



Università degli studi di Trento

Facoltà di Ingegneria
Corso di Laurea in Ingegneria Civile

Le proprietà meccaniche e chimico-fisiche del vetro e le applicazioni nell'ingegneria civile

Relatore
Prof. Ceccato Riccardo

Laureando
Shahzad Summer

Anno Accademico 2008/2009

Dubium, sapientiae initium

Indice

1. Introduzione.....	8
2. Storia del vetro.....	10
3. Cos'è il vetro?.....	16
3.1 Definizione.....	16
3.2 Composizione.....	16
3.3 Elementi strutturali dei silicati.....	16
3.4 Caratteristiche strutturali del vetro.....	19
3.5 Materie prime e influenza degli ossidi sulle proprietà chimico – fisiche.....	22
3.6 Vetrificanti.....	23
3.6.1. Silice.....	23
3.6.2. Anidride borica.....	23
3.7. Stabilizzanti.....	24
3.7.1. Ossido di calcio.....	24
3.7.2. Ossido di magnesio.....	24
3.7.3. Ossido di bario.....	25
3.7.4. Ossido di zinco.....	25
3.7.5. Allumina.....	26
3.7.6. Ossido di piombo.....	26
3.8. Fondenti.....	27
3.8.1. Ossido di sodio.....	27
3.8.2. Ossido di potassio.....	27
3.8.3. Ossido di litio.....	28
4. Proprietà dei vetri.....	29
4.1. Proprietà fisiche.....	29
4.1.1. Viscosità.....	29
4.1.1.1. Dipendenza della viscosità dalla temperatura.....	30
4.1.1.2. Implicazioni tecnologiche del diagramma della viscosità.....	32

4.1.2. Densità.....	32
4.2. Proprietà meccaniche.....	33
4.2.1. Unità di misura.....	33
4.2.2. Massa volumica.....	33
4.2.3. Elasticità dei solidi.....	33
4.2.4. Comportamento viscoelastico del vetro.....	34
4.2.5. Frattura del vetro.....	44
4.2.5.1. Resistenza alla frattura.....	46
4.2.5.2. Resistenza teorica di Griffith.....	46
4.2.5.3. Resistenza di Orowan.....	46
4.2.6. Fatica e Durabilità.....	49
4.3. Proprietà termiche.....	50
4.3.1. Calore.....	50
4.3.2. Riflessione energetica.....	50
4.3.3. Trasmissione energetica.....	50
4.3.4. Emissività.....	50
4.3.5. Fattore solare.....	50
4.3.6. Coefficiente di shading.....	51
4.3.7. Assorbimento energetico.....	51
4.3.8. Trasmissione di calore.....	51
4.3.9. Trasmittanza termica.....	52
4.3.10. Limitazioni della temperatura nell'uso dei vetri.....	52
4.3.11. Resistenza allo shock termico.....	53
4.4. Proprietà chimiche.....	53
4.4.1. Attacco all'acido fluoridrico.....	53

4.4.2. Reazione in un mezzo acquoso.....	53
4.4.3. Reazioni in soluzione alcalina.....	54
4.4.4. Resistenza agli acidi.....	55
4.4.5. Resistenza agli alcali.....	55
4.4.6. Resistenza in acqua.....	55
4.4.7. Trasformazioni superficiali dei vetri.....	56
4.5. Proprietà ottiche dei vetri.....	57
4.5.1. Indice di rifrazione.....	59
4.6. Proprietà elettriche dei vetri.....	60
4.6.1. Conducibilità elettrica ed elettronica.....	60
4.7. Principali cause del deterioramento del vetro.....	60
4.7.1. Composizione chimica.....	60
4.7.2. Cause fisiche.....	61
4.7.3. Cause ambientali.....	61
4.7.4. Cause antropiche.....	61
4.8. Vetro e ambiente.....	61
5. Tipi di vetro, tecniche di produzione e lavorazione.....	63
5.1. Tipi di vetro.....	63
5.1.1. Silico sodico calcico.....	63
5.1.2. Vetro piano.....	64
5.1.3. Vetri laminati o stratificati.....	64
5.1.4. Vetri con depositi superficiali.....	65
5.1.5. Vetri sensibili alle radiazioni.....	66
5.1.5.1. Vetri fotosensibili.....	66
5.1.5.2. Vetri fotocromici.....	66

5.1.5.3. Vetri intelligenti.....	66
5.1.6. Vetri protettivi.....	67
5.1.7. Vetri autopulenti.....	67
5.2. Tecniche di produzione.....	67
5.2.1. La tecnica dei dischi.....	67
5.2.2. La tecnica del cilindro.....	68
5.2.3. La tecnica della colatura.....	68
5.2.4. La tecnica di laminazione.....	69
5.2.5. La tecnica della vetro retinato e stampato.....	69
5.2.6. Procedimento float (galleggiante).....	70
5.3. Lavorazioni del vetro.....	71
5.3.1. Seconde lavorazioni.....	71
5.3.1.1. Taglio.....	71
5.3.1.2. Molatura dei bordi.....	72
5.3.1.3. Foratura.....	72
5.3.1.4. Curvatura.....	72
6. Modifiche strutturali.....	73
6.1. Formazione ed eliminazione di tensioni nel vetro: tempra e ricottura.....	73
6.1.1. Tempra.....	73
6.1.1.1. Introduzione alla tempra termica.....	77
6.1.1.2. Tempra termica.....	77
6.1.1.3. Introduzione alla tempra chimica.....	77
6.1.1.4. Tempra chimica.....	77
6.1.2. Ricottura.....	78
6.2. Caratteristiche del vetro temprato.....	81

6.2.1. Resistenza meccanica.....	81
6.2.2. Vantaggi e svantaggi del vetro temprato.....	82
7. Applicazioni nell'ingegneria civile	83
7.1. Applicazioni del vetro temprato.....	87
7.2. Argentatura.....	88
7.3. Vetrate isolanti sigillate.....	89
7.4. Vetri autopulenti per edifici.....	89
7.5. Sicurezza nelle detrazioni.....	90
8. Conclusione.....	94
9. Bibliografia.....	97
10. Ringraziamenti.....	98

1. Introduzione

“Come mai questo vetro non si rompe?” Addossato al vetro della porta di un autobus, è stata questa la domanda, il *dubium* che mi ha portato ad approfondire le proprietà di questo particolare materiale che è il vetro.

Un motivo per studiare ulteriormente il vetro, è stato rimanere stupito a fronte di tutti gli utilizzi che con esso vengono fatti, dai più semplici ai più complessi.

Come vedremo nel seguito della trattazione, le origini del vetro risalgono a tempi veramente remoti e forse, come racconta Plinio il vecchio nella "*Naturalis Historia*", al terzo millennio a.C. quando dei mercanti fenici accesero un fuoco sulle rive di un fiume, usando dei blocchi di soda naturale come sostegno per cucinare: questi, a causa del calore, si fusero mescolandosi alla sabbia della spiaggia, dando così origine al primo materiale vetroso. Tale scoperta poi, si diffuse lungo tutte le coste del Mediterraneo e principalmente in Egitto.

L'aggiunta del colore e il raggiungimento della trasparenza diedero poi un ulteriore impulso allo sviluppo e alla diffusione del vetro, caratterizzato anche da omogeneità strutturale, totale inerzia chimica e biologica, impermeabilità ai liquidi, ai gas, ai vapori e ai microrganismi, inalterabilità nel tempo, sterilizzabilità e perfetta compatibilità ecologica grazie alla possibilità di riciclo per un numero infinito di volte.

Ed è proprio quest'ultima proprietà che permette, oltre al risparmio delle materie prime, un notevole risparmio di energia nella fase di fusione, aspetto quanto mai importante vista la necessità che oggi il mondo intero ha di risparmiare energia per limitare l'inquinamento.

Se ci soffermiamo un attimo a riflettere, scopriamo che l'uso del vetro ha un ruolo veramente importante e irrinunciabile nella nostra era e nella nostra quotidianità, tant'è che lo troviamo in una gamma vastissima di applicazioni sia di uso industriale che domestico, per alcune delle quali risulta insostituibile. Alcuni impieghi sono più "visibili" e familiari in quanto di uso comune e quotidiano, come i vari contenitori per alimenti, bevande, cosmetici, farmaci, le lastre delle finestre, gli oggetti d'arte, mentre altri sono invece destinati a tecnologie molto sofisticate come ad esempio le fibre ottiche, grazie alle quali si sono potute sviluppare altre importanti tecnologie nel mondo della comunicazione e nelle telecomunicazioni, senza dimenticare la chirurgia mini invasiva, la diagnostica per immagini, fino ai vetri speciali che equipaggiano i veicoli spaziali. Insomma, il vetro è sempre più protagonista e negli ultimi tempi ha fatto un forte balzo in avanti anche nel gradimento di designer, architetti e progettisti dell'abitare e, di certo, le nuove tecnologie costruttive e i notevoli passi avanti compiuti dall'industria del vetro per offrire

prodotti più "flessibili" e "facili" da usare, hanno dato una spinta alla creazione di architetture trasparenti che si librano e si integrano nello spazio offrendo una piacevole sensazione di leggerezza.

Nel campo dell'architettura e dell'edilizia, il vetro offre poi altri vantaggi oltre a quello estetico ed artistico: sicuramente contribuisce enormemente ad abbattere i costi energetici dell'edificio, garantendo benessere e comfort.

Alla luce di queste considerazioni generali, sull'uso e sull'applicazione del vetro, saranno esposte le caratteristiche meccaniche e chimico – fisiche principali dei vetri, le linee di produzione, con particolare riferimento a quelle che consentono l'utilizzo del vetro in ambito strutturale.

Verranno poi riportate alcune applicazioni possibili che si stanno sviluppando nei vari istituti di ricerca mondiali, a testimonianza che non si tratta solo di un materiale ormai "vecchio".

La prima parte della ricerca così verterà proprio su questi aspetti più teorici: si partirà dalla definizione del vetro e delle sue componenti, per passare alle proprietà che quel materiale possiede, e giungere così ai tipi di vetro che, in base alle proprietà possedute, possono essere prodotti, attraverso le varie tecniche di lavorazione.

La seconda parte infine, si concentrerà sull'analisi concreta dei tipi di vetro che vengono utilizzati nell'ingegneria civile, con una scorsa anche alle innovazioni più significative che hanno caratterizzato il periodo più recente.

2. Storia del vetro

La storia del vetro trova il suo inizio proprio con il sorgere delle prime civiltà umane. È difficile oggi stabilire con certezza a quale popolo si possa ricondurre la sua scoperta, tanto si ritiene che essa possa addirittura essere avvenuta in modo puramente fortuito e casuale. A mitigare questa incertezza soccorre, seppur con i suoi limiti, un'antica leggenda fenicia, tramandataci da Plinio¹, il quale riconduce l'iniziale scoperta del vetro al popolo fenicio.



Fig. 1

Le prime manifatture, che la storia ci documenta, le ritroviamo in Mesopotamia² e in Egitto³, datate in un periodo che va dalla seconda metà del III millennio a.C. al II millennio a.C., quando questo materiale cominciò ad essere impiegato nella produzione inizialmente di stoviglie, per poi trovare applicazione in altri utensili e monili (detti perle di vetro), sempre di piccole dimensioni.

Questi primi oggetti, dagli antichi definiti “vetrini”, erano semplicemente costituiti da polvere di vetro e, spesso, si presentavano caratterizzati da una superficie non omogenea a

¹ Secondo questa leggenda, alcuni mercanti fenici, tornando dall'Egitto con un grosso carico di carbonato di sodio (“*natrum*” cioè salnitro), si fermarono una sera sulle rive del fiume Belo per riposare. Non avendo a disposizione pietre su cui collocare gli utensili per la preparazione delle vivande, presero alcuni blocchi di salnitro e vi accesero sotto il fuoco che continuò a bruciare per tutta la notte. Al mattino i mercanti videro con stupore che al posto della sabbia del fiume e del carbonato di sodio vi era una nuova materia lucente e trasparente: “... il *natrum* fondendosi per l'ardore del fuoco e mischiandosi con la sabbia della spiaggia, si vide un nuovo liquido trasparente formato da un miscuglio...”.

² In Mesopotamia possiamo evidenziare l'impiego di smalti vitrei per la decorazione di vasellame, tegole, oggetti vari e di altre tecniche di lavorazione della ceramica. I più antichi reperti archeologici sono costituiti da perline, sigilli, intarsi e placche. Le più antiche tecniche di lavorazione, infatti, permettevano soltanto la produzione di oggetti di piccole dimensioni, per lo più destinati ad usi rituali o a scopo ornamentale. I primi recipienti di vetro, provenienti da quest'area, risalgono invece ai secoli XVI e XV a.C., e si tratta prevalentemente di vasi a beccuccio.

³ I reperti rinvenuti in Egitto, risalgono all'epoca faraonica e portano il cartiglio del faraone Thutmose III della XVIII dinastia. In quel periodo gli egiziani condussero alcune vittoriose spedizioni in Mesopotamia, in Siria e in Palestina e probabilmente appresero la composizione e i metodi di fusione proprio da alcuni prigionieri, esperti vetrai. In questo periodo le manifatture Egizie produssero una gran varietà di oggetti come perline, scarabei, amuleti, pomoli per mobili e intarsi, come testimoniato dai ritrovamenti nella tomba di Tutankhamon.

causa della incompleta fusione del materiale utilizzato; tale superficie pur mostrandosi con una gradazione opaca, era quasi sempre colorata. Il procedimento utilizzato durante tutto l'arco del III millennio in Mesopotamia, era quello dell'“invetriatura”, nel quale gli oggetti di uso comune come stoviglie e vasi, venivano ricoperti di vetro e quindi impreziositi e preservati dall'usura⁴. Tali oggetti erano pertanto considerati preziosissimi e destinati soprattutto a contenere prodotti liquidi, o anche in polvere, pregiati come i profumi e gli unguenti.



Fig.2

Attorno al 1° sec. a.C. in Palestina venne sviluppata la tecnica del soffiaggio, la quale ha permesso che oggetti prima rari e costosi divenissero di uso molto più comune.

Tale tecnica fu a sua volta ripresa dai Romani, i quali attraverso questo procedimento per soffiaggio aumentarono enormemente la possibile gamma di manufatti passibili di produzione. Durante l'Impero Romano il vetro conobbe un periodo di grande diffusione che culminò con una produzione di raffinatissima qualità, come il cosiddetto Vaso di Licurgo (Fig. 3). Ancora, essi introdussero l'utilizzo di questo materiale nell'architettura, come dimostra il suo utilizzo nelle finestre delle case sia pubbliche che private.



Fig. 3

Con la caduta dell'Impero Romano il baricentro della cultura vetraria tornò a spostarsi in Oriente: in Egitto, tra il 500 – 600 d.C. venne inventato un nuovo procedimento per la lavorazione del vetro piano, ovvero il soffiaggio per sfera, mentre in Mesopotamia, attorno al 1000 d.C. si sviluppò addirittura una scuola di particolare raffinatezza che va a distinguersi per la creazione di vetri incisi.

⁴ Questo procedimento era suddiviso in due momenti: un primo momento costituito dalla pressatura; un secondo momento costituito dalla sinterizzazione a caldo della polvere di vetro.

L'elaborazione di queste tecniche fu a sua volta oggetto di diffusione, la quale andò ad interessare tutta l'Europa, e in particolar modo gli artigiani delle zone della Francia, della Germania, dell'Inghilterra e della Russia.

Il IX secolo vide l'emergere in Germania di una tecnica innovativa per la produzione di lastre di vetro per soffiatura, che consisteva nella stiratura delle sfere in cilindri, nel taglio di questi ancora a temperature elevate, e nella loro successiva livellatura di questi in fogli. Questa tecnica fu poi perfezionata dall'industria vetraria veneziana, a cui dal IX secolo passò il primato della lavorazione del vetro. A Venezia già nel X secolo esistevano alcune vetrerie, la cui presenza era spesso causa di incendi per i forni vi venivano utilizzati. Per questo nel 1291, con un decreto del Maggior Consiglio, esse furono concentrate nell'isola di Murano. Questa concentrazione aveva anche lo scopo di facilitare un'opera di rigida sorveglianza volta ad evitare che i segreti dell'arte vetraria potessero essere esportati: fu così infatti che per molti decenni i nuovi strumenti e le nuove tecnologie scoperte dai maestri del vetro veneziani⁵, restarono monopolio dei veneziani⁶ stessi.



Fig.4. Manifattura artigianale e attrezzi (~ 1850)

Fu nel XVI secolo, che i vetrai muranesi, contravvenendo alle leggi della Repubblica di Venezia, vennero stimolati dalle richieste del mercato estero ad emigrare in città straniere dove produssero vetri di stile veneziano con materie prime e tecniche veneziane, istruendo i colleghi di quei paesi nei segreti del lavoro vetrario veneziano. Si ebbe così il fenomeno della vetraria alla “façon de Venise”, alla moda di Venezia. Verso la fine del XVII secolo l'egemonia veneziana andò progressivamente riducendosi, fino a cedere il passo a nuove realtà vetrarie, soprattutto quella boema e quella inglese.

⁵ Un operaio che si fosse recato all'estero era passibile di gravi pene, quali l'ordine di rientro, l'arresto dei suoi familiari o addirittura la pena di morte qualora avesse continuato a dimorare all'estero.

⁶ A Murano venne creato il famoso “cristallo veneziano”, diverso dal vero cristallo che sarà successivamente prodotto in Boemia, ma comunque assai prezioso per la limpidezza e la trasparenza.

In Boemia in particolare, sotto il sostegno e gli incentivi della Corte di Rodolfo II di Asburgo, si sviluppò la tecnica di incisione a rotina⁷ diventando una delle scuole d'avanguardia nel settore della produzione di bicchieri, piatti, coppe, brocche e bottiglie.

Alla scuola boema fece eco la scuola inglese, la quale a sua volta contribuì al perfezionamento della tecnica dell'incisione a rotina e contribuendo alla sua diffusione in tutto il resto dell'Europa.

Nel periodo Barocco, due elementi di arredo ebbero largo successo nel periodo barocco: lo specchio e il lampadario⁸.

Nel corso del diciannovesimo secolo non ci furono grossi cambiamenti per quel che riguarda i metodi di produzione e gli utensili utilizzati, e nemmeno l'avvento della meccanizzazione ebbe un grosso impatto sul vetro industriale. L'industria vetraria da impresa precaria e per certi versi ancora misteriosa andò però assumendo un carattere più scientifico nel corso del secolo.

Grazie ai progressi scientifici e tecnici, i vetrai riuscirono a dedicare più tempo alla sperimentazione e alla realizzazione delle infinite gamme di colori, forme tecniche e decorazioni che caratterizzano il vetro del XIX secolo.

Alla fine del XIX secolo si arrivò alla realizzazione d'opere di una complessità tecnica e di un virtuosismo mai visti (laboratori di Emile Gallé e di Louis Comfort Tiffany) che consolidarono l'idea del vetro come mezzo di espressione artistica. Dopo la prima guerra mondiale, artigiani e fabbricanti sperimentarono nuove tecniche e una grande varietà di stili. Si delineò una distinzione crescente tra l'oggetto di vetro come decorazione domestica di lusso e vera e propria opera d'arte, tra l'oggetto multiplo di lusso disegnato, costoso e prodotto industrialmente, e la creazione individuale. Durante gli anni venti, gli artisti francesi con una sofisticata creatività e un'abilità nell'eseguire oggetti di qualità molto elevata, crearono forme e decorazioni molto eleganti, e la Francia sul piano della moda diventò il centro di riferimento mondiale⁹.

⁷ Derivò dalla incisione su pietra dura, praticata da raffinati incisori chiamati a corte, dove primeggiò per molto tempo la dinastia milanese dei Miseroni dal 1588.

⁸ Lo specchio di vetro era già prodotto a Venezia all'inizio del XVI secolo, soffiando un grande cilindro, poi tagliato ed appiattito. Il lavoro di levigatura e specchiatura era successivamente affidato agli specchieri, artigiani specializzati di Venezia. Nella seconda metà del XVII secolo vennero realizzati specchi pesantemente strutturati con cornici pure di specchio e di vetro blu con incisioni e decorazioni dipinte a freddo. Quelli del XVIII secolo sono più lievi, spesso con cornici di legno intagliato e dorato, talvolta con figure incise al centro.

⁹ Lo stile di quel periodo fu chiamato "Art Decò", dal nome dell'Exposition Internationale des Arts Decoratifs et Industrielles Modernes di Parigi del 1925.

Nell'Europa centrale la produzione fu tendenzialmente di carattere conservatore: continuò la richiesta dei tradizionali vetri intagliati, incisi e smaltati tipici delle manifatture dell'Austria e della Boemia, e quella degli oggetti di vetro decorato a lustro, tipici del periodo dell'*Art Nouveau*.

Nel dopoguerra, il vetro assunse una nuova e importante funzione all'interno del movimento internazionale del Modernismo, che si formalizzò negli anni venti, caratterizzando con uno spirito nuovo l'architettura e il design. Il vetro e l'acciaio divennero i materiali fondamentali del nuovo design, che respingendo l'idea di un'arte decorativa fine a se stessa, dava la massima importanza alla funzione pur non trascurando lo stile. Il vetro cominciò ad essere impiegato diffusamente sia nell'architettura come materiale da costruzione, che nel design per la realizzazione di interni, di mobili e apparecchi per l'illuminazione.

