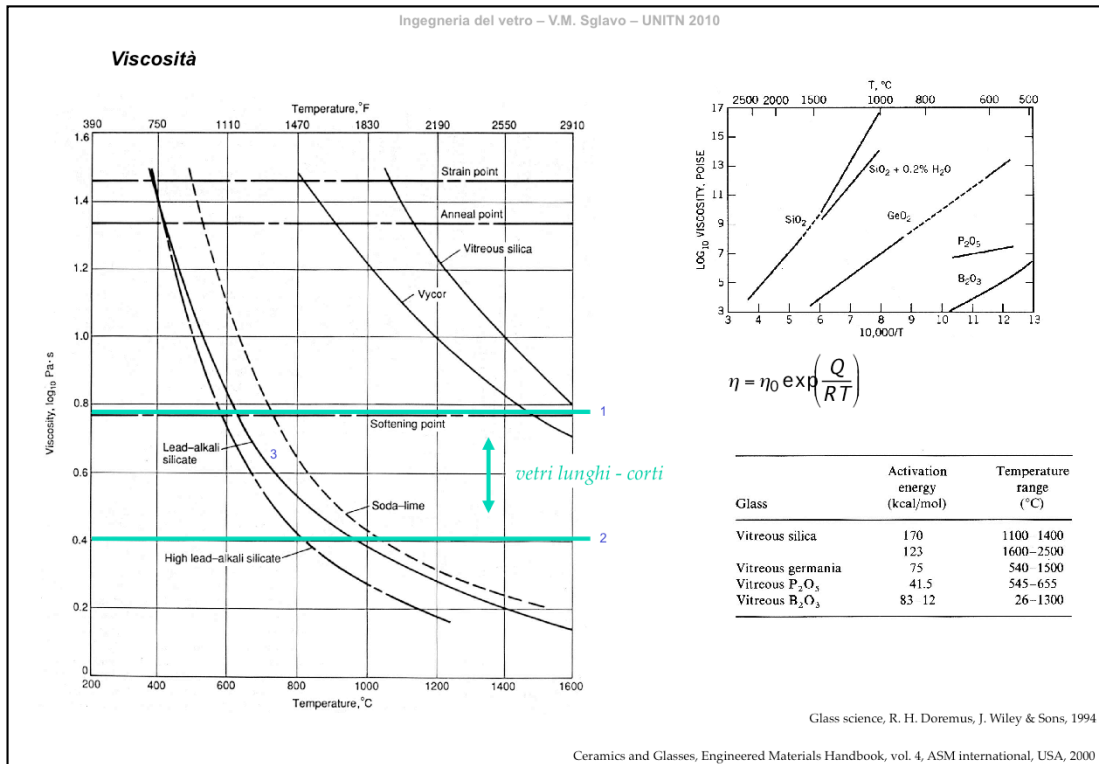
vetri duri - morbidi ↔ ΔT per vetro sodico-calcico

vetri lunghi - corti (ΔT vs. $\Delta \eta$)

L'intervallo di lavorazione del vetro è generalmente definito in base a un intervallo di viscosità. Questo, a sua volta, corrisponde per ciascun vetro a un intervallo di temperatura. L'intervallo di viscosità è importante in quanto solo a certi valori di viscosità il vetro può essere formato e mantenere la geometria impartita.

Confrontando questo ΔT con quello del vetro sodico-calcico (soda-lime) si classificano i vetri in duri o morbidi. Se il ΔT di lavorazione è spostato a temperature più basse il vetro si dice morbido e viceversa.

Inoltre se questo ΔT è più ampio il vetro si dice *lungo*, se è più ristretto il vetro si dice *corto*.



Il vetro Vycor[®] e il vetro di silice sono vetri molto duri; i vetri al piombo sono vetri morbidi; il vetro al piombo è anche un vetro corto.