La versatilità del vetro come materiale da costruzione è dovuta soprattutto all'invenzione del procedimento "galleggiante" ad opera della Pilkington Brothers. Per l'architettura vennero anche prodotti vetri armati, costolati o modellati in varia forma e blocchi di vetro colorato, che potevano essere legati con la malta come mattoni. Di tali vetri si è fatto grande uso negli anni Sessanta per pareti esterne ed interni. Durante il boom economico degli anni Cinquanta e Sessanta, la maggior disponibilità di fondi per la ricerca, portò alla scoperta di nuovi materiali e ad importanti innovazioni nella produzione di massa: si pensi all'invenzione casuale della vetro-ceramica, (utilizzato non solo per le finestre e le antenne di veicoli spaziali ma anche per gli articoli da tavola e da forno), al miglioramento del vetro al piombo, all'impiego del vetro nel campo dell'illuminazione.



Fig.5 Edificio realizzato da Pilkington Brothers.

Dopo questo breve excursus storico, possiamo notare come quel materiale vitreo scoperto quasi per caso casualmente da quei mercanti sulle rive del fiume Belo, è divenuto da subito e sempre più un materiale indispensabile e utilissimo all'uomo.

Seppur all'inizio relegato a piccoli oggetti di uso domestico e decorativo, oggi il vetro è diventato elemento strutturale anche delle più grandi costruzioni e invenzioni dell'uomo, ed è proprio da questo utilizzo sempre più importante ed imponente che sorgono le sfide più grandi per il suo impiego.

Ecco allora che proprio davanti alle sfide che questo materiale pone, risuonano le parole del poeta Paul Scheerbart, che si immaginava nei suoi romanzi, molto amati dagli espressionisti, una nuova civiltà, più elevata, in armonia con il cosmo:

"La nostra civiltà è in certo qual modo il prodotto della nostra architettura. Se vogliamo portare la nostra civiltà a un più alto livello, siamo costretti nel bene e nel male a trasformare la nostra architettura. E questo ci sarà possibile soltanto se riusciremo a eliminare dagli spazi in cui viviamo il loro carattere di chiusura".

Per far questo era necessario, secondo Scheerbart, costruire delle nuove architetture, aperte, che lasciavano penetrare la luce del sole, della luna e delle stelle, non solo dalle finestre ma anche dalle pareti.

Nel 1914 Paul Scheerbart scrisse il libro "Architettura di vetro" (Glasarchitektur, abelino, 1914) che divenne una sorta di breviario per gli architetti espressionisti.

Nella fig.6 progetto di Bruno Taut per l'esposizione del Werkbund di Colonia del 1914. Il padiglione era costituito da una struttura in calcestruzzo e rivestito di vetro; la copertura era costituita anch'essa da una cupola di vetro con inseriti all'interno dei prismi colorati che producevano, con la luce solare, l'effetto di un grande cristallo.

Sulle pareti interne vi erano riprodotti degli aforismi del poeta e scrittore Paul Scheerbart (Danzica 1863 - Berlino 1915) ispiratore, con altri, dell'architettura espressionista e mentore di Taut.



Fig.6. Exhibition Center di Bruno Taut

3. Cos'è il vetro?

3.1 Definizione

Il vetro è un solido amorfo (privo di ordine a lungo raggio) che si ottiene attraverso il raffreddamento di un liquido, e che presenta il fenomeno della transizione vetrosa (T_g).

3.2 Composizione

La miscela vetrosa di base è composta principalmente da silice (sabbia di cava: diossido di silicio SiO_2), alla quale vengono aggiunti elementi stabilizzanti (come il carbonato di calcio) ed elementi fondenti (come il carbonato di sodio, la dolomite e le scorie d'alto forno), nonché una percentuale variabile di vetro recuperato (rottame vitreo) e di additivi chimici, i quali dipendono dalle caratteristiche richieste dal prodotto finale. In forma pura, la silice, ha un punto di fusione di circa $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ma spesso, durante la produzione del vetro, vengono aggiunte altre sostanze per abbassare tale temperatura, nonché la sua viscosità per evitare la formazione di bolle all'interno del fuso. Una di queste è la soda Solvay (carbonato di sodio Na_2CO_3) oppure la potassa (carbonato di potassio K_2CO_3) che abbassano il punto di fusione a circa $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Poiché la presenza di soda rende il vetro solubile in acqua (caratteristica certo non desiderabile), viene aggiunta anche calce (ossido di calcio, CaO) per ripristinare l'insolubilità.

Da un punto di vista chimico-fisico il vetro è un solido amorfo, il quale viene a prodursi mediante un rapido raffreddamento a cui il materiale siliceo (SiO_2) è sottoposto, dal precedente stato liquido in cui si trova. Comunemente si cade nell'errore di intendere il vetro come un materiale solido ma, a discapito di ciò che molti pensano, esso si presenta invece come un fluido alquanto viscoso, i cui legami intermolecolari e gli attriti interni, vanno ad impedirne il collasso. Questo è dimostrato dal fatto che per portare il vetro a condizioni malleabili, è necessario aumentare in modo costante la temperatura.

3.3 Elementi strutturali dei silicati

Precisata la definizione del vetro, risulta ora necessario analizzare il modello atomico dei silicati cristallini, il quale presenta la struttura tetraedrica [SiO_4] (*fig. 1*).

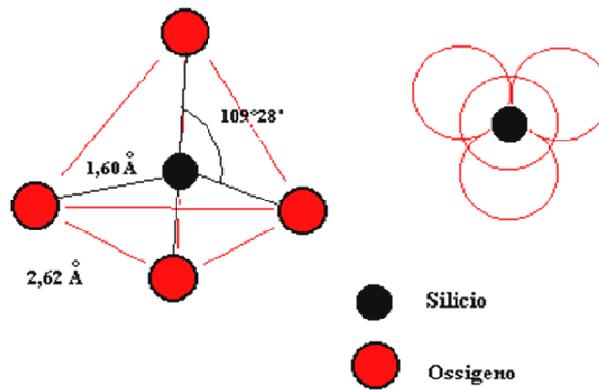


Fig.1

L'atomo di silicio (in nero) si trova al centro di un tetraedro ai cui vertici ci sono quattro atomi di ossigeno; se ipotizziamo gli atomi come sfere rigide a contatto l'una con l'altra allora troviamo che l'angolo di legame O-Si-O è pari a $109^{\circ}28'$ mentre le distanze Si-O e O-O sono rispettivamente di $1,60 \text{ \AA}$ e $2,62 \text{ \AA}$.

L'origine di questo arrangiamento atomico nei silicati cristallini è da ricercarsi nella configurazione elettronica dell'atomo di silicio: . Quest'atomo possiede 4 elettroni nello strato o "shell" esterno; nello stato energetico fondamentale due di questi sono accoppiati in un orbitale di tipo s ed altri due in due orbitali di tipo p, uno in ciascun orbitale (condizioni di massima molteplicità di spin in orbitali degeneri).

Come si vede in *fig.2* lo stato fondamentale è solo di poco più stabile dello stato che presenta i quattro elettroni spaiati in un orbitale ibrido sp^3 .

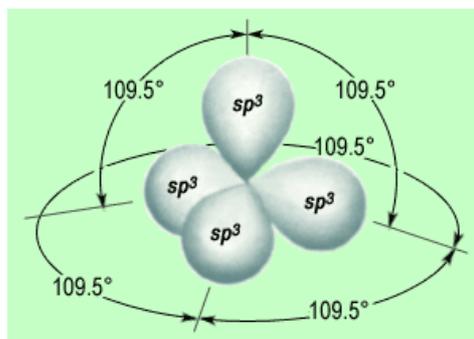


fig.2

L'orbitale ibrido sp^3 è caratterizzato da 4 lobi, a loro volta identificati da un valore positivo della funzione d'onda Ψ caratteristica, orientati lungo le congiungenti il centro con i vertici di un tetraedro; in ognuno dei lobi c'è la probabilità massima, identificata dalla funzione Ψ^2 di trovare un elettrone di valenza del silicio. Quando l'atomo di silicio si combina con 4 atomi di ossigeno si forma l'elemento strutturale $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Secondo Pauling la natura del legame Si-O è mista tra un legame polare puro, un legame isovalente ed un legame doppio (fig.3):

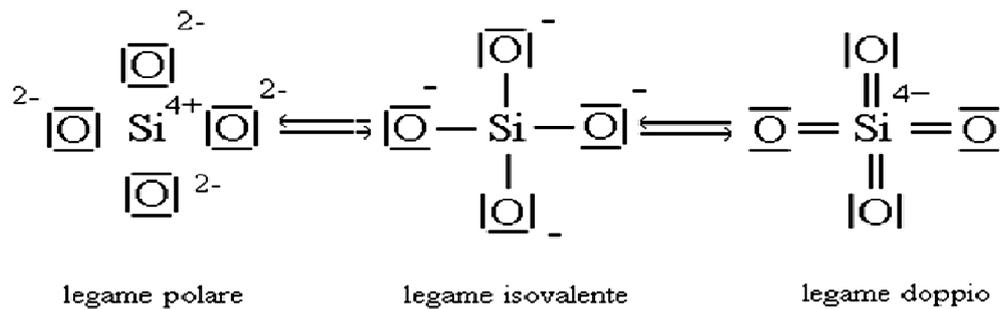


Fig. 3

Calcoli teorici eseguiti da Pauling hanno confermato che le distanze interatomiche e gli angoli di legame osservati derivano da una "risonanza" di questi tre tipi di legame; il legame reale può essere considerato come risultato di un veloce passaggio da una forma all'altra. (distanza Si-O: osservata: 0,160 Å, calcolata 0,162 Å).

La struttura atomica dei vetri potrebbe essere descritta come intermedia tra le due situazioni estreme, rappresentate dai materiali completamente amorfi e dei cristalli: sostanzialmente per il vetro si ipotizza la presenza di zone in cui esiste un certo grado di ordine, le quali sono unite a loro volta attraverso zone più disordinate (fig.4).

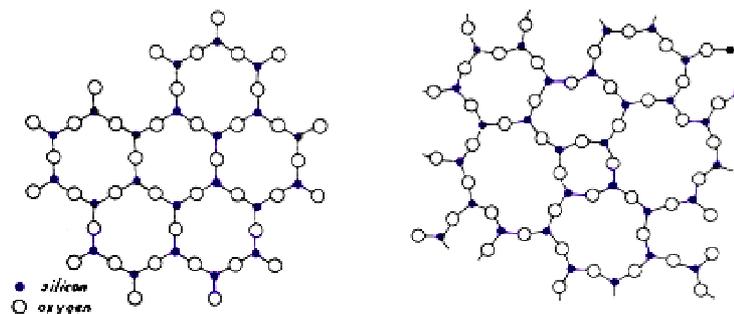


Fig. 4 Struttura simulata bidimensionale della silice (SiO_2) cristallina (a sinistra) e di un vetro di silice (a destra).

Se per semplicità dovessimo ragionare in termini bidimensionali anziché tridimensionali, potremmo paragonare la situazione ad un pavimento piastrellato, in cui ogni elemento è da considerarsi come un insieme formato al suo interno da elementi ordinati. Accostando le piastrelle in modo da rispettare una semplice regola di simmetria, si ha la "struttura cristallina"; viceversa se disponiamo le piastrelle in modo assolutamente privo di ordine, abbiamo "la struttura vetrosa". Da ciò discende quella che è la teoria strutturale più diffusa, ipotizzata dal norvegese Zachariasen¹⁰, che va sotto il nome di "random network" o reticolo casuale.

3.4 Caratteristiche strutturali del vetro

Tempo e temperatura sono elementi essenziali per la lavorazione del vetro. Per comprendere pienamente l'incidenza di questi due fattori basti pensare che per la scienza dei materiali molte sostanze, anche metalli, se raffreddate bruscamente, possono dare vita a materiali simili al vetro: tale fenomeno è detto comunemente vetrificazione (trattamento dopo il quale il materiale si trova ad avere la stessa struttura del vetro). È evidente quindi, che se si vuole lavorare il vetro e ottenere da questo determinati risultati, è bene non trascurare questo aspetto.

Nel vetro, il legame tra temperatura e tempo non è lineare, ovvero non si hanno i medesimi risultati sul fuso al variare della temperatura a parità di tempo e viceversa. Questo è dovuto al fatto che le caratteristiche strutturali del vetro cambiano al variare della temperatura. Per comprendere meglio questo fenomeno si guardi la curva della *fig. 5*.

¹⁰ La teoria di Zachariasen afferma che il vetro è costituito da un network continuo casuale rigido in cui gli atomi si dispongono come allo stato liquido (*fig.1*). Si arguisce che la differenza in energia tra vetro e cristallo della stessa composizione è molto piccola (altrimenti rapida devetrificazione). Tipo di legami e motivo strutturale (ad es. tetraedro silicico) devono essere identici perché l'energia interna è funzione essenzialmente della energia di coesione. Dato però che non si osserva ordine a lungo raggio, mentre nel cristallo le unità strutturali si ripetono periodicamente nello spazio, nel vetro le unità strutturali si dispongono in modo casuale distorcendo i legami ma mantenendo la "rete" del vetro continua. Zachariasen individua gli atomi inclini a formare strutture di ossidi vetrosi tramite 4 regole:

- I. Gli atomi di ossigeno non devono essere legati a più di due cationi.
- II. Il numero di coordinazione del catione è basso: 3 o 4.
- III. I poliedri di ossigeno devono condividere solo i vertici, non spigoli o piani.
- IV. In 3D devono essere condivisi almeno 3 vertici.

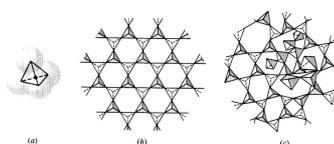


Fig. 1

- a) Tetraedro Silice-ossigeno
- b) Struttura cristallina
- c) Struttura vetrosa

La curva, infatti, mostra un fusso il cui volume cambia se il suo raffreddamento (quindi la variazione di temperatura è sempre la stessa) viene effettuato in tempi diversi. Come si può vedere il risultato finale cambia se il fusso ha un volume maggiore e viene raffreddato velocemente, oppure se ha un volume inferiore e viene raffreddato più lentamente.

È bene conoscere, allora, prima di analizzare il rapporto tempo – temperatura, il rapporto che esiste tra la temperatura e le caratteristiche fisiche del vetro le quali dipendono essenzialmente dalle caratteristiche strutturali di questo, e cioè dalla disposizione delle molecole nel vetro.

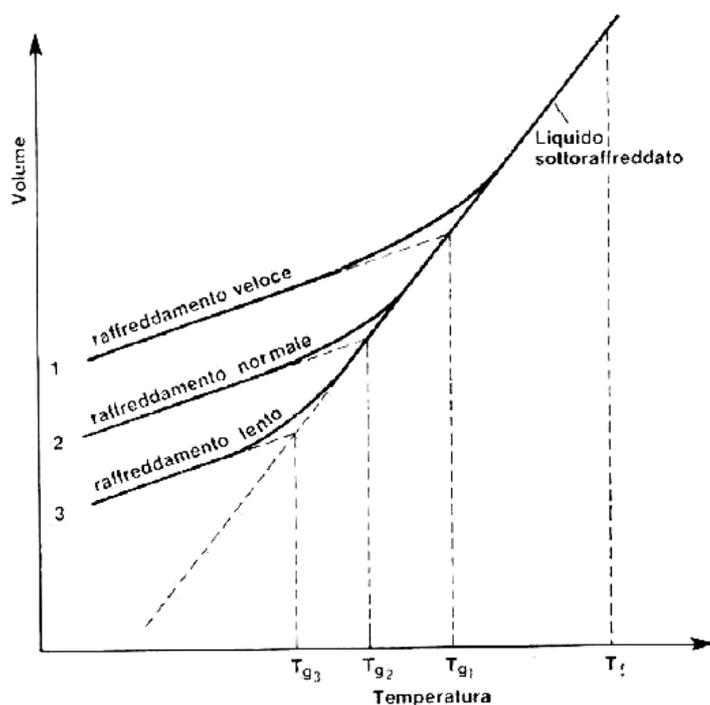


Fig. 5 Variazione di volume ai diversi raffreddamenti

E' importante evidenziare come il vetro vada a raggiungere degli stati (cioè delle particolari disposizioni delle molecole) in relazione al processo di fusione, all'interno dei quali esso si presenta in maniera più o meno rigida. La rigidità del vetro viene espressa in funzione della sua viscosità, grandezza che a sua volta può essere definita come l'agitazione delle molecole rispetto alle molecole adiacenti (ha unità di misura Pa·s). Quindi al variare della temperatura varia la viscosità e di conseguenza il passaggio da uno stato all'altro dipende completamente dalla viscosità che il vetro acquista al variare della temperatura.

Esistono tre stati rilevanti che un vetro può assumere qualora venga riscaldato:

- I. uno stato nel quale si ha la fusione, ovvero il vetro si presenta allo stato liquido (la temperatura raggiunta è chiamata temperatura di fusione T_f , detta anche temperatura di liquidus).
- II. uno stato di liquido sottoraffreddato (in cui il materiale è molle, ma non fuso); è una fase caratterizzata da una temperatura che è di poco inferiore alla temperatura di fusione.
- III. uno stato di liquido congelato (dove il liquido si solidifica e si forma il vetro).

Il cambiamento di stato più delicato per un vetro è quello che va dallo stato di liquido sottoraffreddato a liquido congelato. In esso avviene quella transizione vetrosa che consiste nel passaggio dalla non-organizzazione degli atomi che si ha nello stato liquido sottoraffreddato, all'organizzazione di questi in una struttura che si ha nello stato di liquido congelato. In questa transizione avviene il cambiamento di molte caratteristiche, dovuto alla ridefinizione spaziale della materia (ad esempio essa è responsabile della rottura del pezzo al termine del lavoro).

La temperatura di passaggio dallo stato sottoraffreddato a quello congelato si definisce temperatura di transizione allo stato vetroso T_g , per la quale la viscosità del vetro vale 10^{12} Pa·s (scoperta da Maxwell). Raggiunta questa viscosità la struttura del liquido è impossibilitata ad evolvere, in quanto viene a bloccarsi e mantiene la configurazione raggiunta. Come si può vedere dalla *fig.5* la trasformazione non avviene di colpo, ma la curva presenta una flessione. Per questo il valore della T_g viene individuato dalla intersezione delle pendenze dei due bracci di curva esaminati.

Purtroppo questa temperatura non è univoca, ma può avere un valore diverso a seconda del tipo di vetro interessato e a seconda della velocità con la quale viene raffreddato. Riprendendo la *fig.5*, si può vedere che quella variazione di volume era dovuta proprio al fatto che la temperatura di transizione variava rispetto alla velocità con cui veniva raffreddato il materiale, al punto tale che si può individuare un intervallo all'interno del quale è possibile trovare questa temperatura di trasformazione, detto intervallo di trasformazione.

Questo intervallo nasce dal fatto che, cambiando il tempo con il quale viene effettuata la variazione di temperatura, cambia l'equilibrio delle molecole del vetro le quali pervengono al grado di viscosità previsto prima (questa viscosità comunque non rappresenta il punto di equilibrio).

Per comprendere meglio questo concetto si osservi cosa accade in *fig.6*. In questo diagramma si osservano due campioni dello stesso vetro raffreddati con velocità diverse così da raggiungere le temperature di transizione T_1 e T_2 . Se si portano bruscamente alla temperatura intermedia T è facile osservare che i due vetri si portano istantaneamente alla temperatura T con volumi

differenti, ma che successivamente, la loro struttura evolve isotermicamente fino al raggiungimento di un volume di equilibrio.

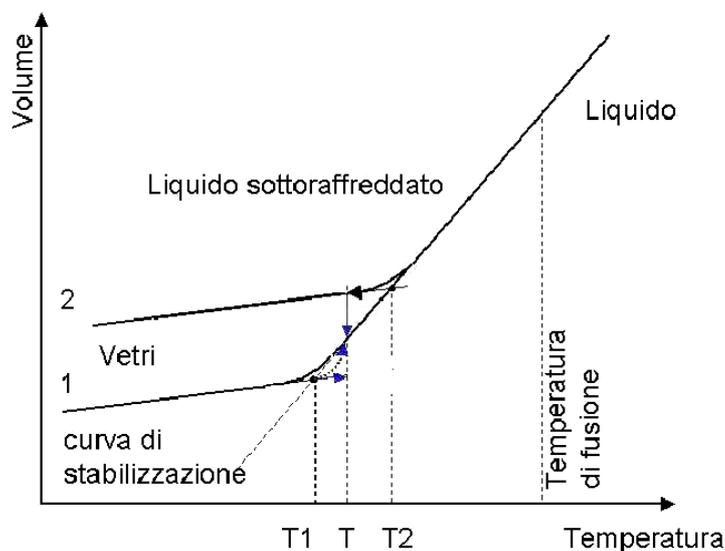


Fig. 6 Campioni di vetro a confronto

Considerando che ciò accade per variazioni istantanee, e considerando che comunque si può sempre trovare una temperatura di equilibrio, come si è visto nell'esempio precedente, è possibile considerare biunivoca la relazione che esiste tra la temperatura e la viscosità, cioè si può far corrispondere ad ogni temperatura una viscosità e viceversa, rispetto al tipo di vetro.

3.5 Materie prime e influenza degli ossidi sulle proprietà chimico-fisiche

Le materie prime usate dall'industria del vetro sono prevalentemente di origine naturale; solo alcune sono prodotte per sintesi. Ne consegue che, al momento della preparazione della miscela vetrificabile, per tener conto dei contributi forniti da tutti gli ossidi presenti nella materia prima, ivi inclusi eventuali elementi in tracce, è necessario conoscere con precisione la composizione delle materie prime introdotte. Un calcolo teorico delle principali proprietà dei vetri, come quello qui proposto, è possibile poiché, essendo il vetro un materiale isotropo, il suo comportamento può essere considerato come la somma dei comportamenti dei singoli ossidi che lo compongono. Tramite accurata analisi di dati sperimentali è possibile associare ad ognuno di questi ossidi un coefficiente, di segno appropriato, che ne quantifichi l'effetto additivo sulla proprietà studiata.

Nei paragrafi seguenti vengono descritte le caratteristiche dei singoli ossidi e il loro effetto sulle proprietà qui considerate per sostituzione equiponderale con la silice. Per ciascuna proprietà

(l'aumento di viscosità, la dilatazione, la resistività ed il miglioramento delle caratteristiche di resistenza chimica conseguenti alla sostituzione in peso di silice con un determinato ossido) sono espressi con il segno (+) i valori proporzionali all'entità del beneficio; il segno (-) indica che l'aggiunta di tale ossido provoca una diminuzione/peggioramento di quelle caratteristiche ed infine il segno (=) indica che l'aggiunta di tale ossido non ha influenza sensibile sulla proprietà considerata.

3.6 Vetrificanti

SiO_2 e B_2O_3 sono definiti vetrificanti perché in grado di dar luogo per fusione ad un liquido vitrogeno.

3.6.1 Silice (SiO_2)

La sabbia quarzifera viene utilizzata quale apportatrice di silice, SiO_2 , nella miscela vitrea. Questa può contenere altri minerali quali feldspati, argille ed impurezze dovute a ossidi di ferro e cromo ed è soggetta a processi di lavaggio con acqua e purificazione con altri mezzi chimico-fisici.

Le sabbie si distinguono per il loro contenuto in ossido di ferro, Fe_2O_3 . Per produttori di vetro incolore di alta qualità (vetro al piombo, vetro da tavola) sono disponibili anche sabbie contenenti lo 0,008% di Fe_2O_3 e lo 0,0002% di ossido di cromo, Cr_2O_3 . In generale è bene che la concentrazione di Cr_2O_3 non superi comunque lo 0,0005%. Per vetri colorati il contenuto in ferro non è così critico, e per questo motivo può essere sufficiente una sabbia con un contenuto di ossido di ferro dello 0,25%. Per quanto riguarda la granulometria, nei forni a bacino vengono utilizzate sabbie con grani di diametro 0,1 – 0,8 mm, mentre nei forni a crogioli si fa uso di sabbia con granulometria tra 0,1 – 0,3 mm. Le frazioni granulometriche più grossolane e quelle fini, inferiori cioè a 0,1 mm, vengono di norma eliminate perché possono essere causa di disturbo della fusione per l'alto contenuto di impurezze.

3.6.2 Anidride borica (B_2O_3)

Può essere detta anche borace anidro, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, penta e decaidrato, o acido borico H_3BO_3 . E' presente come componente essenziale nei vetri soggetti agli sbalzi termici e nella composizione degli smalti. La presenza di piccole quantità di anidride borica nei vetri sodico-calcici (0.6-1.5%)

ne impartisce brillantezza, ne migliora la resistenza chimica e ne riduce il coefficiente di dilatazione e, infine, ne facilita la fusione e l'affinaggio.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC=+

Viscosità: V - (in tutto il campo di temperature)

Dilatazione: D --

Resistività: RE ++ (in tutto il campo di temperature)

3.7 Stabilizzanti

Gli ossidi di calcio (Ca), magnesio (Mg), bario (Ba), piombo (Pb), zinco (Zn) ed alluminio (Al) vengono detti stabilizzanti perchè rendono i vetri meno soggetti ad alterazioni rispetto a quelli costituiti solamente da silice ed ossidi alcalini.

3.7.1 Ossido di calcio (CaO)

E' uno dei costituenti principali perché rende i vetri più resistenti sia meccanicamente sia chimicamente. Influisce sulla viscosità alle alte temperature e sull'intervallo di lavorazione del vetro. Partecipa alla composizione in percentuale variabile, ma generalmente non superiore al 12-13% in peso in quanto, oltre tale limite, il vetro risulta di difficile fusione. Come materie prime si usano il carbonato di calcio (CaCO_3 ; requisiti: $\text{CaO} > 55\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.035\%$). Quando sia previsto l'uso di ossido di magnesio, si può utilizzare dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Le impurezze coloranti sono più tollerabili rispetto a quelle contenute nella sabbia dato il diverso apporto delle materie prime alla miscela, ma il loro livello deve essere attentamente valutato. Se si usa solfato di calcio, questo sostituisce il solfato sodico come mezzo affinante ed antischiama nel bagno.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC +

Viscosità: V ++ (500-700°C); V - (per $T > 900^\circ\text{C}$)

Dilatazione: D ++

Resistività: RE + (sino a 700°C); RE = (per $T > 800^\circ\text{C}$)

3.7.2 Ossido di Magnesio, (MgO)

L'ossido di magnesio è comunemente usato per sostituire parte dell'ossido di calcio e questa sostituzione diminuisce la tendenza del vetro a devetrificare (formazione di strutture cristalline). Riduce altresì la viscosità ad una data temperatura permettendo una riduzione degli ossidi

alcalini. Migliora la resistenza idrolitica, ha un potere fluidificante e permette un più rapido affinaggio rispetto ad un vetro costituito di solo ossido di calcio. Consente una temperatura di ricottura più bassa e migliora in linea generale la lavorabilità del vetro. Viene introdotto come carbonato puro o come carbonato doppio di calcio e magnesio (dolomite).

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC ++

Viscosità: V ++ (500-700°C); V - (per T > 900°C)

Dilatazione: D ++

Resistività: RE + (sino a 800°C); RE = (per T > 800°C)

3.7.3 Ossido di bario , (BaO)

Tale ossido migliora la lavorabilità, impartisce brillantezza ed interviene sulle caratteristiche dielettriche e di resistenza elettrica del vetro. Oltre alla produzione di vetri per ottica, trova vasto impiego nella produzione di vetri commerciali per l'apporto di proprietà che sono intermedie fra quelle impartite al vetro dall'ossido di calcio e dall'ossido di piombo. Per impartire brillantezza ai vetri sodico-calcici si usa impiegare BaO in concentrazione variabile tra 0.5-1.5%. Viene di norma introdotto come carbonato di bario, BaCO₃. La barite è un solfato di bario di origine minerale che viene usato come affinanante indicativamente in quantità pari allo 0.1-0.5% nei vetri sodico-calcici commerciali. In qualche caso la barite contiene ferro, pertanto deve esserne valutato attentamente l'apporto al fine di dosare opportunamente il decolorante.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC ++

Viscosità: V - (in tutto il campo di temperature)

Dilatazione: D ++

Resistività: RE -- (sino a 1100°C); RE - (per T > 1100°C)

3.7.4 Ossido di zinco, (ZnO)

L'ossido di zinco aumenta il coefficiente di dilatazione e migliora la stabilità chimica del vetro. Viene quindi usato per vetri da laboratorio che devono subire importanti sbalzi termici ed essere chimicamente resistenti. Lo ZnO viene usato nei vetri ottici al bario per ridurre la loro tendenza alla devetrificazione. L'aggiunta di 1% di ZnO abbassa la temperatura di devetrificazione mantenendo un buon intervallo di lavorazione. Viene utilizzato per aumentare l'opacità nei vetri opali al fluoro e nei vetri colorati al solfo-seleniuro di cadmio ove esplica una azione determinante per lo sviluppo del colore rosso. Viene introdotto come tale o come carbonato, ZnCO₃.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC ++

Viscosità: V + (fino a 500°C); V - (per T > 700°C)

Dilatazione: D +

Resistività: RE = (sino a 800°C); quindi RE -

3.7.5 Allumina, (Al₂O₃)

L'allumina è considerata lo stabilizzante per eccellenza dal punto di vista della resistenza chimica. Nei contenitori in vetro sodico-calcico ad uso alimentare viene usata in concentrazione compresa tra 1 e 3% in peso. La pratica vetraria riporta che in un vetro chimicamente resistente il rapporto tra Na₂O e la somma di (Al₂O₃+CaO+MgO) debba essere circa uguale a 1. Diminuisce la tendenza alla devetrificazione mentre esercita una forte influenza sulla viscosità. Rende il vetro più resistente migliorandone la resistenza a trazione, in combinazione con il boro riduce fortemente il coefficiente di dilatazione migliorando la resistenza allo sbalzo termico. Come costituente dei vetri sodico-calcici essa viene introdotta come feldspato, nefelina, allumina idrata ed allumina calcinata. Per motivi di costanza ed uniformità analitica, ai prodotti di origine minerale soggetti a fluttuazioni di composizione vengono preferiti prodotti industriali quali la allumina idrata.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC ++

Viscosità: V +++ (sino a 1000°C); V ++ (a 1100°C); V + (da 1100 a 1400°C)

Dilatazione: D ---

Resistività: RE =

3.7.6 Ossido di piombo, (PbO-Pb₃O₄)

L'ossido di piombo contribuisce all'aumento della densità, indice di rifrazione, e della brillantezza. Viene pertanto usato nella produzione di prodotti di pregio quali vetri ottici, elettrici, vetro cristallo ed in certe proporzioni nei vetri da tavola. Grazie alla minore durezza si presta ad essere lavorato per intaglio. Non migliora la resistenza idrolitica e resiste meno all'azione degli acidi ed alle condizioni ambientali. Viene introdotto come litargirio giallo (PbO) oppure come minio rosso (Pb₃O₄), ottenuto per ossidazione parziale del litargirio. Il piombo rosso, costituito da una miscela di PbO₂ (75%) e di PbO (25%), è preferito al litargirio perché l'apporto intrinseco di ossigeno contribuisce a prevenire la riduzione della miscela e con essa la possibile formazione di Pb metallico. Per prevenire perdite da spolverio, viene indicato il silicato

di piombo, ottenuto mediante pre-fusione della silice con ossido di piombo (85% PbO, 15 % SiO₂).

Influenza sulle proprietà: Resistenza chimica: RC =
Viscosità: V -- (sino 500-800°C); V - (per T> 800°C)
Dilatazione: D +
Resistività: RE =

3.8 Fondenti

Gli ossidi di sodio (Na), potassio (K) e litio (Li) sono coadiuvanti del processo di fusione.

3.8.1 Ossido di sodio, (Na₂O)

L'ossido di sodio è il fondente più usato, fornisce un apporto indispensabile per assicurare la fusibilità del vetro. Ha un forte effetto sulle proprietà di viscosità, densità, dilatazione, resistenza chimica e meccanica del vetro. Come materia prima si utilizza il carbonato sodico di provenienza industriale, il quale è formato da soda leggera, da soda densa e da soda granulare a seconda del peso specifico. In alternativa può essere usato il feldspato di sodio. Il nitrato sodico (NaNO₃) viene utilizzato per le capacità ossidanti e come coadiuvante nel processo di affinaggio. Esso permette di ossidare le sostanze organiche presenti, di prevenire la riduzione di qualche componente della miscela, e aiuta a mantenere la colorazione del vetro. In questo senso viene tipicamente usato per assicurare il colore ametista dei vetri al manganese e per prevenire la riduzione nei vetri al piombo. Il solfato sodico (Na₂SO₄) viene utilizzato per il suo contributo nei processi di omogeneizzazione ed affinaggio (concentrazione: 0,1 – 1,0 % circa).

Influenza sulle proprietà:
Resistenza chimica: RC ---
Viscosità: V -- (sino a 1100°C); V - (per T>1100°C)
Dilatazione: D ++
Resistività: RE -- (in tutto il campo di temperature)

3.8.2 Ossido di potassio, (K₂O)

Viene utilizzato al posto dell'ossido di sodio, sostituendolo in tutto (vetri al piombo) o in parte. La sostituzione sodio-potassio comporta un aumento della viscosità, della densità e della brillantezza, ma conferisce minore durezza. Chimicamente un vetro potassico è meno resistente di un vetro esclusivamente sodico, ma la sostituzione equimolare del sodio con il potassio dà

luogo ad un effetto migliorativo sulla resistenza chimica noto come “effetto alcali misti” (vedi par. 2.2). Il suo costo superiore ne limita necessariamente l’impiego. Il rendimento dei coloranti è superiore in un vetro potassico, in particolare nel caso di manganese, nichel e selenio, che in qualche caso possono portare a colorazioni diverse da quelle attese. Viene introdotto come potassio carbonato, potassio nitrato (entrambi prodotti industriali) o come feldspato. Il potassio nitrato, KNO_3 , è noto per il suo elevato potere ossidante.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC --

Viscosità: V - (in tutto il campo di temperature)

Dilatazione: D +

Resistività: RE - (in tutto il campo di temperature)

3.8.3 Ossido di litio, (Li_2O)

Per la sua tendenza a dar luogo a vetri che tendono a devetrificare l’ossido di litio viene utilizzato in quantità molto limitate. Viene usato sia come coadiuvante nei processi di fusione sia come modificatore della viscosità per assicurare la necessaria fluidità in fase di lavorazione senza sacrificare le altre caratteristiche chimico-fisiche del vetro. E’ utilizzato nei vetri elettricamente resistenti e nei vetri trasparenti ai raggi UV. I vetri contenenti litio sono molto più fluidi di quelli contenenti solo soda o potassa.

Influenza sulle proprietà:

Resistenza chimica: RC -

Viscosità: V --- (sino a 900°C); V -- (tra $1000-1400^\circ\text{C}$)

Dilatazione: D ++

Resistività: RE -- (in tutto il campo di temperature).

4. Proprietà dei vetri

Le proprietà del vetro dipendono dalla sua “Storia Termica”. Ad esempio la densità diminuisce all'aumentare di velocità di raffreddamento.

4.1 Le proprietà fisiche

4.1.1 Viscosità

La viscosità è una delle proprietà più importanti del vetro, sia sotto l'aspetto scientifico che sotto l'aspetto tecnologico. La viscosità del vetro dipende fundamentalmente da tre parametri: la temperatura, la composizione chimica e la storia termica, cioè il modo con cui il vetro si è formato dallo stato di fuso.

Per definire la viscosità, osserviamo che essa si manifesta nei fluidi come la resistenza al trasporto di massa, cioè come attrito interno tra le molecole o le particelle costituenti il fluido. Se x è la distanza tra i due strati, di uguale area A e aventi una differenza di velocità, lo sforzo tangenziale (rapporto tra F e A) da applicare sarà proporzionale al gradiente di velocità secondo una costante, detta viscosità dinamica η :

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \quad (\text{Legge di Newton})$$

La viscosità dinamica, η , è una grandezza che descrive la resistenza opposta da un liquido allo scorrimento sotto l'azione di una forza e varia in un intervallo molto ampio in funzione della temperatura. La sua unità di misura è il *Pa·s* (nel sistema SI) o il *poise* (*dine·s*, nel sistema cgs, non più in uso; vale la relazione: 1 poise = 0,1 Pa·s). La lavorazione del vetro viene effettuata a viscosità comprese tra circa 10^4 e 10^8 poise: in corrispondenza di quest'ultimo valore il vetro è sufficientemente viscoso da conservare la forma acquisita. Se l'intervallo di temperature corrispondenti ai suddetti valori di viscosità è ristretto, allora si parla dal punto di vista della lavorabilità di vetri corti, mentre se è ampia si parla di vetri lunghi.

I fluidi che seguono la legge di Newton si dicono newtoniani: tra essi si può annoverare anche il vetro il cui scorrimento, a temperature molto basse, può non essere facilmente determinabile a causa dell'altissimo valore della viscosità (dell'ordine di poise a temperatura ambiente).

4.1.1.1 Dipendenza della viscosità dalla temperatura

La viscosità dei liquidi newtoniani decresce con l'aumentare della temperatura secondo la relazione di Arrhenius¹¹ :

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (\text{Legge di Arrhenius})$$

Ove

E_η = Energia di attivazione per il flusso viscoso,

$R = 8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Costante universale dei Gas,

T = Temperatura assoluta,

η_0 = Costante legata al peso molecolare ed al volume molare del fluido.

A basse temperature, se il sistema non cristallizza, si trova sperimentalmente che la viscosità segue una legge empirica (cioè descrive il fenomeno ma non lo spiega; è utile dal punto di vista tecnologico) nota come legge di Vogel-Fulcher e Tammann (V.F.T.) :

$$\log_{10} \eta = A + \frac{B}{(T-T_0)}$$

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{B}{(T-T_0)}}$$

dove B e' una costante caratteristica del materiale espressa in K, i cui valori sono tipicamente 500 - 5000 K. $T_0 > 0$ è chiamata la temperatura di Vogel, dipende dal materiale considerato ed è la temperatura asintotica a cui la viscosità diverge a un valore infinito.

Dal punto di vista pratico, la viscosità è importante in tutte le fasi della produzione di vetro. Durante la fase di fusione è essenziale omogeneizzare il fuso e permettere l'eliminazione delle bolle (affinaggio) formatesi per decomposizione della miscela. L'efficienza di entrambi i processi (omogeneizzazione ed affinaggio) aumenta al diminuire della viscosità ed è pertanto

¹¹ Questa relazione rappresenta solo una approssimazione del reale comportamento di un fluido viscoso; essa sarebbe infatti valida per fluidi ideali con particelle perfettamente sferiche e perfettamente isotrope dal punto di vista delle forze di legame.

consuetudine fondere il vetro in un range di viscosità attorno ai 100 poise (punto di fusione, $\log \eta = 2$). Per la grande maggioranza dei vetri commerciali sodico-calcici a questa viscosità corrisponde una temperatura di 1400-1500°C, ma per vetri con elevati tenori in silice, quali i vetri borosilicati, può essere necessario fondere a temperature prossime a 1700°C. Nella produzione di articoli in vetro, in particolare per la produzione in automatico, si deve convertire il vetro fuso in articolo finito nel più breve tempo possibile. Per un vetro sodico-calcico ciò significa introdurre vetro nella macchina formatrice a temperature attorno ai 1200°C e rilasciare l'articolo finito attorno ai 700°C, temperatura alla quale il vetro non si deformi sotto il proprio peso. Nell'intervallo di lavorazione il valore iniziale della viscosità dipende dalle dimensioni dell'oggetto e dal tipo di lavorazione: si va da $\log \eta = 3$ per oggetti prodotti automaticamente a $\log \eta = 4$ per quelli formati manualmente. Alla temperatura inferiore dell'intervallo di lavorazione, alla quale, come detto, il vetro non rammollisce sotto il proprio peso, la viscosità è pari $\log \eta = 7,6$. L'oggetto di vetro deve infine essere raffreddato molto lentamente, da una temperatura alla quale l'oggetto, pur non deformandosi, possiede una viscosità tale da consentire il rilascio delle tensioni ($\log \eta = 13,4$, punto di ricottura) sino ad una temperatura al di sotto della quale il vetro può essere considerato completamente elastico ($\log \eta = 14,5$, punto di tensione) *fig.1.*

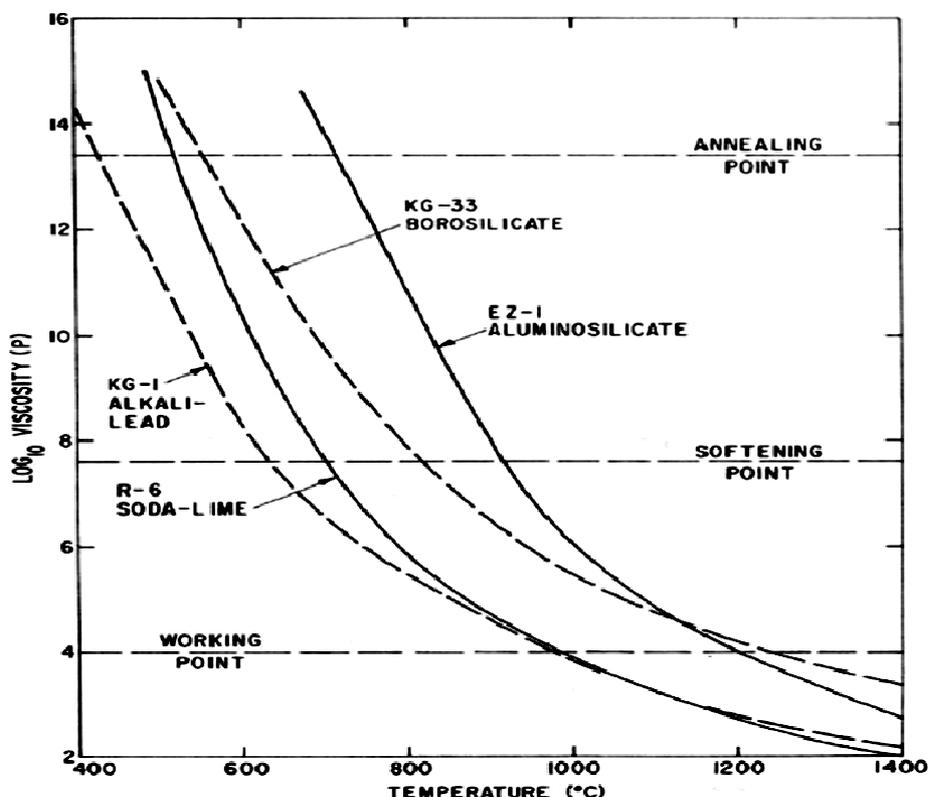


Fig. 1 Rappresentazione del log della viscosità in funzione della temperatura dei vetri più comuni.