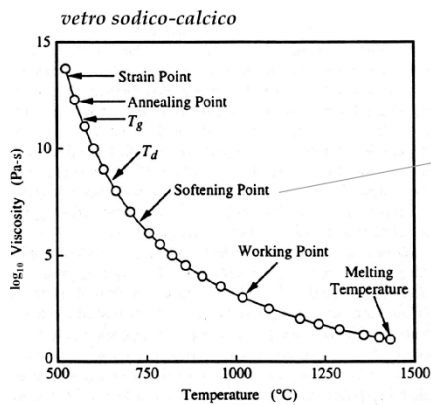
La viscosità segue per ampi tratti una legge di tipo Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp(Q/RT)$$

come mostrato nel diagramma in alto a destra.

Note:

- 1) $\eta = 10^{7.6} \text{ P} = 10^{6.6} \text{ Pa s}$
- 2) $\eta = 10^4 \text{ P} = 10^3 \text{ Pa s}$
- 3) $\Delta T_{\text{sodico-calcico}} \approx 750 - 1050^\circ\text{C}$; $\Delta T_{\text{al piombo}} \approx 580 - 850^\circ\text{C}$ (meno viscoso, più morbido)



Name of reference temperature	Viscosity (Pa s)
Practical melting temperature	$\approx 1-10$
Working point	10^3
Littleton softening point	$10^{6.6}$
Dilatometric softening temperature	10^8-10^9
Glass transformation temperature	$\approx 10^{11.3}$
Annealing point	10^{12} or $10^{12.4}$
Strain point	$10^{13.5}$

- punto di lavorazione (working) $\eta = 10^3$ Pa s; lavorazioni, stampaggio
- punto di rammollimento (softening) $\eta = 10^{6.6}$ Pa s; scorrimento sotto il proprio peso
- punto di ricottura (annealing) $\eta = 10^{12}$ Pa s; sforzi rimossi in alcuni minuti
- punto di tensione (strain) $\eta = 10^{13.5}$ Pa s; sforzi rimossi in alcune ore; raffreddamento senza tensioni

Introduction to glass science and technology, J. E. Shelby, The Royal Society of Chemistry, 1997

Per il vetro sodico-calcico sono definiti alcuni valori di viscosità fondamentali ai quali corrispondono specifiche temperature.

Per la determinazione dei vari “punti” si fa uso di diverse prove visco-elastiche.

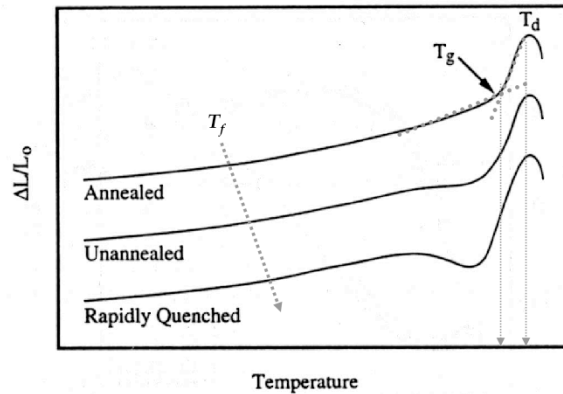
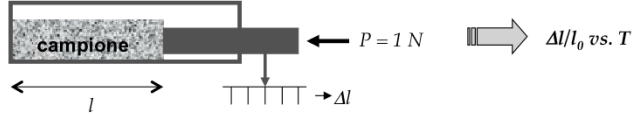
Punto di lavorazione: la viscosità è sufficientemente bassa per poter lavorare il vetro.

Punto di rammollimento (scorrimento sotto il proprio peso): sopra questa temperatura il vetro si deforma facilmente anche a bassi carichi.

Quindi di solito il vetro viene lavorato ad una temperatura intermedia fra questi due valori.

Analisi dilatometrica

Riscaldamento monotono ($dT/dt = \text{costante}$) o isoterma



Introduction to glass science and technology, J. E. Shelby, The Royal Society of Chemistry, 1997

La prova termo-dilatometrica permette di ottenere, oltre al coefficiente di dilatazione termica, dati importanti sul comportamento viscoelastico del vetro quali la temperatura di transizione vetrosa e il punto di rammollimento (softening point) leggermente diverso dal punto di Littleton.

Il riscaldamento è in genere monotono ($1-10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Diverso è il comportamento in riscaldamento tra vetri raffreddati diversamente ovvero con T_f diverse.