4.1.1.2 Implicazioni tecnologiche del diagramma della viscosità

Temperatura di strain point $\eta = 10^{14,5}$ Poise: è quella temperatura per la quale un vetro subisce il rilassamento delle tensioni indotte ad un valore del 10% del totale, in 15 h. Costituisce il limite inferiore della zona di *annealing* in cui vengono rimossi gli stress termici per rilassamento.

Temperatura dell'annealing point $\eta = 10^{13}$ Poise: è quella temperatura per la quale un vetro subisce il rilassamento delle tensioni indotte ad un valore del 10% del totale in 15 min. Costituisce il limite superiore della zona di *annealing* in cui vengono rimossi gli stress termici per rilassamento.

Temperatura del deformation point $\eta = 10^{11,3}$ Poise: è anche la temperatura del rammollimento dilatometrico, costituisce il limite inferiore del range di formatura in particolari processi tecnologici del vetro.

Temperatura del softening point (o Littleton point) $\eta = 10^{7,6}$ Poise: è la temperatura alla quale un filamento di vetro di 23,5 cm di lunghezza e di diametro compreso tra 0,55 e 0,77 mm si allunga di 1mm/min, rappresenta il limite inferiore del range di processo di numerosi processi tecnologici (formatura di bottiglie, vetri piani ...).

Temperatura del working point $\eta = 10^4$ Poise: in genere viene determinata per mezzo di un viscosimetro rotazionale, rappresenta il limite inferiore del range di processo.

4.1.2 Densità

La densità dei vetri dipende: dalla natura degli ioni costituenti, dalle loro quantità rispettive e dal modo con cui essi prendono parte alla struttura vetrosa. La densità del vetro in silice si ha in funzione della sua storia termica. L'introduzione di ioni modificatori nel vetro di silice porta ovviamente un aumento di densità, dato che questi ioni si sistemano nelle cavità del reticolo (la struttura del vetro di silice è molto aperta e presenta numerose cavità) (fig.2). L'aggiunta di altri ossidi al vetro di silice porta ugualmente ad un aumento di densità, e ciò anche nel caso che essi partecipino, totalmente o parzialmente, alla formazione del reticolo.

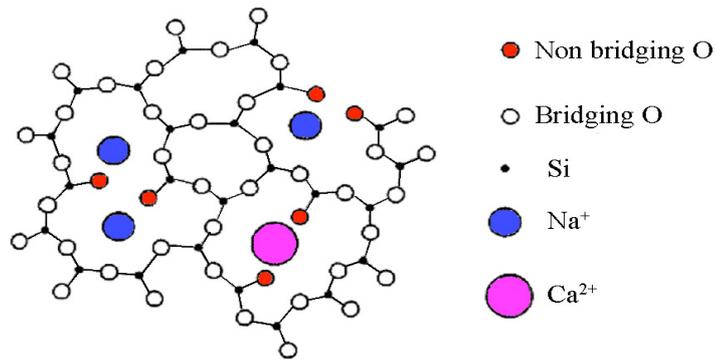


Fig.2

4.2 Le proprietà meccaniche

4.2.1 Unità di misura

Le unità di misura più ricorrenti ufficialmente riconosciute e da usare in tutti i documenti ufficiali (Direttiva CEE 1978) sono:

Unità di forza = Newton (N) = $0,1 \text{ Kg f}$

Unità pressione = Pascal (Pa) = N/m^2

$$M Pa = N/mm^2$$

$$10^5 Pa = 1 Bar = 1 \text{ Kg/cm}^2$$

4.2.2 La massa volumica

La massa volumica del vetro è 2500 Kg/m^3 che corrisponde, per ogni m^2 e per ogni mm di spessore a Kg 2,5.

4.2.3 Elasticità dei solidi

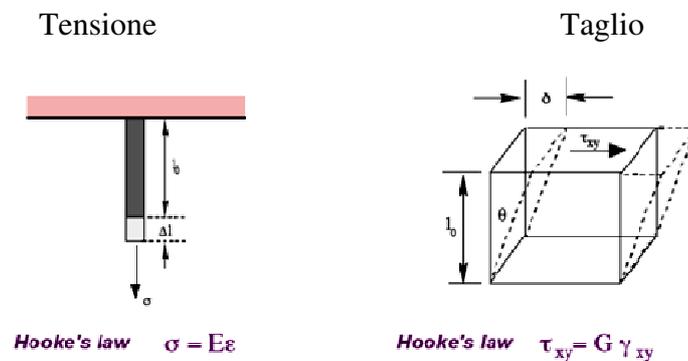


Fig. 3

4.2.4 Comportamento viscoelastico del vetro

La risposta del vetro ad una sollecitazione meccanica applicata può essere diversa in relazione alla temperatura ed al tempo di applicazione della sollecitazione.

A temperature sufficientemente minori dell'intervallo di trasformazione, il vetro si comporta come un solido perfettamente elastico e perciò segue la **legge di Hooke**. L'intera deformazione si produce istantaneamente all'atto dell'applicazione del carico, non cresce nel tempo se il materiale resta caricato e si annulla completamente ed istantaneamente togliendo la sollecitazione applicata. Il comportamento del vetro è in tal caso elastico fino a rottura (comportamento tipico dei solidi fragili) (*fig.4*), senza che si verificano atti di scorrimento di tipo plastico e senza quindi la comparsa dello snervamento.

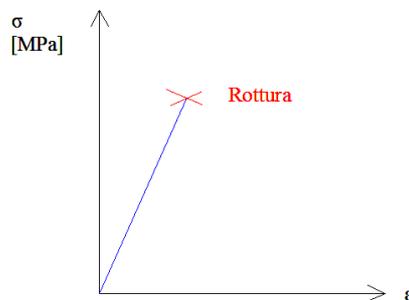


Fig. 4

La legge di Hooke, come noto, stabilisce una proporzionalità diretta tra sollecitazione unitaria (uniassiale) e deformazione unitaria. La relativa costante di proporzionalità viene detta modulo elastico. A seconda del modo con cui viene applicata la sollecitazione si distingue tra un modulo di elasticità normale, o di Young (se la sollecitazione è applicata in direzione normale), e un modulo di elasticità di taglio (se la sollecitazione è applicata tangenzialmente).

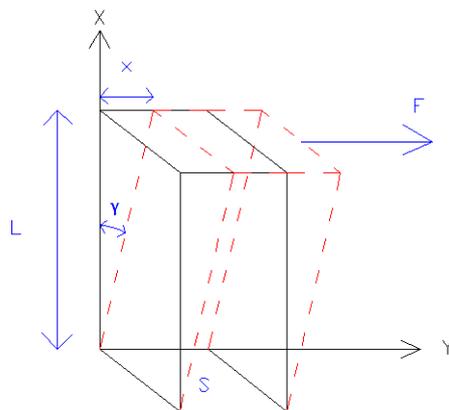


Fig.5 Deformazione elastica prodotta dalla sollecitazione tangenziale unitaria $\tau = F/S$

In quest'ultimo caso (*fig.5*), l'applicazione di una sollecitazione tangenziale F alla superficie S di un corpo di lunghezza L ne provoca la deformazione elastica unitaria:

$$\frac{x}{L} = \tan \gamma \approx \gamma \quad (\text{dato il valore piccolo di } \gamma)$$

che soddisfa alla legge di Hooke :

$$\tau = \frac{F}{S} = G \cdot \gamma$$

con un coefficiente di proporzionalità G (modulo di elasticità tangenziale) che nei vetri varia tra circa 2500 (borosilicati) e 3200 kg/mm² (vetro di silice).

Il modulo di Young E nei vetri può invece variare, a seconda della composizione, da circa 6100 (borosilicati e vetri di piombo) a 7400 (vetro di silice e vetro da lastre), fino a 9100 kg/mm² negli alluminosilicati. È da notare che il modulo di Young è una misura della rigidità del materiale e dipende strettamente dalle forze di legame (interatomiche e intermolecolari) presenti in esso: più forti sono i legami, più elevato è il modulo elastico. In base a ciò, si comprende che la composizione del vetro non ha molta influenza sui valori delle costanti elastiche, che risentono invece, oltre che delle forze di legame tra gli atomi costituenti, anche della coordinazione degli ioni ossigeno (il che spiega il valore non molto elevato – tra i vetri – del modulo di Young del vetro di silice, per il quale i legami Si-O sono forti, ma la coordinazione degli O²⁻ è debole). Per ottenere vetri con valori molto alti del modulo di Young è necessario introdurre nella composizione ioni modificatori con alta densità di carica (es. il berillio): sono stato così ottenuti vetri con E fino a 14000 kg/mm², che però non vengono prodotti commercialmente.

All'aumentare della temperatura le forze di legame interatomiche in un vetro si indeboliscono; si assiste pertanto ad un abbassamento del valore del modulo elastico (e di quello di rottura), il valore del modulo subisce poi alla temperatura di transizione vetrosa un brusco decremento come illustrato in *fig.6*.

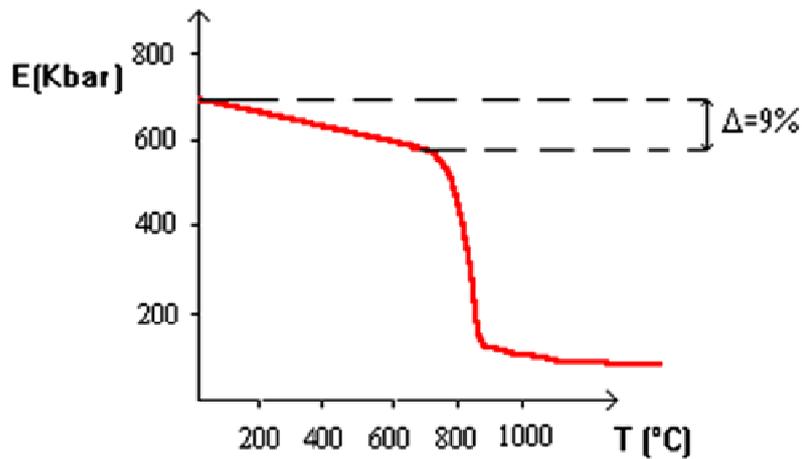


Fig. 6 Dipendenza del modulo elastico dalla temperatura

Il modulo di Young E e quello tangenziale G sono legati tra loro dalla relazione: $G = E/2(1+\nu)$, ove ν è il rapporto di Poisson, cioè il rapporto tra la contrazione trasversale unitaria e l'allungamento assiale unitario che si originano applicando ad un corpo isotropo uno sforzo assiale di trazione. Tale rapporto nei vetri è compreso tra 0,15 e 0,26.

A temperature elevate (al di sopra dell'intervallo di trasformazione) il comportamento del vetro è quello di un liquido viscoso ideale e perciò segue perfettamente la legge di Newton. La deformazione viscosa è permanente e cioè completamente irrecuperabile al cessare dell'azione deformante. In un liquido newtoniano l'applicazione di uno sforzo di taglio fa sì che strati adiacenti di liquido si muovano l'uno rispetto all'altro.

Lo sforzo tangenziale è proporzionale al gradiente velocità:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial x}$$

Ma

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)$$

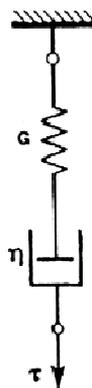
e $\frac{dy}{dx} = \gamma$, deformazione tangenziale unitaria. Si può perciò scrivere anche:

$$\tau = \eta \frac{dy}{dt}$$

dalla quale si rileva che in un fluido newtoniano lo sforzo è proporzionale alla velocità di deformazione, mentre in un solido hookiano lo sforzo è proporzionale alla deformazione unitaria.

A temperature intermedie infine, e precisamente alle temperature comprese nell'intervallo di trasformazione, il comportamento del vetro è misto, cioè né puramente elastico né puramente viscoso in quanto entrambe le deformazioni sono di entità significativa. La risposta del materiale alla sollecitazione si può pertanto definire viscoelasticità, tenendo presente però che la deformazione elastica e quella viscosa sono in serie e non in parallelo. Ciò significa che la risposta elastica e quella viscosa del materiale sono distinte, nel senso che all'istante iniziale si ha la risposta elastica (istantanea) e nel tempo gradualmente, la risposta viscosa.

È utile allora ricorrere, per l'analogia di comportamento, ad un modello meccanico (**modello di Maxwell**) costituito da una molla e da un ammortizzatore posti in serie. La molla rappresenta il comportamento elastico puro proprio dei solidi hookiani, mentre l'ammortizzatore riproduce il comportamento di un fluido ideale (newtoniano). L'ammortizzatore è costituito da un pistone a scarsa tenuta che scorre gradualmente in un cilindro man mano che il fluido interno fluisce lateralmente ad esso, sotto



Modello di Maxwell.

Fig. 7

l'applicazione di una forza. Lo spostamento del pistone è più rapido quando il fluido è meno viscoso. Togliendo la forza, il pistone resta nella posizione raggiunta).

Applicando al modello di Maxwell (*fig.7*) una sollecitazione τ , e mantenendola costante, ad essa saranno soggetti sia l'elemento elastico che quello viscoso. Si ha, cioè:

$$\tau = \tau_0 = \tau_e = \tau_v$$

La deformazione totale è invece la somma della deformazione elastica, data dalla legge di Hooke, e della deformazione viscosa, ottenibile dalla equazione di Newton:

$$\gamma_{tot} = \gamma_e + \gamma_v = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} \cdot t = \tau_0 \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \right)$$

In un diagramma deformazione-tempo (*fig.8*) si ha una deformazione elastica istantanea, seguita da una deformazione viscosa crescente linearmente ed integralmente; solo la deformazione elastica può essere recuperata mentre quella viscosa non è recuperabile.

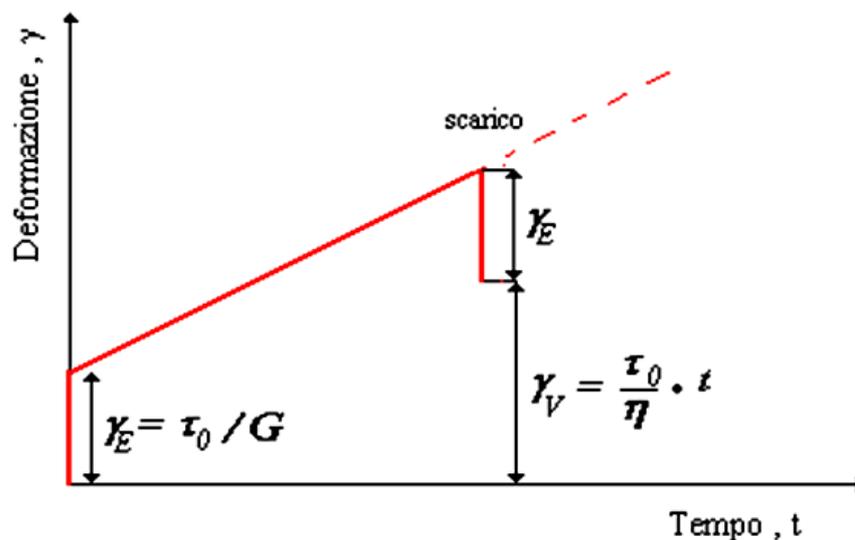


Fig.8 Deformazione viscoelastica secondo il modello di Maxwell.

Nello studio del comportamento viscoelastico del vetro, una analisi più accurata dei fenomeni implicati non può trascurare il fatto che, accanto alla risposta elastica istantanea, si ha sovente anche manifestazione di una certa elasticità “differita”. Con tale termine intendiamo una deformazione di tipo elastico che non si manifesta immediatamente all’atto di applicazione del carico, ma si produce progressivamente nel tempo a causa della presenza, entro il materiale, di una specie di attrito viscoso che ostacola il suo manifestarsi e ne impedisce inoltre il recupero totale in tempi finiti, al cessare dell’azione deformante. Tale fenomeno è dovuto alla presenza

diffusa nel vetro di microeterogeneità: in taluni casi si può addirittura parlare di struttura microeterogenea del vetro (ad es. nel caso dei borosilicati, che contengono microfasi a diverso punto di fusione). Nei vetri comuni tipo sodico – calcici si ha il fenomeno dell’elasticità differita in base al seguente meccanismo: sottoponendo il vetro ad una sollecitazione di trazione, in seno alla sua struttura si formano delle cavità più favorevoli all’accoglimento di ioni modificatori; il passaggio di tali ioni in queste cavità produrrà delle variazioni nella forma degli anelli di tetraedri circostanti, tali da aumentare gradualmente la deformazione nella direzione della forza applicata.

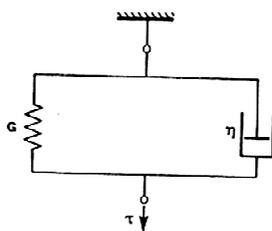


Fig. 9 Modello di Kelvin-Voigt

L’elasticità differita, poiché la risposta elastica del materiale è condizionata dalla microviscosità di cui si è detto, soddisfa in prima approssimazione il modello viscoelastico di Kelvin–Voigt. Tale modello consiste (fig.9) di una molla e un ammortizzatore collegati in parallelo: sotto l’applicazione di un carico la risposta elastica della molla è ritardata dall’elemento viscoso (il fluido nel cilindro). In questo caso, dato che i due elementi sono costretti a deformarsi in modo identico, lo sforzo tangenziale totale si ripartisce tra l’elemento elastico e quello viscoso, si ha cioè:

$$\gamma_{tot} = \gamma_e = \gamma_v \quad \text{e} \quad \tau = \tau_e + \tau_v$$

Poiché $\tau_e = G \cdot \gamma$ e $\tau_v = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}$ sostituendo si ottiene :

$$\tau = G \cdot \gamma + \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}$$

Procedendo all’integrazione mediante la separazione delle variabili:

$$\frac{(\tau - G \cdot \gamma)}{\eta} \cdot dt = d\gamma$$

$$\frac{1}{\eta} \cdot dt = \frac{1}{(\tau - G \cdot \gamma)} \cdot d\gamma$$

Che risolta (per $\tau = \text{cost.} = \tau_0$) dà :

$$\int_0^t \frac{1}{\eta} \cdot dt = \int_0^\gamma \frac{1}{(\tau_0 - G \cdot \gamma)} \cdot d\gamma$$

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \cdot \left[1 - e^{-\left(\frac{G}{\eta}\right) \cdot t} \right] \quad \text{fig. 10}$$

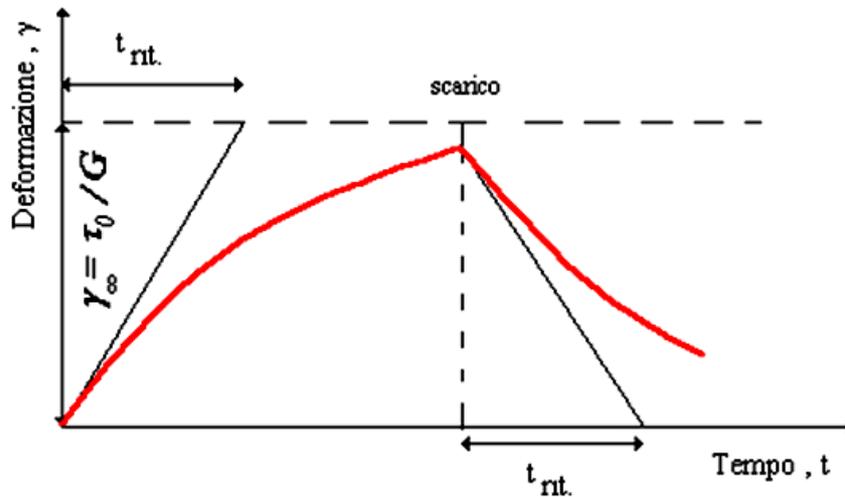


Fig. 10 deformazione viscoelastica secondo il modello di Kelvin-Voigt

Il valore η/G , che dimensionalmente è un tempo, si definisce tempo di ritardo, ed è un indice del ritardo della risposta elastica. Allora si può scrivere:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_{rit}}} \right)$$

Si noti che il valore massimo che può assumere γ si ha per $t = \infty$ e vale τ_0/G : ciò significa che, sotto una data sollecitazione, la deformazione consegue il suo valore finale solo in un tempo infinito, tendendovi asintoticamente. Dopo un tempo pari al tempo di ritardo, la deformazione raggiunge un valore pari ad $(1 - 1/e)$ del valore finale, cioè circa il 63% di esso. Se, dopo un certo tempo, viene tolta la sollecitazione, la deformazione raggiunta in quel momento è totalmente recuperabile, ancora in un tempo infinito. In pratica si considera il valore del tempo di ritardo: se questo è piccolo, il recupero ha luogo praticamente in un tempo finito.

Nel caso del vetro è importante notare come per temperature sufficientemente minori dell'intervallo di trasformazione, l'entità globale non supera all'incirca l'1 ÷ 2% della deformazione elastica istantanea ed è caratterizzata da un modulo elastico. Data la sua esiguità si può trascurare, in prima approssimazione, questo fenomeno e considerare il comportamento del vetro come elastico puro. Avvicinandosi all'intervallo di trasformazione, però, si ha un aumento dell'entità della risposta elastica differita per cui, per sollecitazioni prolungate nel tempo, occorre tenerne conto. Nello stesso intervallo di temperatura comincia però a manifestarsi, sempre in funzione del tempo, anche la deformazione viscosa pura per cui in sostanza, riassumendo tutti i discorsi fatti, si può rappresentare in generale il comportamento meccanico del vetro mediante un modello di quattro elementi, costituito da un modello di Maxwell e da uno di Kelvin – Voigt in serie (fig.11).

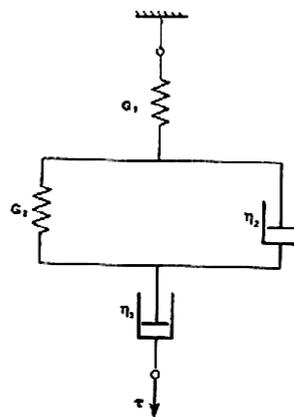


Fig.11 Modello a quattro elementi.

La fig.12 rappresenta appunto il comportamento di un materiale che presenta tutte le diverse componenti della deformazione. In questo caso la deformazione totale è data dalla somma di una deformazione elastica pura, di una deformazione elastica differita, e di una deformazione viscosa.

$$\gamma_{tot} = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = \frac{\tau_0}{G_1} + \frac{\tau_0}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{G_2}{\eta_2} \cdot t} \right) + \frac{\tau_0}{\eta_3} \cdot t$$

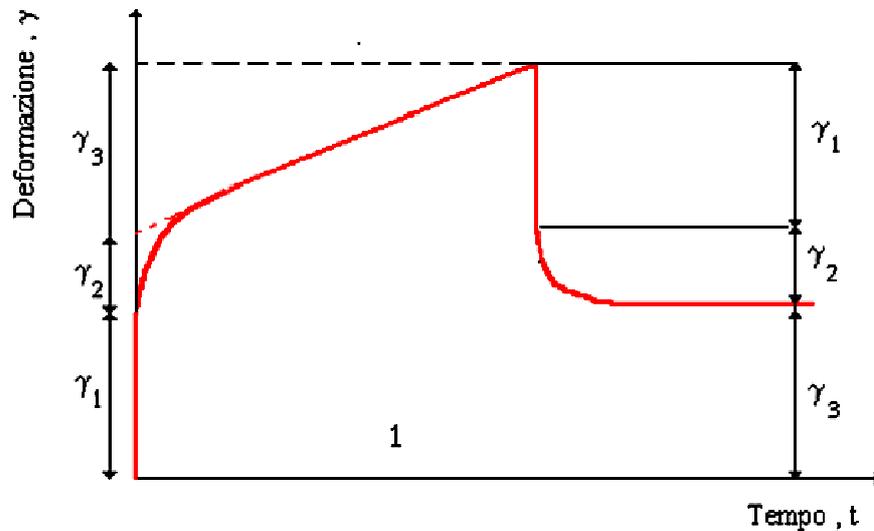


Fig.12 Analisi delle componenti della formazione totale, secondo il modello a quattro elementi.

La *fig.13* rappresenta il comportamento del vetro, sotto carico, a temperature crescenti. Si vede che:

- A basse temperature si può trascurare il termine relativo all'elasticità ritardata ed alla deformazione viscosa.
- Nell'intervallo di trasformazione si devono considerare tutti e tre i tipi di deformazione, tenendo conto però che le tre deformazioni non si susseguono l'una dopo l'altra, bensì la deformazione elastica differita e quella viscosa iniziano insieme e quindi si sovrappongono. A causa di questa sovrapposizione, e della conseguente comparsa di effetti irreversibili dovuti allo scorrimento viscoso, la deformazione che si consegue all'atto della applicazione del carico e per tutto il tempo di durata della deformazione elastica differita è maggiore di quella che si recupera togliendo il carico (notare infatti che nella *fig.12* la deformazione viscosa

viene estrapolata al t_0 per calcolare γ_2 , cioè l'effettiva deformazione elastica

differita).

- Ad alte temperature (e per tempi brevissimi) si può considerare solo il termine viscoso.

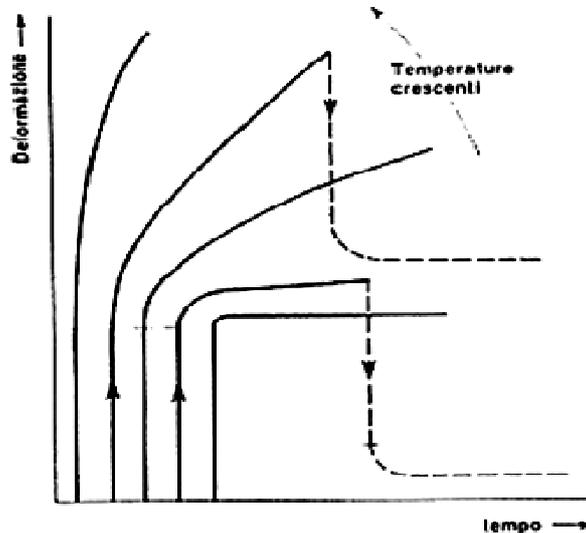


Fig.13 Deformazione sotto carico del vetro, nel tempo, a varie temperature.

Per quanto riguarda l'importanza del fattore tempo si può osservare che un vetro, il cui comportamento a bassa temperatura è elastico se considerato in un arco di tempo ragionevole, può presentare scorrimento viscoso e quindi dar luogo a deformazione permanente, se la sollecitazione è mantenuta per un tempo lunghissimo (ad es. una lastra di vetro, sottoposta all'azione del proprio peso, nell'arco dei secoli si ingrossa lievemente alla base). Alle alte temperature, al contrario, un liquido viscoso scorre immediatamente sotto l'azione di una sollecitazione tangenziale applicata: se però il tempo di applicazione della forza è brevissimo (dell'ordine del microsecondo), è ancora possibile osservare una risposta di tipo elastico, cioè il materiale si comporta come un solido elastico puro.

In base a quanto esposto, si rileva che il vetro può passare per diversi stati fisici, e ciò non solo in relazione alla temperatura, ma anche al tempo di esperienza.

L'importanza relativa delle componenti elastica e viscosa della deformazione in un solido visco – elastico come il vetro può essere evidenziata tramite il tempo necessario perché – sotto un carico costante applicato (modello di Maxwell) – la deformazione viscosa, funzione lineare nel tempo, raggiunga una entità pari a quella della deformazione elastica istantanea.

Quest'ultima è data da τ_0/G , mentre la deformazione viscosa è data dal prodotto della velocità di deformazione $\frac{d\gamma}{dt}$ per il tempo. Il tempo cercato, detto tempo di rilassamento, (si vedrà più avanti il motivo di tale denominazione) e perciò ricavabile dalla :

$$t_{rilass.} \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_0}{G}$$

Dove G è il modulo elastico (istantaneo) tangenziale in assenza di flusso viscoso. Ricordando che $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_0}{\eta}$ si ricava facilmente che

$$t_{rilass.} = \frac{\eta}{G}$$

Il fatto che un vetro sotto carico si comporti in modo prevalentemente elastico o viscoso dipende dalla durata dell'applicazione del carico in relazione al tempo di rilassamento. Il valore di G per un vetro da lastre è circa 3000 kg/mm²; a temperature tali per cui $\eta = 10^{14}$ poise o poco più, $t_{rilass.} = 330$ secondi. Sotto un tipico carico a breve termine a temperatura ambiente o prossima ad essa il vetro si comporta perciò elasticamente.

Alla temperatura di lavorazione normale (500 ÷ 600°C) la viscosità si riduce a $10^7 \div 10^8$ poise, a cui corrisponde un $t_{rilass.} = 3,3 \cdot 10^{-4}$ secondi: ora il vetro da lastre si comporta come un fluido viscoso, a velocità normali di deformazione.

Da quanto detto è evidente che un vetro si comporterà agli effetti meccanici come un liquido quando la durata massima delle sollecitazioni applicabili sperimentalmente supera apprezzabilmente il tempo di rilassamento, e si comporterà invece come un solido quando il tempo di rilassamento è superiore a qualsiasi ragionevole durata delle sollecitazioni a cui può essere sperimentalmente assoggettato. Nei casi intermedi sarà osservabile un comportamento viscoelastico.

Tra le due grandezze che concorrono a determinare il tempo di rilassamento, il modulo elastico tangenziale G presenta soltanto una modesta dipendenza dal materiale e dalla temperatura: mentre la viscosità η può presentare una notevolissima dipendenza da entrambi questi parametri.

4.2.5 Frattura del vetro

Il vetro è un materiale fragile, cioè la frattura avviene senza essere preceduta da una apprezzabile deformazione plastica; a livello atomico questo significa che la frattura avviene per distacco dei piani atomici contigui con completa separazione tra gli atomi.

Secondo la trattazione classica di Inglis, Griffith, Irwin si considera che il processo di frattura avvenga in un continuo elasticamente lineare ed isotropico: in tal senso si può parlare di *meccanica della frattura elastico-lineare*. Gli stress coinvolti sono molto complessi ma possono essere ricondotti alla sovrapposizione di tre tipi fondamentali (*fig.14*):

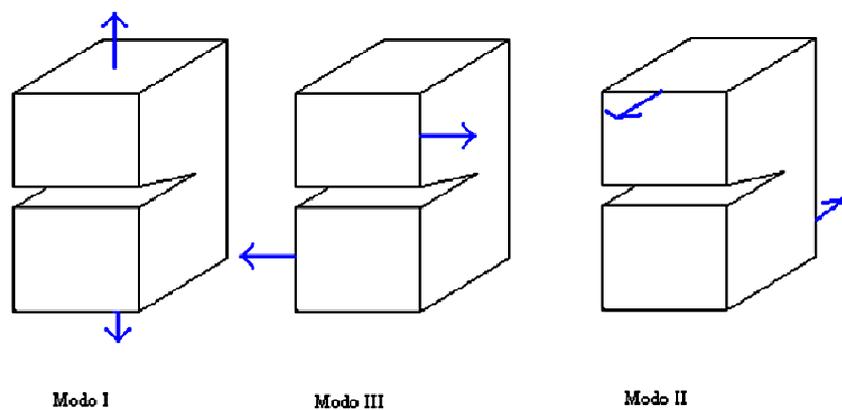


Fig. 14

Modo I: apertura della fessura su di un piano perpendicolare alla direzione di applicazione della forza.

Modo II: apertura della fessura su un piano parallelo alla direzione di applicazione della forza.

Modo III: frattura trasversale o antiplanare.

Per semplicità il modello I.G.I considera solo fratture del tipo I.

La frattura fragile ha due importanti caratteristiche:

1. la sollecitazione di frattura è molto inferiore al valore teorico di resistenza del materiale
2. i valori sperimentali degli sforzi di rottura registrati su campioni identici mostrano una notevole variabilità risultando compresi in una ampia fascia (a differenza della frattura duttile)

Nel 1920, Griffith fece l'ipotesi che la frattura nei materiali fragili ed in particolare nel vetro fosse imputabile alla presenza di microscopiche fratture sulla superficie. Per questa ragione il valore della resistenza reale del vetro risultava molto inferiore a quello della resistenza teorica.

La presenza di microfratture indebolisce il materiale poiché una sollecitazione anche modesta viene amplificata in corrispondenza delle estremità delle cricche causandone la propagazione e quindi la rottura del materiale stesso.

La meccanica della propagazione della frattura determina la rottura progressiva dei legami atomici al vertice della frattura stessa: il fattore di concentrazione degli sforzi aumenta congruentemente alla propagazione della fessura e questo determina una sempre più facile e veloce propagazione della cricca (fino ad una velocità paragonabile a quella del suono nel materiale in oggetto).

4.2.5.1 Resistenza alla frattura

Si deve distinguere tra una resistenza teorica ed una resistenza sperimentale le quali differiscono a causa dell'influenza di svariati fattori come la storia termica del vetro, la presenza di difetti superficiali ecc.

4.2.5.2 Resistenza teorica (secondo Griffith)

Essa è unicamente determinata dalla forza dei legami interatomici: questo assunto è vero in assenza di difetti. La resistenza teorica viene definita come il lavoro necessario per creare nuova superficie in conseguenza di una frattura

$$\sigma_{\text{teor.}} = \sqrt{\frac{4 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}}$$

dove E è il modulo elastico, γ è l'energia libera superficiale ed a è la distanza interatomica. Per i vetri silicatici $\sigma_{\text{teor.}} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ed è approssimativamente circa 1/10 del modulo elastico E.

4.2.5.3 Resistenza secondo Orowan

Analizziamo la curva delle forze che si manifestano tra atomi contigui al variare della loro distanza di equilibrio (*fig.15*).

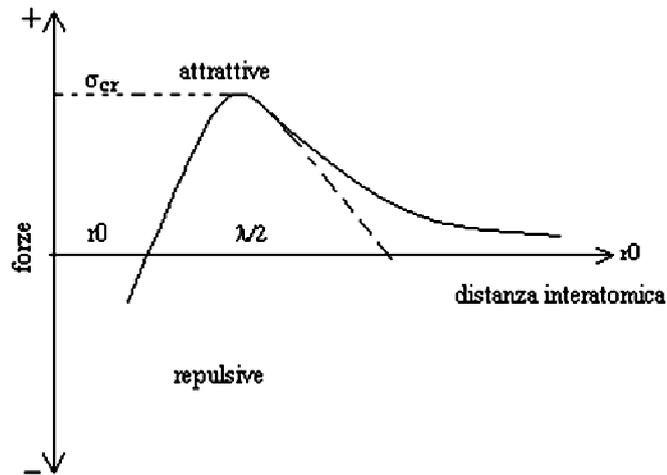


Fig.15 Forza interatomica per unità di area in funzione della distanza

Cercando di allontanare tra loro i due atomi si sviluppa una forza attrattiva che è rappresentata dal ramo positivo della curva, approssimabile ad una curva sinusoidale di passo λ , la cui ampiezza (forza attrattiva massima) è uguale alla forza necessaria per spostare in modo permanente gli atomi dalle loro posizioni di equilibrio. In definitiva essa rappresenta la tensione critica di decoesione ($\sigma_{critica}$).

Lo sforzo normale unitario σ sarà quindi dato dalla espressione:

$$\sigma = \sigma_{critica} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

dove con x si intende lo spostamento. Per spostamenti molto piccoli possiamo considerare, al posto della funzione seno, il suo argomento; quindi l'espressione diventa:

$$\sigma = \sigma_{critica} \cdot \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (1)$$

Per la legge di Hooke $\sigma = E \cdot \varepsilon$ con ε deformazione unitaria che si può considerare data dal rapporto tra lo spostamento iniziale degli atomi dalla loro posizione di equilibrio x e la loro distanza di equilibrio r_0 ; quindi:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \left(\frac{x}{r_0}\right) \quad (2)$$

Uguagliando la (1) e la (2) si ha:

$$\sigma_{critica} = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{E}{r_0}$$

Per valutare λ si consideri che il lavoro di decoesione per unità di superficie dovrà eguagliare l'energia superficiale delle due nuove superfici di frattura γ_s :

$$\int_0^{\frac{\lambda}{2}} \left(\sigma_{critica} \cdot \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right) dx = 2\gamma_s$$

dove l'integrale della espressione sopra riportata rappresenta il lavoro compiuto dallo sforzo σ . Risolvendo si ha:

$$2\gamma_s = \frac{\lambda \cdot \sigma_{critica}}{\pi}$$

sostituendo il valore di λ della 5 nella 4 si ottiene la tensione critica di decoesione ovvero la resistenza teorica del materiale:

$$\sigma_{critica} = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma_s}{r_0}}$$

L'energia superficiale per i solidi al pari di r_0 non varia molto da solido a solido e quindi la resistenza teorica è in funzione del modulo elastico E. Si può calcolare che la resistenza teorica è E/10, ovvero i materiali idealmente fragili si rompono teoricamente a circa il 10% di deformazione unitaria; in pratica tuttavia si osserva che la maggior parte dei materiali fragili si rompe a 10^{-3} E ed anche meno: la frattura si ha in corrispondenza di valori circa due ordini di grandezza più bassi di quelli teorici.

Per un vetro piano la resistenza può aggirarsi sugli 8-10 kg/mm² (valore medio del carico di rottura a trazione da flessione) mentre nel caso di fibre di vetro del diametro di qualche micron si può arrivare a valori di 300-350 Kg/mm², questo a causa dell'assenza di difetti ed anche perché l'eventuale azione di questi ultimi è resa meno efficace dallo stiramento lungo la direzione di trafilatura.

Nel trattare la frattura di vetri si deve anche esaminare il comportamento di questo materiale sotto sollecitazioni del tipo di quelle che possono derivare da urti improvvisi e violenti; la capacità di un vetro di resistere a carichi estremamente concentrati viene definita, sia pure in modo alquanto impreciso, come "durezza" del vetro.

La misura di questa proprietà dipende dal tipo di prova utilizzato per valutarla: nel caso del vetro si possono impiegare prove di *durezza alla scalfittura*, *durezza alla penetrazione* e *durezza alla abrasione*.

1. la durezza dei vetri misurata con metodi basati sulla scalfittura è compresa all'incirca tra 5,4 e 6,3 gradi della scala Mohs, cioè tra quella dei minerali Apatite e Quarzo
2. la durezza alla penetrazione viene misurata con un microscopio in base alle dimensioni dell'impronta lasciata da un penetratore di diamante, a forma di piramide a base quadrata caricato con un peso noto variabile ad esempio dai 30 g ai 100 g (metodo Vickers). Si ottiene una microdurezza compresa, a seconda del tipo di vetro, tra i 400 kg/mm² ed i 700 kg/mm². Bassi valori di microdurezza sono mostrati da vetri con alte percentuali di modificatori di reticolo (come vetri alcalini o piombici). Al contrario vetri borosilicatici contenenti alte percentuali di formatori di vetro manifestano anche alte resistenze alla penetrazione
3. una misura comunemente eseguita di durezza alla abrasione è quella nella quale un materiale abrasivo viene spruzzato o fatto strisciare sulla superficie del vetro e poi viene misurata la quantità di materiale asportato oppure la profondità del solco.

La resistenza all'urto di un vetro può essere valutata facendo cadere pesanti sfere di acciaio su una lastra piana appoggiata orizzontalmente; in questo caso si riscontra che l'energia necessaria per causare la rottura diminuisce all'aumentare della velocità d'urto e al diminuire del diametro della sfera d'acciaio impiegata.

Per basse velocità d'urto l'energia di caduta viene completamente trasformata in energia elastica flessionale al momento della frattura (che presenta aspetto e modalità analoghe a quelle ottenibili per semplice flessione); ad alte velocità d'urto si ha invece il contributo di tensioni vibrazionali che si propagano in tutte le direzioni dal punto di impatto e si sommano alle tensioni da flessione abbassando ulteriormente la resistenza della lastra.

In quest'ultimo caso la frattura può essere di tipo "hertziano" con la formazione di un tipico cono di frattura in corrispondenza del punto di impatto.

4.2.6 Fatica e durabilità

La velocità di crescita subcritica della frattura ha come conseguenza che, in un vetro sottoposto a stress, le fratture presenti sulla superficie tendono ad allargarsi finché non si arriva ad una lunghezza tipica allorché si ha una propagazione spontanea della frattura.

In pratica gli oggetti se sottoposti ad uno stress tendono a rompersi dopo un certo tempo: in questo caso si parla di *fatica*.

La fatica è caratterizzata dal fatto che si presenta nei materiali a contatto con una atmosfera con un certo grado di umidità relativa, non si manifesta a bassa temperatura ed anzi l'aumento di temperatura favorisce la fatica; essa è inoltre indipendente dalle dimensioni della frattura.

4.3 Proprietà termiche

4.3.1 Calore

L'energia infrarossa è quella che riscontriamo ogni giorno sotto forma di calore: la luce del sole, il fuoco, un termosifone o un marciapiede caldo. In termini di energia, si trova tra le radiazioni visibili e le microonde dello spettro elettromagnetico. La percentuale di energia radiante emessa per intervalli di unità di lunghezza d'onda è chiamata la **funzione di distribuzione di energia spettrale**.

Come indicato nel diagramma che segue solamente una banda molto stretta compresa tra i 380 nm e 780 nm dello spettro solare ricevuto dalla superficie della terra è visibile all'occhio umano, mentre le radiazioni sotto i 380 nm (ultraviolette) e tra 780 nm e circa 3000 nm (vicino infrarosso) ed oltre sono non percepibili dall'occhio.