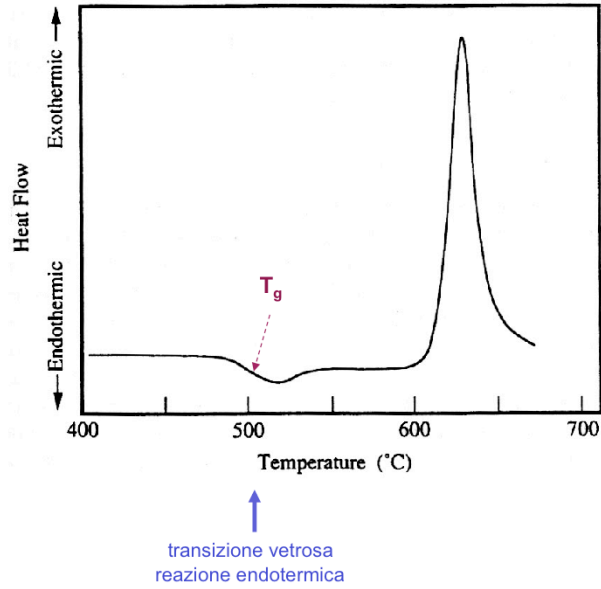
T_d = punto di rammollimento → massimo nella curva dilatometrica

→ temperatura alla quale un vetro sottoposto ad una carico relativamente basso collassa su se stesso

T_g = intersezione fra le due rette liquido-solido (vedi grafico)

Corrisponde all'incirca alla temperatura alla quale la η è $10^{11.3}$ Pa s.

Analisi DSC



La T_g può essere ottenuta in alternativa mediante prove DSC dal flesso del picco endotermico.

Viscosità - composizione

Vetri silicati

- silice: $T_g = 1060-1200^\circ\text{C}^1$
- ossidi alcalini → riduzione di η e maggior fragilità del fuso (ossigeni non pontanti)
- ossidi alcalino-terrosi ↔ ossidi alcalini → aumento di η
- PbO → riduzione di η
- B_2O_3 → riduzione di η

Altri effetti

- temperatura fittizia: T_f maggiore → η inferiore
- separazione di fase e cristallizzazione

Vediamo come la η è influenzata dalla composizione

Consideriamo i vetri a base silice:

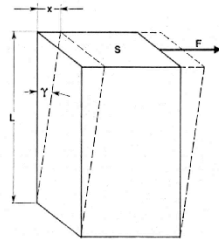
- la silice pura ha una temperatura di lavorazione maggiore di 1600°C ; per abbassarla si aggiungono modificatori di reticolo, cioè ossidi alcalini e ossidi alcalino-terrosi;
- gli ossidi alcalini (Li_2O , Na_2O , K_2O) rendono anche più fragile il fuso;
- gli ossidi alcalino-terrosi (MgO , CaO) riducono meno la viscosità e consentono una minor fragilità del fuso (grazie ai legami a corto raggio più forti);
- anche PbO riduce la viscosità (specie con legami più deboli di SiO_2) pur essendo un formatore analogamente a B_2O_3 .

Importanti, ai fini della viscosità (e quindi della lavorabilità), sono anche la temperatura fittizia e le eventuali seconde fasi presenti nel vetro. Questo significa che al variare del tipo di raffreddamento cambiano sia la T_f che la viscosità.

Ad un aumento della T_f corrisponde una diminuzione della η .

Comportamento visco-elastico

deformazione elastica



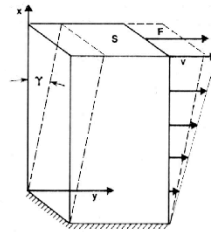
$$\frac{x}{L} = \tan \gamma \approx \gamma$$

$$\tau = G \gamma$$

↑
modulo elastico

vetro a bassa temperatura

deformazione viscosa



$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} \quad \frac{dv}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dx} \right) = \frac{d}{dt} \gamma$$

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

"legge di Newton"

↑
viscosità

vetro ad alta temperatura

Il comportamento del vetro a temperature intermedie è di tipo visco-elastico. Si possono considerare due tipi di deformazioni: elastiche (tipiche del vetro a bassa temperatura) e viscosi (tipiche del vetro ad alta temperatura). Per semplicità vengono qui considerate le deformazioni associate a sforzi di taglio. La deformazione elastica è legata al modulo elastico del materiale mentre nella deformazione viscosa prevalgono il comportamento di liquido viscoso (η) e la variazione della deformazione angolare nel tempo ($d\gamma/dt$).