Quando i raggi infrarossi colpiscono la superficie del vetro, possono essere: riflessi, trasmessi or assorbiti.

4.3.2 Riflessione Energetica

Percentuale dell'energia che, emessa dall'insieme dell'irraggiamento solare, viene riflessa dalla parete vetrata.

4.3.3 Trasmissione Energetica

Percentuale dell'energia che, emessa dall'irraggiamento solare, attraversa la parte vetrata.

4.3.4 Emissività

E' la capacità di una superficie di assorbire o emettere radiazioni elettromagnetiche. Per natura, il vetro è dotato di alta emissività. Però quando si depone su una lastra di vetro un rivestimento basso emissivo (Low-E in inglese), la superficie di vetro non assorbe la radiazione energetica ma la riflette all'interno della stanza, aumentando il valore U (trasmissione termica) della vetrata. La sezione Leggi e Normative per l'Edilizia riprende le disposizioni normative in materia di efficienza energetica e di rendimento energetico nell'edilizia.

4.3.5 Fattore Solare

Frazione di energia solare che complessivamente oltrepassa la vetrata rispetto alla totale incidente.

4.3.6 Coefficiente di Shading

Rapporto tra guadagno solare della vetrata e guadagno solare di una lastra di vetro chiaro di spessore 3 mm.

4.3.7 Assorbimento energetico

Frazione di energia solare che viene assorbita dal vetro rispetto alla totale incidente; viene utilizzato per valutare il rischio di rottura per shock termico. Il tipo di **coating** utilizzato influisce su tutti questi fattori. Pilkington ha sviluppato un'eccellente gamma di vetri per il controllo solare per rispondere alle esigenze di efficienza energetica delle piccole e grandi superfici vetrate di tutte le categorie di edifici.

4.3.8 Trasmissione di calore

Ogni differenza di temperatura comporta un trasferimento di calore dall'area a temperatura maggiore a quella a temperatura minore. Il calore può essere scambiato in tre modi:

- per convezione
- per conduzione
- per irraggiamento

Per conduzione: la quantità di energia trasferita per conduzione dipende dalla differenza di temperatura tra le due facce e dalla conducibilità termica del materiale. La conducibilità termica del vetro è : $\lambda=1.0 \text{ W/(mK)}$. Potenza termica scambiata attraverso una parete piana.

$$\dot{Q} = -\lambda A \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{legge di Fourier})$$

Ove A è l'area della parete, λ è conduttività termica e T è la temperatura.

Per convezione: è il trasferimento di calore tra la superficie di un solido e un liquido o un gas. Questo tipo di meccanismo è legato al movimento del fluido.

$$\dot{Q} = hA \cdot \Delta T \quad (\text{legge di Newton})$$

Ove A è l'area, h è coefficiente di convezione e ΔT è la differenza di temperatura corrispondenti dalle due facce della parete interna ed esterna.

- I coefficienti di scambio termico dipendono dalla velocità del fluido e dalla temperatura.
- h_e e h_i i coefficienti di scambio termico esterno ed interno.
- Valori standard sono $h_e = 23 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ $h_i = 8 \text{ W/(m}^2\text{K)}$

Per irraggiamento: calore trasferito per irraggiamento tra due corpi a temperatura differente. A

temperatura ambiente questa temperatura ha lunghezza d'onda di $5\mu\text{m}$. Essa è proporzionale

all'emissività dei corpi. Emissività normale dei vetri è 0,89 ma l'uso di coating a bassa emissività può ridurlo di 0,1.

4.3.9 U (trasmittanza termica)

Dà perdita di calore attraverso una superficie per conduzione, convezione e irraggiamento, per metro quadrato e per una differenza di temperatura di 1 K, tra l'interno e l'esterno.

La quantità di calore scambiata è data dalla relazione:

$$Q = U \cdot \Delta T = \frac{1}{R} \cdot \Delta T$$

$$U = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_i} + \sum_1^n \frac{s_i}{\lambda_i} + \frac{1}{h_e} \right)}$$

Ove R è noto come resistenza termica. Q il calore scambiato e U la trasmittanza termica (per una parete piana) che è inversamente proporzionale alla R .

4.3.10 Limitazioni della temperatura nell'uso dei vetri

Limiti di utilizzo	Limiti normali	Limiti estremi
vetro comune	100-110 °C	450 °C
vetri alluminio – silicatici	200 °C	650 °C
vetri boro silicatici	230 °C	450 °C
vetri al piombo		300-380 °C
vetro di silice	900 °C	1300 °C

Per limiti estremi di utilizzo si intendono quelle temperature per le quali il vetro subisce fenomeni di scorrimento viscoso ($\eta \approx 10^{15}$ Poise). A queste temperature i vetri sono vulnerabili per shock termico, se il vetro è temprato anziché ricotto si innalzano i limiti normali di utilizzo ma si abbassano quelli estremi a causa del rilassamento completo delle tensioni per scorrimento viscoso.

4.3.9 Resistenza allo shock termico

Si definisce come 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.

Il massimo sforzo di trazione ammissibile per un vetro è dell'ordine di 1 Kg/mm^2 a cui corrisponde una resistenza agli sbalzi di temperatura di circa 20 °C per il vetro comune, di 65 °C per il vetro borosilicatico e di 300 °C per il vetro di silice.

E' molto difficile calcolare gli sforzi termici transitori tuttavia si può affermare che bruschi aumenti di temperatura sono assai meno pericolosi di repentini raffreddamenti in quanto nel primo caso si manifestano sforzi superficiali di compressione mentre nel secondo si originano sforzi di trazione (che favoriscono il propagarsi delle fratture).

4.4 Proprietà chimiche dei vetri

4.4.1 Attacco dell'acido fluoridrico

Il vetro silicatico è attaccato a temperatura ambiente in maniera evidente dall'acido fluoridrico HF, anche se la velocità di reazione è in genere bassa e decresce nel tempo a causa della permanenza dei prodotti di reazione sulla superficie.

4.4.2 Reazione in un mezzo acquoso

Il reticolo silicico reagisce con acqua, si ha la rottura di un ponte ossigeno con la formazione di gruppi terminali -OH, la reazione può proseguire con formazione di acido silicico Si(OH)_4 che viene rimosso dall'ambiente di reazione sotto forma di sospensione colloidale.

La reazione è più rapida in presenza di elementi alcalini nel vetro essa è anche favorita da un ambiente debolmente acido; in questo caso si ha uno scambio ionico tra il protone H^+ e lo ione alcalino R^+ , in seguito per l'aumento del pH del mezzo acquoso si ha un attacco alcalino con rottura del reticolo.

4.4.3 Reazione in soluzione alcalina

I vetri silicatici sono attaccabili da soluzioni alcaline come possiamo vedere dalla reazione riportata più avanti, in questo caso il gruppo OH^- funziona da catalizzatore e fa procedere la reazione con una velocità sufficientemente alta da provocare un severo attacco alla struttura silicea del vetro.

Il rapporto *superficie di attacco / volume di soluzione estraente* è molto importante: infatti se un grande volume d'acqua è in contatto con una superficie vetrosa la concentrazione ossidrilica rimane relativamente bassa e quindi è necessario un tempo maggiore per far crescere il pH al di sopra di 8,5 e dar luogo al *II stadio della corrosione* in cui i danni si fanno più rilevanti, d'altra parte un sottile film di condensa sulla superficie vetrosa provoca un rapido innalzamento del pH.

Questo fenomeno è di grande importanza commerciale quando si pensi che le lastre di vetro piano confezionate per il trasporto si trovano in media ad una distanza di 0,0127 cm l'una dall'altra e quindi si deve evitare il formarsi di condensa tra le lastre poiché in questo caso il pH del mezzo acquoso salirà molto rapidamente.

Il primo stadio del processo di corrosione termina quando il pH del mezzo acquoso ha raggiunto il valore di 8,5-9, a quel punto allo scambio ionico subentra la dissoluzione del network come si può osservare da esperimenti in camera di corrosione che mettono in evidenza, nel mezzo acquoso la presenza di prodotti della demolizione del network come metalli e modificatori di reticolo e silice, questo processo può provocare seri danni alla superficie del vetro fino alla frattura del materiale.

La corrosione nei vetri è funzione della loro composizione e delle condizioni ambientali come messo in evidenza da Douglas ed El Shamy in *fig.16* osserviamo una alta velocità di estrazione dei metalli alcalini fino a pH 9 mentre per valori di pH superiori il grafico si inverte in favore del silicio, il punto di incrocio, chiamato pH di equilibrio del vetro, si trova tra pH 9 e 10 e dipende dalla composizione.

Nelle condizioni normali di utilizzo le variabili condizioni atmosferiche provocano una situazione dinamica sulla superficie del vetro che difficilmente consente il raggiungimento del secondo stadio della corrosione, il fenomeno corrosivo è trascurabile e limitato alla lisciviazione degli ioni alcalini nelle immediate vicinanze della superficie vetrosa; questo favorisce la formazione di uno strato vetroso ricco in silicio che, in assenza di innalzamenti di pH funziona da barriera contro un'ulteriore corrosione, a meno che condensazioni e successive evaporazioni del vapor acqueo presente non determinino una concentrazione di sali alla superficie ed un conseguente aumento della alcalinità.

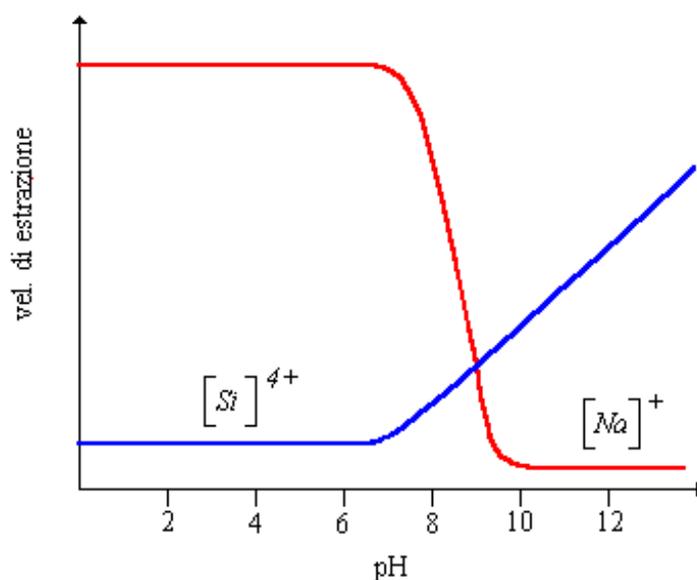


Fig.16 Velocità di corrosione di un vetro silicatico in funzione del pH

4.4.4 Resistenza agli acidi

Un campione di vetro della forma di una lastra con facce parallele e di superficie minima di 300 cm² viene fatto bollire in una soluzione 6N di HCl, la classe di appartenenza viene stabilita in base alla perdita in peso espressa in mg. per dm² di superficie.

4.4.5 Resistenza agli alcali

Il campione di superficie compresa tra 10 e 15 cm² viene fatto bollire in una capsula di argento a riflusso per 3 h con una soluzione 1N di NaOH e Na₂CO₃, anche in questo caso la classe di appartenenza viene stabilita in base alla perdita in peso espressa in mg. per dm² di superficie.

4.4.6 Resistenza in acqua

Due grammi di vetro macinato (dimensioni delle particelle 0,315-0,5 mm) vengono scaldati a 98° C per 60' in 50 mL di acqua distillata, la soluzione risultante viene titolata con una soluzione 0,01 N di HCl fino a viraggio con rosso metile, la classe di appartenenza viene stabilita dai mL di soluzione acida consumata per arrivare al punto di viraggio¹².

4.4.7 Trasformazioni superficiali dei vetri

Le modificazioni superficiali dei vetri sono state raggruppate da Hench in cinque tipologie principali *fig.17*.

¹² Per quanto riguarda le superfici smaltate di supporti ceramici vengono utilizzate le norme EN 122.

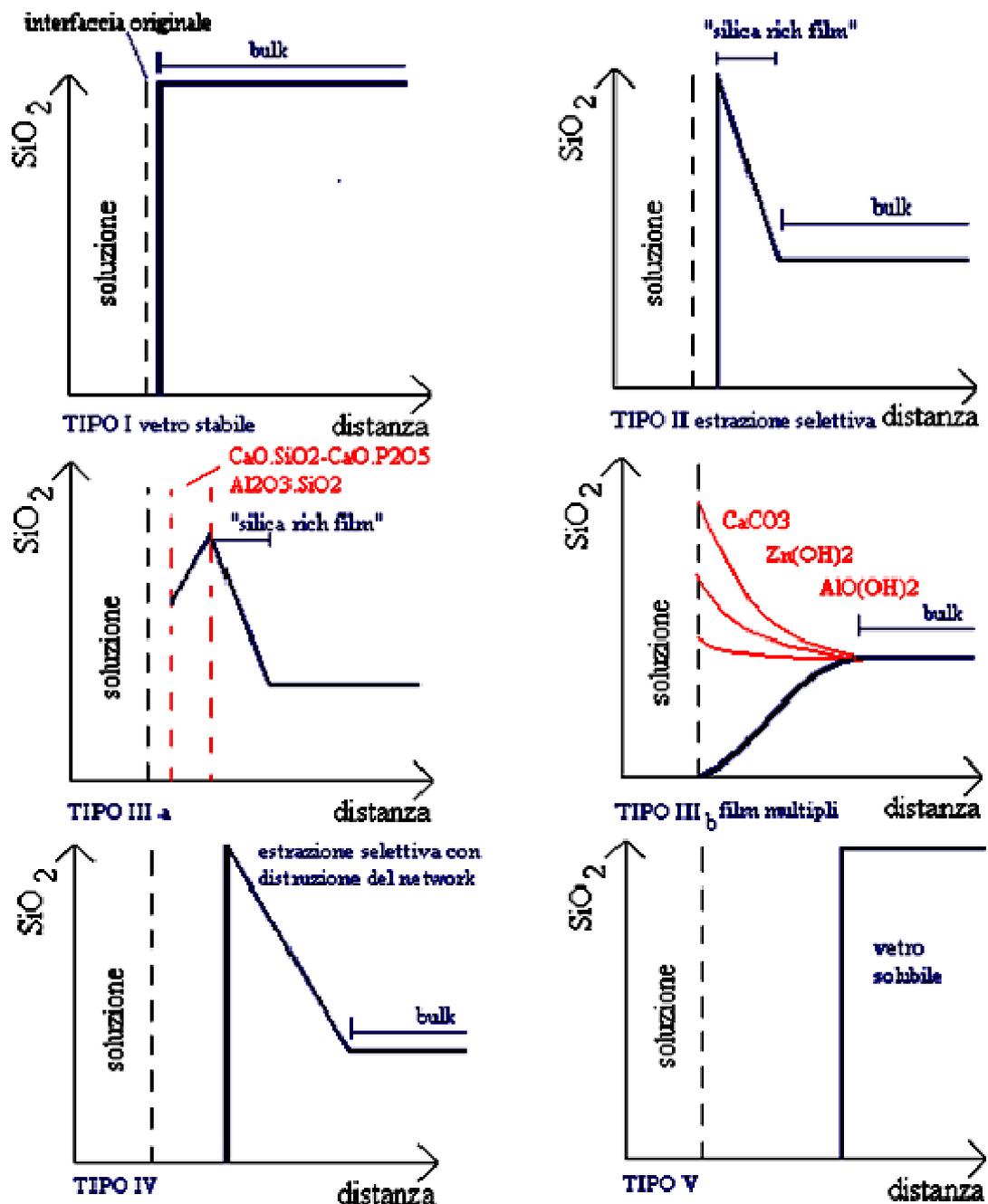


Fig.17 I cinque tipi di superficie vetrosa definiti da Hench (1982)

Superficie di tipo I : è una superficie idrata di spessore molto sottile inferiore a 5 nm che dà origine ad un vetro molto resistente senza che vi siano evidenti cambiamenti composizionali.

Superficie di tipo II : in questo caso si forma uno strato superficiale ricco in silice a causa della perdita in alcali per reazione di scambio ionico senza tuttavia che vi sia distruzione del network siliceo; anche in questo caso si ha superficialmente la formazione di un vetro all'idrogeno che aumenta la durabilità della superficie del manufatto.

Superficie di tipo IIIa IIIb : si creano in questo caso degli strati protettivi a base di silicati o di altri idrossidi inerti all'attacco chimico, siamo in presenza di vetri estremamente durabili sia in ambiente acido che alcalino. In questo caso la presenza di ioni Al^{3+} riduce fortemente la corrosione del vetro per la formazione di un idrossido di alluminio.

Superficie di tipo IV: si crea un film superficiale di un vetro ricco in silice ma in questo caso si ha la progressiva distruzione del reticolo siliceo spesso dovuta all'insufficiente contenuto in vetro-formatori (SiO_2) (<66,7% Mol) tale da garantire il legame via ponti ad ossigeno della struttura.

Superficie di tipo V: è tipica di un vetro molto solubile in un mezzo acquoso; l'attacco in questo caso procede con velocità uniforme mentre la superficie che subisce l'attacco viene continuamente rinnovata tanto da trarre in inganno l'osservatore ed apparire del 1° tipo.

4.5. Proprietà ottiche dei vetri

La più importante proprietà dei vetri comuni, cioè la loro trasparenza, ne determina, unitamente proprietà quali la durezza e la stabilità chimica, i principali impieghi per lastre da finestra, contenitori, cristalli per auto, ecc. Oltre a queste applicazioni di massa, le proprietà ottiche sono importanti nella fabbricazione di lenti, vetri per ottica, specchi, vetri colorati, vetri lattei e di tipi nuovissimi di vetri quali foto tropici e i fotosensibili.

Per trasparenza s'intende la capacità di trasmettere le radiazioni comprese nel campo del visibile. Perché un materiale sia trasparente occorre che esso sia omogeneo, almeno entro una scala confrontabile con la lunghezza d'onda della luce, e che abbia un basso coefficiente di assorbimento, almeno nei confronti di alcune lunghezze d'onda.

Per quanto riguarda il primo requisito, osserviamo che nei vetri si possono avere rifrazioni o riflessioni interne in corrispondenza ai bordi di separazione tra zone del materiale a diverso indice di rifrazione. Se il numero di tali bordi è limitato e lo spessore è piccolo, il materiale appare traslucido.

Per quanto riguarda il secondo requisito osserviamo che tutti i materiali, in misura maggiore o minore, assorbono energia da un fascio di luce. La legge di Lambert dice che, all'interno del materiale, l'intensità della luce diminuisce esponenzialmente con la distanza:

$$I = I_0 e^{-\beta d} \quad (\text{legge di Lambert})$$

ove I_0 è l'intensità alla distanza $d = 0$ e β è il coefficiente di assorbimento del materiale. Se β è piccolo per tutte le radiazioni nel campo del visibile il materiale è trasparente alla luce, se β varia molto con la lunghezza d'onda delle varie radiazioni il materiale è colorato. Per vetri ottici β vale circa 1 m^{-1} nell'interno campo del visibile, perciò si perde circa l'1% dell'intensità della luce per ogni centimetro di vetro attraversato.

La **legge di Lambert** vale all'interno del materiale : se si considera invece l'intensità I_t di radiazione trasmessa oltre un blocco di materiale, rispetto all'intensità incidente I_i , occorre tener conto della frazione riflessa alle due interfacce tra il blocco ed il mezzo circostante. Si definisce allora una trasmittanza T

$$T = \frac{I_t}{I_i} = (1 - R)^2 \cdot e^{-\beta s}$$

Ove s è lo spessore del blocco di materiale, ed R è la frazione riflessa a ciascuna interfaccia. Tale frazione, per radiazione incidenti perpendicolarmente o quasi, è data da:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

Ove n è il rapporto tra l'indice di rifrazione del materiale e quello di mezzo circostante. (Se l'incidenza è obliqua, R dipende dall'angolo di incidenza).

4.5.1. Indice di rifrazione

L'indice di rifrazione, n , dipende dalla lunghezza d'onda della luce incidente.

Poiché nei vetri ordinari l'indice di rifrazione vale circa 1,5 R sarà pari a 0,04 cioè il 4% della radiazione incidente viene riflessa ad ogni interfaccia. Si può rendere il vetro ancora meno riflettente ricoprendolo con uno strato di vetro (a base di fluoruri) a indice di rifrazione più basso; oppure più riflettente, per scopi decorativi, con l'applicazione di strati di ossidi ad altro indice di rifrazione (che danno iridescenza), o anche mediante metallizzazione (come si fa negli specchi, in cui la frazione riflessa può arrivare all'80% ÷ 90%).

I vetri ordinari appaiono trasparenti nel campo del visibile poiché l'energia necessaria per eccitare gli elettroni è tanto grande che le radiazioni a ciò idonee devono avere una frequenza molto elevata. Si avrà perciò un forte assorbimento nel campo delle radiazioni ultraviolette. Sempre nel legame tra gli ioni silicio e ossigeno, danno luogo ad un forte assorbimento localizzato nel campo infrarosso.

La rifrazione è un fenomeno per cui una radiazione nell'attraversare la superficie di separazione tra due mezzi varia la direzione in cui si propaga. Ciò avviene in quanto la velocità di propagazione di un'onda è diversa in mezzi diversi. L'indice di rifrazione n di un materiale è appunto il rapporto tra la velocità di un'onda nel vuoto e la corrispondente velocità entro il materiale. Nei solidi trasparenti l'indice di rifrazione n è facilmente determinabile in base alla legge di Snell:

$$n = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\omega_1}{\omega_2} \quad (\text{legge di Snell})$$

In cui θ_1 e θ_2 sono gli angoli formati dal raggio incidente e dal raggio rifratto con la normale alla interfaccia di separazione, con la quale sono complanari, e ω_1 e ω_2 rappresentano le velocità della radiazione rispettivamente nel vuoto e nel materiale considerato.

4.6 Proprietà elettriche dei vetri

Il vetro è largamente impiegato nella fabbricazione di prodotti elettrici di ogni genere (lampade, valvole elettroniche, isolatori, condensatori, ecc.) e anche di componenti elettronici. Oltre alla desiderata gamma di proprietà elettriche, il vetro offre vantaggi di formabilità, di costo, di

durabilità chimica, ecc., nonché proprietà specifiche quali la trasparenza alle radiazioni luminose e la saldabilità con vari metalli.

4.6.1 Conducibilità elettrica ed elettronica

Il vetro comune a temperatura ambiente è un buon isolante elettrico: la resistività ρ (resistenza di un corpo cilindrico di lunghezza 1 cm di sezione 1 cm²) di un vetro da lastre è infatti di circa 10¹² ohm·cm. La sua limitata conducibilità elettrica è di tipo ionico ed è legata alla mobilità degli ioni più debolmente legati presenti entro la struttura: così ad esempio nei vetri sodico – calcici è lo ione sodio che spostandosi da una cavità reticolare all'altra dà luogo al flusso di corrente, mentre il reticolo può essere considerato rigido, data la scarsissima mobilità degli ioni che lo costituiscono.

La dipendenza della conducibilità dalla temperatura è di tipo esponenziale, cioè si ha:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{Q_\sigma}{RT}}$$

Dove σ_0 e Q_σ sono costanti per un vetro di data composizione: σ_0 dipende dalla probabilità del salto, mentre Q_σ è l'energia di attivazione del processo ed è compresa tra 7 e 20 Kcal/mole.

4.7 Principali cause del deterioramento del vetro

4.7.1 Composizione chimica:

- alte percentuali di ossidi alcalini
- basso contenuto di silice e di vetro-stabilizzatori

4.7.2 Cause fisiche:

- cristallizzazione
- microfratture
- bassa resistenza meccanica
- bassa resistenza allo shock termico

4.7.3 Cause ambientali:

- temperatura
- vibrazioni
- grado di umidità
- inquinamento
- presenza di microorganismi
- rapporto superficie esposta/volume mezzo acquoso

4.7.4 Cause antropiche:

- cattiva conservazione
- errati interventi di pulizia e di restauro

4.8 Vetro e ambiente

Il vetro è il materiale più adatto nella produzione di contenitori destinati all'uso alimentare. Esso è sicuramente un materiale igienico: non contiene sostanze tossiche ed è molto resistente al deterioramento.

Le piccole quantità di componenti di vetro che si sciolgono nella soluzione contenuta sono prodotti inerti ed atossici, come sodio, calcio e silice, elementi comunemente presenti anche nelle acque minerali. Il contenitore in vetro può essere sterilizzato senza modificare la soluzione contenuta. Il vetro è un materiale adatto per conservare. Fra le tante qualità del vetro vi è anche l'assenza di tossicità e la sua completa riciclabilità.. Esso è un materiale inerte, cioè non contamina l'ambiente dal quale viene lentamente trasformato in silicati; non solo, ma esso è anche un materiale ideale per bloccare componenti pericolosi che possono essere fusi nel vetro e inertizzati nella sua struttura.

A differenza di altri materiali, può essere rifuso infinite volte conservando le sue proprietà. Il riciclo del vetro è un processo ecologico in tutti i suoi aspetti. Esso riduce la quantità di rifiuti da trattare o gettare in discarica, consentendo, oltre a ridurre il danno ambientale, un risparmio sui costi di trasporto e smaltimento dei rifiuti. La rifusione del rottame riduce, inoltre, la quantità di materie prime necessarie per la produzione, soprattutto di sabbie silicee e di carbonato di calcio, riducendo quindi i danni all'ambiente derivanti dallo sfruttamento delle cave, a tutto vantaggio del territorio. Inoltre, riduce anche il consumo di energia ; ogni tonnellata di rottame rifuso permette di risparmiare 1,2 tonnellate di materie prime e circa 100 Kg di combustibile. L'utilizzo di rottame di vetro nella miscela vetrificabile, abbassa la temperatura necessaria alla fusione e di

conseguenza occorrono minori quantità di combustibile per la fusione. Ormai siamo abituati a separare il vetro dagli altri rifiuti domestici ed a deporlo nelle apposite campane. Da là il vetro viene trasportato in centri di trattamento, selezionato per colore, separato da altri materiali contaminanti (metalli, ceramica), pulito, macinato in una materia prima per la fusione, il rottame. Oltre al risparmio energetico, il rottame riduce l'inquinamento dovuto ai fumi di combustione. Milioni di quintali di olio combustibile sono risparmiati ogni anno in Europa grazie al riciclo del vetro; alcuni forni, usati per la produzione di contenitori colorati, utilizzano oltre il 90% di rottame nella miscela vetrificabile. Inoltre è ridotta l'emissione di CO₂, il gas che provoca l'effetto serra, in quanto viene eliminato il contributo di anidride carbonica derivante dalla decomposizione dei carbonati presenti nelle materie prime. Il vetro che non può essere completamente riciclato per fusione (ad esempio gli schermi TV, il vetro colorato dei finestrini delle auto ...) trova altri impieghi. Esso è utilizzato nella produzione di fritte ceramiche, di fibre di vetro per l'isolamento termico, come additivo nella produzione di asfalti, ecc. La ricerca è oggi orientata a studi finalizzati al riciclo totale. Nel prossimo futuro in Europa tutto il vetro prodotto sarà interamente riciclato.

5. Tipi di vetro, tecniche di produzione e lavorazione

5.1 Tipi di vetro

Il vetro esiste anche allo stato naturale. Il più abbondante è l'ossidiana, un materiale lucido scuro, molto duro, formatosi nelle rocce vulcaniche e che l'uomo imparò a lavorare per preparare manufatti (lame, punte di freccia, ecc.) oltre un milione di anni fa, nel periodo preistorico. Le tectiti sono piccoli ciottoli vetrosi formati per impatto di meteoriti con la superficie terrestre. Basta anche un fulmine improvviso su una spiaggia per trasformare la silice in fili, o blocchi di vetro, le *folgoriti*. Tra i materiali artificiali, il vetro è uno dei più utilizzati e certamente il più versatile, con tante proprietà talmente uniche (facile da modellare, trasparente, durevole, poco costoso), che difficilmente sarà sostituito, in molte applicazioni, da altri materiali.

Esistono numerosi tipi di vetro che possono essere classificati in diversi modi in base:

- alla tecnica di lavorazione (soffiato, pressato, stampato...);
- all'impiego (per uso farmaceutico, alimentare, per l'edilizia, per ottica...);
- all'aspetto (colorato, incolore, trasparente, opaco,...);
- a particolari proprietà (neutro, biocompatibile, atermico...);
- alla resistenza chimica (inerte, durevole, poco durevole, solubile...);
- alla composizione chimica (quarzo, silico-sodico-calcico, borosilicato, al piombo ...).

Di seguito si riporta una descrizione delle principali classi composizionali.

5.1.1 Silico – sodico – calcico

Al gruppo del *vetro silico-sodico-calcico* (vetro comune), appartiene la più vasta produzione vetraria come le lastre per edilizia, arredamento e auto, le bottiglie, il vetro da tavola, ecc. commercialmente viene distinto in base al colore in bianco (perfettamente decolorato), mezzo bianco, colorato (verde, ambra...). L'ossido di calcio, che nella miscela vetrificabile non supera, in peso, il 12-13%, viene, in parte, sostituito da altri ossidi bivalenti quando si vuole ottenere vetro con particolari proprietà chimico-fisiche. L'ossido di magnesio (MgO), oltre a migliorare la fusibilità e la lavorabilità del vetro, riduce la tendenza alla devitrificazione. L'ossido di bario (BaO) migliora la lavorabilità, impartisce brillantezza e influisce sulle caratteristiche dielettriche e di resistenza elettrica del vetro. L'ossido di zinco (ZnO) riduce il coefficiente di dilatazione e migliora la resistenza chimica dei vetri. Un suo impiego consistente è previsto nelle composizioni dei vetri opale e in quelle dei vetri colorati al solfo-seleniuro di cadmio in cui è determinante per lo sviluppo del colore rosso. Infine l'allumina (Al_2O_3), introdotta nel vetro al

posto della silice, agisce sulla viscosità, sul coefficiente di dilatazione, sulla resistenza meccanica e chimica del vetro.

5.1.2 Vetro piano

La necessità di schermare le finestre con materiali trasparenti indirizzò la produzione del vetro alla realizzazione di lastre già in epoca romana. Le lastre di piccole dimensioni, non più di 50x80 cm, erano prodotte colando il vetro su una piastra e tirandone le estremità con pinze o altri attrezzi fino a riempire i bordi di uno stampo. Queste lastre sono facilmente riconoscibili per l'irregolarità dello spessore, sottile al centro e spesso e arrotondato ai bordi. Il maggior impulso alla fabbricazione delle lastre venne, probabilmente, dalla diffusa utilizzazione di vetrate policrome, legate al piombo, a partire dall' VIII secolo, ma in modo massiccio dall' XI secolo nella costruzione delle cattedrali gotiche in Europa. Ma fu dal XVII secolo che si svilupparono metodi più sofisticati e meno costosi per produrre lastre di dimensioni sempre più grandi e spessori regolari ed uniformi. Le lastre trovarono impiego diffuso anche nell'edilizia civile fino ad arrivare ai giorni nostri con lo sviluppo delle facciate strutturali, dove intere pareti di grattacieli ed edifici commerciali sono fatte in vetro e l'impiego del vetro nei mezzi di trasporto. Le tecniche che si susseguirono furono, dopo il vetro colato, il sistema dei dischi, quello del cilindro, la colatura tra rulli e, nel 1900, con l'avvento della produzione continua, prima il vetro tirato e poi, dai primi anni sessanta, la tecnica float che ha completamente soppiantato le altre tecnologie.

5.1.3 Vetri laminati o stratificati

E' per puro caso che il chimico francese Benedictus inventò nel 1903 il vetro stratificato. Esso è costituito da due o più lastre di vetro comune o temprato, incollate tra loro da sottili strati di materiale plastico, il butirrato di polivinile (P.V.B.) che può essere incolore e trasparente o colorato, xerigrafato, ecc. Quest'ultimo presenta una buona aderenza al vetro ed un alto grado di allungamento, prima di rompersi. Il vetro laminato è molto resistente agli urti; quando viene colpito da un corpo estraneo, la rottura rimane localizzata al punto di impatto.

Lo strato di P.V.B. trattiene i pezzi di vetro al loro posto, diminuendo il rischio di tagli causati da schegge e, inoltre, assorbendo l'energia residua del corpo, ne impedisce il passaggio, se l'impatto non è sproporzionato.

Oltre al P.V.B., vengono usati, come intercalari, anche altri materiali plastici. I vetri laminati trovano impiego come vetri di sicurezza nei parabrezza di auto, treni, aerei, ecc. ; ancora nelle pareti in vetro in modo da resistere a eventuali rotture che possono, nell'eventuale caduta provocare danni a persone o a cose, ma anche come protezione contro atti di vandalismo e di effrazione, come protezione rinforzata per gli oggetti d'arte nei musei, e contro le esplosioni e i colpi d'arma da fuoco (vetri blindati).

5.1.4 Vetri con depositi superficiali

Sono vetri prodotti industrialmente, sulle cui superfici vengono polverizzati ossidi metallici in modo da ottenere uno strato molto sottile (da 0,01 a 0,8 micron).Questo modifica il comportamento del vetro di fronte alle irradiazioni solari, sia nel campo del visibile che dell'infrarosso.

Vengono usati per la produzione di vetrate, per le quali è possibile soddisfare, contemporaneamente, tutta una serie di elementi che riguardano:

- controllo dell'energia solare;
- controllo della luminosità;
- estetica;
- economia sia nel riscaldamento che nel condizionamento dell'aria (vetri a bassa emissività).

Lo strato depositato è costituito da più film sovrapposti (fino a 15):

- un film che assicura l'aderenza al vetro;
- uno o più film che conferiscono al vetro le caratteristiche volute;
- un film di protezione chimica e meccanica.

Tecniche di deposizione dei rivestimenti: la versatilità degli impianti di produzione dei depositi superficiali consente una grande possibilità di variazione delle proprietà ottiche e termiche delle lastre e permette di soddisfare i requisiti richiesti da progettisti e operatori edili.

Le tecnologie di deposizione possono essere di due tipi: chimiche o fisiche. I processi chimici vengono prevalentemente utilizzati per ottenere depositi di ossidi caratterizzati da legami molto stabili con la lastra di vetro. Alcuni di questi, inoltre, possono consentire la realizzazione di rivestimenti direttamente sul nastro di vetro nello stadio intermedio tra formatura e ricottura.

5.1.5 Vetri sensibili alle radiazioni

Appartengono a questo gruppo i vetri che hanno la proprietà di colorarsi più o meno intensamente quando vengono esposti a radiazioni di varia natura.

5.1.5.1 Vetri fotosensibili

Sono vetri silicatici nei quali, dopo una preventiva irradiazione con raggi UV e raggi X, attraverso uno schermo perforato, seguita da un successivo trattamento termico ad una temperatura tra i 400-600°C, è possibile sviluppare nella parte irradiata una colorazione caratteristica. Tale sensibilità all'irradiazione è irreversibile ed ha carattere permanente ed è dovuta ad un meccanismo di ossidoriduzione con trasferimento di elettroni in presenza di ioni attivatori, come gli ioni cerio che provocano la precipitazione di particelle metalliche (rame, oro, argento, ecc.). Una loro applicazione è, fra le varie, la costruzione di supporti per circuiti stampati.

5.1.5.2 Vetri fotocromici

Sono vetri che hanno la proprietà di scurirsi quando vengono esposti a raggi UV e visibili ed hanno un comportamento opposto al cessare dell'esposizione. Il processo fotosensibile si basa sulla decomposizione reversibile di microcristalli di alogenuri di argento (cloruri, bromuri, ioduri), presenti come fase dispersa in una matrice di un particolare vetro. Un loro utilizzo riguarda la costruzione di lenti per occhiali da sole.

5.1.5.3 Vetri intelligenti (“*smart windows*”)

Le lastre di vetro sono un materiale fondamentale nella costruzione degli edifici; nel prossimo futuro diventerà la pelle dinamica grazie ai vetri elettrocromici detti anche vetri intelligenti. Questi vetri già esistono, ma per il momento hanno costi troppo elevati per trovare un'ampia diffusione ; ma è solo questione di tempo. Il vetro, da solo, non basta più per il confort degli ambienti dei grandi edifici interamente ricoperti da vetrate strutturali. Sono state quindi prodotte lastre con una superficie ricoperta da sottilissimi film di materiali metallici riflettenti, utilizzando tecniche di deposizione sia chimiche che fisiche. Esse permettono un migliore controllo degli apporti luminosi ed energetici dall'esterno all'interno dell'edificio e ridurre la dispersione dall'interno verso l'esterno in modo da ridurre i consumi energetici e migliorare il confort.

Per le loro caratteristiche estetiche (riflessione, colore), costituiscono un nuovo elemento architettonico, sfruttato con risultati incredibili soprattutto nella costruzione di grattacieli.

Ma il comportamento di queste lastre è statico: l'assorbimento di energia e la trasmissione luminosa sono le stesse sia al mattino che a mezzogiorno, estate ed inverno.

Con i vetri intelligenti si potrà trasformare una finestra o una porta trasparente in una superficie opaca o solo traslucida oppure trasformarsi in un materiale colorato. La corrente elettrica servirà a comandare minuscoli cristalli depositati sulla superficie della lastra; orientandosi diversamente con la corrente, i cristalli modificano la trasmissione luminosa. Così, senza bisogno dell'intervento dell'uomo, le finestre cambieranno il loro comportamento alla luce in modo da avere, all'interno dell'edificio, le condizioni di illuminazione e temperatura più confortevoli, riducendo anche il consumo di energia per condizionare l'ambiente.

5.1.6 Vetri protettivi

Sono vetri, destinati alle applicazioni nucleari, che contengono un elevato tenore di ossido di bario e terre rare, oppure di ossido di piombo (fino ad oltre il 70% in PbO). Tali vetri vengono utilizzati per schermi e finestre per l'osservazione delle camere contenenti materiale radioattivo.

5.1.7 Vetri autopulenti

I vetri autopulenti sono entrati in commercio recentemente. Sono vetri con deposito di ossido di titanio che, agendo da catalizzatore sotto l'effetto dei raggi ultra violetti, decompone composti organici (ad esempio i grassi) che trattengono le particelle atmosferiche sulla superficie del vetro.

Oltre a questi vetri più importanti per l'ingegneria civile esistono anche altri¹³, meno rilevanti per il questo campo ma molto importanti per gli altri campi come quello di ottica, di medicina e tanti altri.

5.2 Tecniche di produzione

5.2.1 La tecnica dei dischi

La tecnica dei dischi inizialmente, consisteva nel soffiare una sfera che poi veniva attaccata ad un puntello il quale si trovava in una posizione opposta alla canna da soffio. Una volta staccata la

¹³ Quarzo fuso, silicato sodico, vetri borosilicati, vetri al piombo, vetro per ottica, vetri speciali, invetriature o smalti, biovetri, vetroceramiche, vetri refrattari, vetro di silice e vetri multiform.

canna, la sfera era aperta progressivamente in corrispondenza al foro lasciato dalla canna da soffio. Riscaldata intensamente e girata rapidamente, la semisfera si apriva in un disco per forza centrifuga; tale tecnica è ancora oggi usata nella lavorazione artigianale di piatti, di ciotole aperte e dei dischi policromi delle vetrate legate al piombo. Staccato dal puntello, il disco, se di piccole dimensioni (arrivava fino ad una ventina di cm di diametro) veniva utilizzato direttamente in tale stato. I dischi più grandi, che potevano superare il metro di diametro, venivano invece tagliati in quadri. Lo spessore è irregolare (più spesso al centro, meno ai bordi), ma le superfici sono più limpide, perché si formano nell'aria senza venire a contatto con altre superfici. La tecnica del disco, come quella del cilindro, sono state messe a punto nei primi secoli d.C. e la loro utilizzazione continuò fino al XIX secolo. Oggi ancora è utilizzata solo per la produzione di vetrate artistiche (vetrate delle cattedrali).

5.2.2 La tecnica del cilindro

La tecnica del cilindro consisteva nel far assumere, con soffiatura e rotazione, forma allungata alla posta fino ad ottenere un cilindro, chiuso, da una estremità, da una semisfera e, dall'altra, dalla canna da soffio. Una volta raffreddato, il cilindro veniva scalottato (taglio delle due estremità chiuse), inciso e tagliato longitudinalmente. Il cilindro era quindi posto in un forno di riscaldamento e portato a circa 700°C. Sotto il suo stesso peso e con l'aiuto di appositi utensili, il cilindro tendeva ad aprirsi ed appiattirsi divenendo una grande lastra, la quale veniva quindi ricotta. Le due superfici risultavano ad ogni modo, diverse: lucida quella superiore, scabra e con piccoli difetti quella appoggiata al piano del forno.

5.2.3 La tecnica della colatura

La colatura, dopo l'epoca romana, fu ripresa in Francia nel XVII secolo per creare lastre di grandi dimensioni, da usare poi, nella produzione di specchi che potessero sostituire gli inimitabili, ma costosissimi specchi veneziani. Il fuso era versato su una piastra di ferro e si faceva scorrere sulla massa vitrea, un rullo fissato a rotaie; questo garantiva una rapida ed uniforme distribuzione del vetro nello stampo rettangolare. Con questa tecnica si poterono ottenere lastre fino a 2x4 m, ma con spessori piuttosto elevati (oltre i 6 – 8 mm).



Fig. 1

5.2.4 La tecnica di laminazione

Le imperfezioni delle superfici, che interessavano uno spessore di alcuni mm, erano eliminate, dopo la ricottura, con un laborioso sistema di abrasione, spianatura e lucidatura. Nel XIX secolo questo inconveniente fu superato con la tecnica della laminazione della massa fusa, colata direttamente dal crogiolo, tra due cilindri raffreddati (procedimento Bicheroux). I cilindri avevano una lunghezza di circa 4 m. A tale misura corrisponde la larghezza di un lastrone di ferro sottostante ai cilindri, che si sposta a velocità regolata e sul quale si adagia la lastra laminata che viene tagliata da un apposito congegno e quindi passata nel forno di ricottura. Si possono ottenere lastre delle dimensioni di 4x6,5 m, con spessore grezzo di 5 mm. Le irregolarità dello spessore non vengono a superare i 0,6 mm, con conseguente vantaggio economico, sia per quanto riguarda la molatura e che la lucidatura. Questa tecnica continuò ad essere usata anche in epoca industriale e conobbe un grande sviluppo con l'avvio dell'industria automobilistica nella prima metà del 1900.