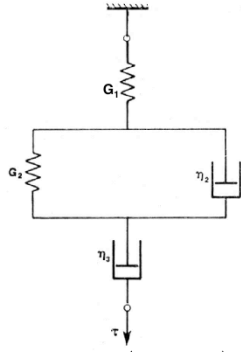
vetro a temperature intermedie...

attrito viscoso tra le molecole

deformazioni osservate:

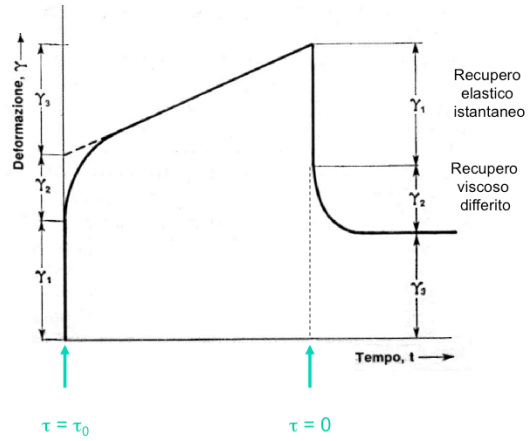
- elastica (reversibile)
- elastica "differita" (reversibile)
- viscosa (irreversibile)

Modello misto (Burger)



$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{G_2 t}{\eta_2}} \right) + \frac{\tau_0}{\eta_3} t$$

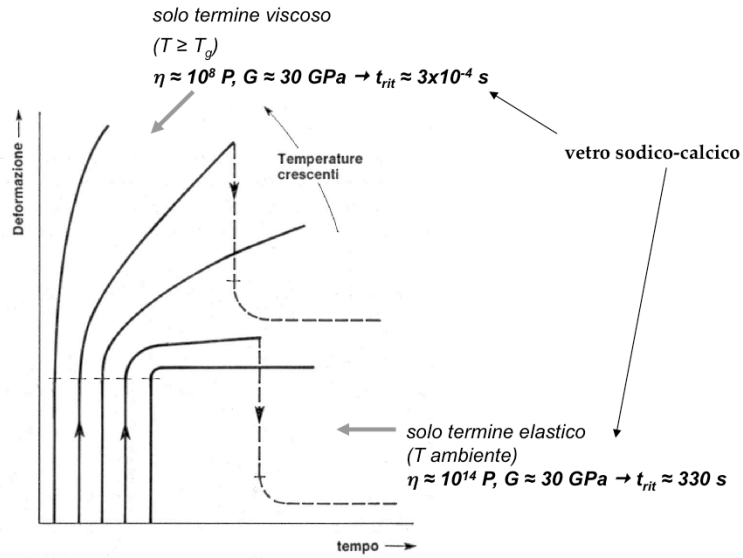
\downarrow \downarrow \downarrow
 γ_1 γ_2 γ_3



Vetri, G. Scarinci, T. Toninato e B. Locardi, Casa Editrice Ambrosiana, 1977

Il modello misto di Burger evidenzia tutte le deformazioni osservate sperimentalmente: γ_1 (elastica, reversibile), γ_2 (elastica differita, reversibile), γ_3 (viscosa, irreversibile).

vetro a temperature intermedie...



Vetri, G. Scarinci, T. Toninato e B. Locardi, Casa Editrice Ambrosiana, 1977

Il comportamento del vetro a temperature intermedie può essere quindi ben rappresentato dal modello di Burger. A seconda della temperatura e, quindi, della viscosità il vetro manifesta un diverso comportamento (da elastico a viscoso), corrispondente a diversi tempi di ritardo, corrispondenti al tempo di organizzazione del reticolo.