5.2.5 La tecnica del vetro retinato e stampato

Basandosi sulla stessa tecnica della colatura, si può, nel momento in cui la lastra, ancora allo stato pastoso, esce dal forno, e prima che passi tra i cilindri laminatori, inserire un'armatura di fili metallici inossidabili che alla fine del processo si vengono a trovare completamente immersi nel vetro. Essa aveva lo scopo di migliorare la resistenza allo sfondamento e di evitare soprattutto, il distacco di pericolosi frammenti in caso di rottura. Con la stessa tecnica, si fa passare il vetro uscito dal forno attraverso i due cilindri laminatori che, insieme o singolarmente, portano sulla superficie un disegno in bassorilievo: questo disegno si imprime sul vetro.

5.2.6 Procedimento Float (galleggiante).

Il vetro, una volta liberato dalle bolle di gas e omogeneizzato nella zona di affinaggio a circa 1350°C, viene progressivamente raffreddato a circa 1000°C. e quindi fatto colare in un secondo forno, contenente stagno fuso, molto puro. L'atmosfera di questo forno deve essere riducente (atmosfera di idrogeno) per evitare l'ossidazione del metallo. Il vetro, meno denso dello stagno, galleggia e forma un nastro dello spessore naturale di circa 6 mm. Dispositivi particolari permettono di rallentare o accelerare lo spandersi del nastro, allo scopo di regolarne lo spessore ed il parallelismo delle facce. Le due facce risultano perfettamente lucide e piane: quella superiore è formata mediante l'azione del fuoco; quella inferiore invece è formata mediante il contatto con lo stagno fuso. Quando esce dal bagno di stagno, il vetro ha una temperatura di circa 600°C ed è sufficientemente rigido per essere trasportato su rulli e introdotto, in continuo, in un

tunnel di ricottura, nel quale la temperatura si abbassa progressivamente fino a temperatura ambiente, per evitare l'insorgere di tensioni interne e impedirne la rottura. Il nastro di vetro, raffreddatosi lentamente all'aria libera, viene tagliato automaticamente in lastre della misura di 6x3 m. Queste vengono movimentate con l'aiuto di ventose, portate nell'area di stoccaggio e spedite con mezzi speciali.

Questo procedimento è stato messo a punto da *Pilkington* (Inghilterra), nel 1964, ed è attualmente il modo per produrre lastre più utilizzato nel mondo. I vantaggi di questo procedimento sono la semplicità, l'elevata resa (un forno produce oltre 600 tonnellate al giorno con ridotto scarto), la perfetta planarità e parallelismo delle superfici della lastra e la possibilità di ottenere qualunque spessore tra 1,3 e 24 mm. Esistono ancora altre¹⁴ tecniche per produrre vari tipi di vetri meno rilevanti per il campo dell'ingegneria civile.

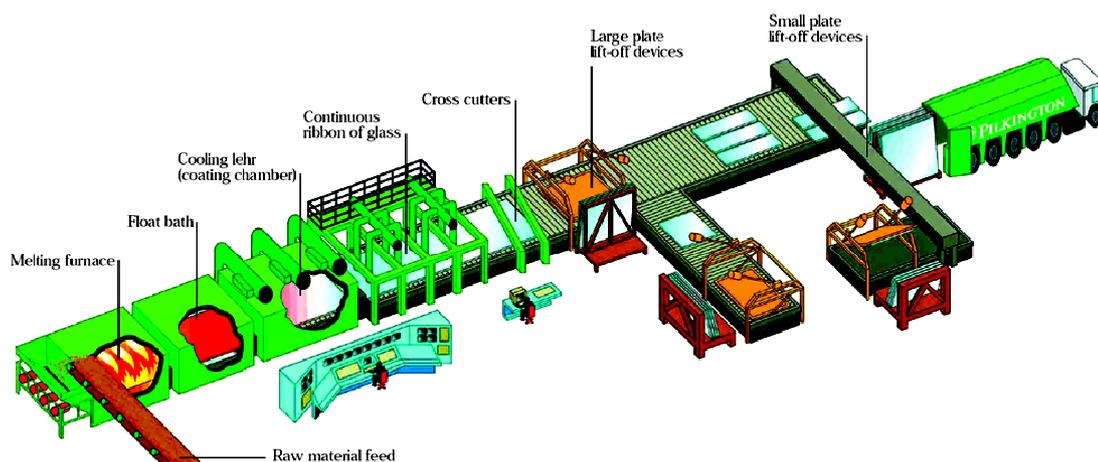


Fig. 2

5.3 Lavorazioni del vetro

5.3.1 Seconde lavorazioni

Nel gergo vetrario per seconde lavorazioni si intendono tutti quei trattamenti che una lastra può subire e che possono essere praticati sui bordi o sulla superficie della lastra stessa.

¹⁴ La tecnica del Pirolisi, la tecnica del Sol – gel, la tecnica della tiratura delle lastre in continuo, procedimento Fourcault e procedimento Libbey Owens (Colburn).

5.3.1.1 Taglio

Le varie tecniche di taglio del vetro si basano su due principi: affinché il vetro si rompa, si deve creare o una sottile e profonda incisione o localizzare una grande quantità di calore in superficie. La tecnica più antica consiste nel passare sulla superficie del manufatto una punta di metallo arroventato lungo la traccia che dovrà seguire la frattura. La traccia viene quindi bagnata con gocce d'acqua : l'improvviso raffreddamento molto localizzato crea forti tensioni ed è sufficiente colpire leggermente e ripetutamente la superficie opposta perché si inneschi e propaghi la frattura.

L'evoluzione moderna di questa tecnica è il **fascio laser** che consente dei tagli estremamente precisi e già rifiniti, privi di spigoli taglienti anche lungo linee molto complesse. Un risultato simile si ottiene con un getto ad altissima pressione di acqua mista a polvere abrasiva; questa è una tecnica usata industrialmente. Il taglio più tradizionale consiste nell'incidere il vetro con una rotellina in acciaio più duro del vetro (detto acciaio *vidiam*). E' sufficiente una serie di leggeri colpi sulla superficie opposta perché la frattura si propaghi rapidamente seguendo la linea dell'incisione. Infine il vetro si può tagliare con una ruota metallica, fissata ad un tornio che gira ad alta velocità, sul cui bordo sono fissati dei piccoli diamanti o altro materiale più duro del vetro.

5.3.1.2 Molatura dei bordi

Si distingue in:

- *a filo greggio*: eliminazione del tagliente dei bordi di una lastra ottenuta o con mole di pietra, di *carborundum* o diamante, di grana piuttosto grossolana.
- *a filo lucido* : fase successiva alla precedente consistente nella eliminazione di ogni minuta asperità dei bordi ed una lucidatura degli stessi con mole diamantata a grana finissima o con pomice in polvere.
- *a filo lucido industriale* : è ottenuto direttamente dalla molatura del bordo con mole di adeguata finezza, senza successive lavorazioni. E' il classico filo lucido (semi opaco) per bordi di lastre di grande serie adatto specialmente per spessori sottili.
- *a bisello* : lavorazione dei bordi di una lastra che, essendo eseguita con un angolo qualsiasi inferiore ai 90° rispetto alla superficie della lastra, interessa, oltre che il bordo, la stessa

superficie. Lavorazione molto delicata ed appariscente, viene ancora oggi usata per specchi di grande pregio.

5.3.1.3 Foratura

Si possono eseguire fori, praticamente su ogni tipo di lastra, con appositi trapani dotati di punte a corona diamantata. Fori molto grandi possono eseguiti con tubo di ottone o di ferro, al posto della punta a corona, montati su trapani verticali, delegando alla polvere di *carborundum*, trascinata dalla punta, il compito di praticare il foro.

5.3.1.4 Curvatura

Il vetro curvo viene prodotto per riscaldamento progressivo della lastra in appositi forni fino a circa 600°C. La lastra si rilassa sotto il suo peso e si adagia sulla superficie dello stampo su cui era appoggiata, prendendone la forma. Si possono ottenere forme regolari o irregolari che servono sia nell'edilizia sia nell'industria dell'auto.

6. Modifiche strutturali

6.1 Formazione ed eliminazione di tensioni nel vetro: tempra e ricottura

6.1.1 Tempra

La tempra è un trattamento termico o chimico che ha lo scopo, a differenza della ricottura, di mettere lo strato superficiale del vetro in compressione, migliorandone così la sua resistenza alla rottura.

6.1.1.1 Introduzione alla tempra termica

Il processo di tempra termica consiste nel riscaldare il manufatto vitreo (ad esempio la lastra già sagomata ed eventualmente curvata) fino a circa 600° (temperatura alla quale il vetro si trova allo stato plastico) e quindi nel raffreddarlo rapidamente. Nei primi istanti di tale operazione, la superficie si raffredda più rapidamente dell'interno e, in pochi secondi, data la bassa conducibilità termica, la differenza di temperatura tra la superficie ed il cuore del pezzo raggiunge un valore massimo. Successivamente, la parte interna si raffredda più rapidamente di quella esterna, per cui la differenza di temperatura si riduce progressivamente fino ad annullarsi a temperatura ambiente. Il risultato globale del processo consiste nell'introdurre tensioni permanenti nel vetro: superficie in compressione, interno in trazione. La formazione di questo stato di tensione causa un assorbimento di energia elastica da parte del vetro. Quando un vetro temprato si rompe, l'energia immagazzinata viene liberata sotto forma di energia superficiale; per tale motivo si formano, alla rottura, frammenti piccoli e non taglienti, al contrario di quanto si verifica nella rottura di un vetro ordinario (da questo deriva il grande impiego del vetro temprato come vetro di sicurezza). Di conseguenza, ogni tentativo di tagliare, forare, o modellare il vetro temperato, porta irrimediabilmente alla sua rottura. Tutte queste operazioni devono essere fatte prima della tempra.

6.1.1.2 Tempra termica

Se consideriamo un materiale omogeneo idealmente elastico a temperatura uniforme e privo di tensioni, l'applicazione di un gradiente di temperatura provoca dilatazioni e contrazioni differenziali che provocano l'insorgere di un sistema di tensioni; tali tensioni si possono definire temporanee in quanto, a causa della perfetta elasticità del mezzo, si annullano contemporaneamente all'annullamento del gradiente termico che le ha generate.

In un materiale omogeneo idealmente viscoso il gradiente di temperatura non è causa di tensioni in quanto la struttura ha la possibilità di rilassamento per scorrimento viscoso; un materiale di

questo genere è dunque privo di tensioni stante un tempo necessario (che dipende dal valore di η) per raggiungere l'equilibrio.

In un materiale visco-elastico, quale è in realtà il vetro, se viene applicato un gradiente termico quando esso si trova ad una temperatura superiore a quella della transizione vetrosa T_g , questo non provoca l'insorgere di tensioni (rilassamento viscoso); se tuttavia la temperatura del materiale è inferiore alla T_g , una variazione della distribuzione della temperatura nella sua massa dà origine a contrazioni e tensioni superficiali alle quali si oppone la rigidità del mezzo e quindi si creano delle tensioni permanenti (deformazione per elasticità ritardata).

La tempra del vetro consiste nel rapido raffreddamento del materiale rispetto ad una temperatura di partenza superiore alla sua temperatura di transizione vetrosa: nei primi istanti del processo la superficie si raffredda più rapidamente dell'interno raggiungendo in pochi secondi, a causa della scarsa conducibilità termica del vetro, la massima differenza di temperatura *fig.1*, successivamente è la parte interna a raffreddarsi più rapidamente della superficie finché non si raggiungono, a temperatura ambiente, la condizione di isothermicità.

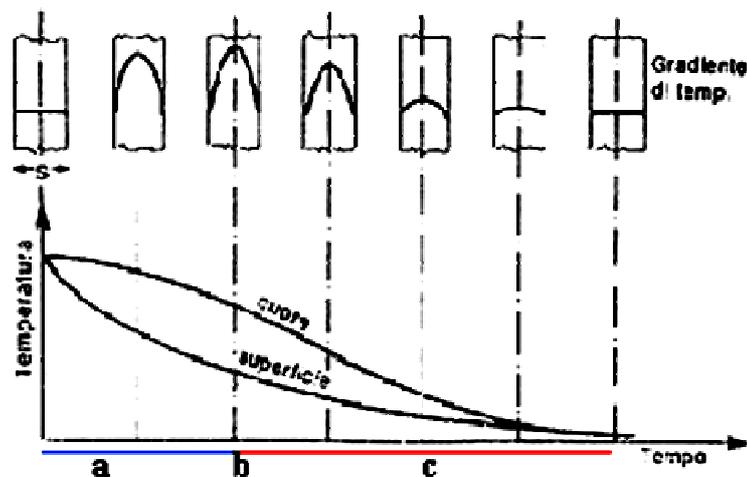


Fig. 1 variazione della temperatura alla superficie e al cuore di una lastra di vetro

Le fasi del processo della tempra del vetro sono:

- ① il cuore mette in trazione la superficie;
- ② la superficie si congela a $T < T_g$ e continua a contrarsi mentre il cuore presenta ancora scorrimento viscoso;
- ③ il cuore si contrae più rapidamente della superficie: da questo momento il sistema di tensioni della lastra assume la configurazione definitiva;

Come si vede dalla *fig.1*, negli stadi iniziali del processo la superficie dovrebbe contrarsi maggiormente dell'interno della lastra, e si verrebbero così ad instaurare sforzi di trazione in superficie e di compressione al centro; in un solido idealmente elastico questi sforzi si sommerebbero algebricamente annullandosi esattamente con gli sforzi di segno opposto che si verrebbero ad instaurare dopo l'inversione della velocità di raffreddamento tra la superficie e l'interno.

Nei primi istanti del raffreddamento, il vetro si trova in realtà ancora in un campo di comportamento viscoso e così la maggior parte delle tensioni formati si ha il tempo di rilassarsi (questo fenomeno è tanto più favorito quanto più alta è la temperatura iniziale, se la temperatura superficiale è inferiore ad una temperatura detta *temperatura di tensione* le tensioni create all'inizio del processo non riescono a rilassarsi).

Quando la temperatura della superficie ha oltrepassato la temperatura di transizione vetrosa, questa si *congela* continuando a contrarsi mentre il cuore conserva ancora un seppur debole comportamento viscoso che gli permette di adattarsi alla contrazione della superficie. Quando anche la temperatura interna si abbassa al di sotto della T_g il cuore perde la sua deformabilità; la contrazione dell'interno sarà tuttavia contrastata dalla superficie ormai completamente rigida che si sta contraendo con velocità notevolmente più bassa, per questo motivo l'interno, impedito a contrarsi a suo piacimento, è messo in trazione dalla superficie che a sua volta viene a trovarsi in compressione rispetto al cuore.

Il risultato finale del processo della tempra è l'introduzione nel vetro di tensioni permanenti che consistono in uno stato superficiale di compressione bilanciato da uno stato interno in trazione *fig.2*.

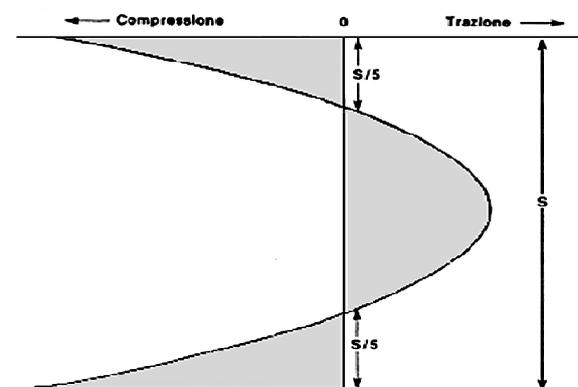


Fig. 2 Distribuzione delle tensioni in una lastra temprata termicamente, la compressione superficiale è circa doppia della trazione al centro; a circa $1/5$ dello spessore si ha lo stato a tensione nulla.

Da quanto detto, per la riuscita della tempra è decisiva la temperatura al momento dell'inversione delle velocità: se la temperatura superficiale è superiore al punto di tensione il vetro riesce a rilassare le tensioni indotte nella fase iniziale e quando queste cominciano a formarsi compaiono nel senso definitivo (compressione in superficie, trazione nel cuore); se invece la temperatura superficiale è inferiore al punto di tensione le tensioni formati inizialmente non riescono a rilassarsi, e poiché esse sono di segno opposto rispetto alle tensioni definitive che si formano dopo l'inversione delle velocità di raffreddamento, queste ultime risulteranno più deboli che nel caso precedente.

Con il modello sopra descritto possiamo prevedere matematicamente l'entità e la distribuzione delle tensioni meccaniche residue in una lastra temprata sottoposta, ad esempio, a sforzo di flessione, (come si vede in *fig.3*); le tensioni indotte dallo sforzo si sommano algebricamente a quelle indotte dalla tempra e il risultato sarà che sulla faccia superiore della lastra si avrà una tensione di compressione superiore al previsto, mentre su quella inferiore la tensione di trazione sarà molto inferiore.

Il vetro temprato possiede una resistenza a trazione 2 – 3 volte maggiore del vetro ordinario (20 – 25 Kg/mm²), che si riflette in una superiore resistenza meccanica in quanto si creano tensioni permanenti che tendono a richiudere le microfratture superficiali e, infine, anche tendono a realizzare una maggiore resistenza agli sbalzi termici.

Il sistema di tensioni indotte nel processo di tempra comporta, da parte della lastra di vetro l'assorbimento di una grande quantità di energia di deformazione elastica; questa energia viene liberata al momento della rottura sotto forma di energia superficiale producendo frammenti minuti e non taglienti. Questa proprietà delle lastre temprate, ad esempio, è sfruttata nella fabbricazione dei parabrezza per autoveicoli.

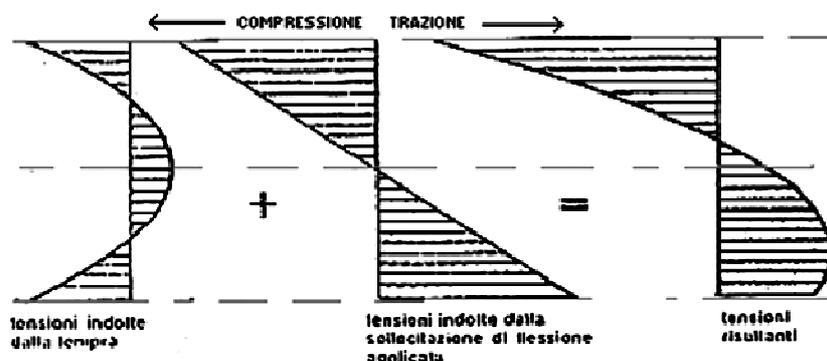


Fig. 3 Tensioni in un vetro temprato sottoposto a flessione

6.1.1.3 Introduzione alla tempra chimica

Per ottenere uno strato di elevata compressione superficiale, si può ricorrere anche alla tempra chimica. Quest'ultima ha il vantaggio, rispetto alla tempra termica, di non aver bisogno di temperature elevate, con il conseguente pericolo di distorsioni dell'oggetto e di essere utilizzabile anche per manufatti di forma complessa.

Essa consiste nel sostituire, a temperatura di circa 450°C (inferiore a quella di ricottura), parte degli ioni sodio degli strati superficiali del vetro con ioni potassio, di dimensioni più grandi.

Tale scambio ionico si realizza per immersione dell'oggetto di vetro in bagni di sali potassici fusi (KNO_3). La sostituzione del sodio con il potassio comporta una dilatazione del reticolo vetroso superficiale rispetto agli strati interni: ne consegue che la parte esterna viene posta in compressione e quella interna in trazione.

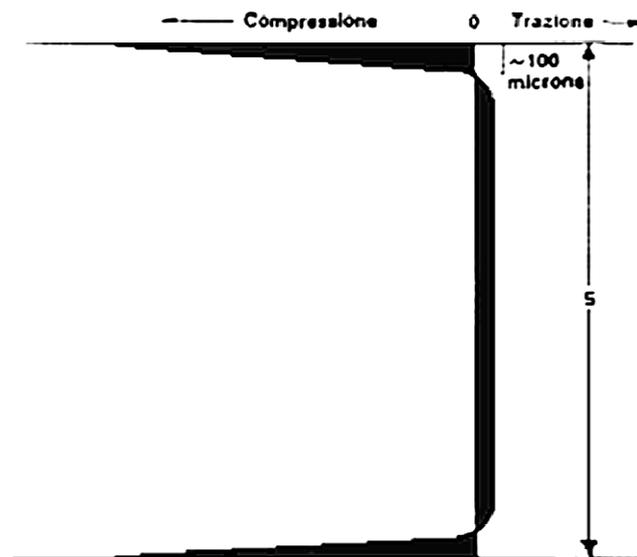
Lo spessore dello strato posto in compressione è molto sottile (circa 50 micrometri) e ciò costituisce una seria limitazione all'utilizzazione dei vetri chimicamente temprati. Una caratteristica di questo vetro è che non presenta alcun aumento della distorsione ottica rispetto al vetro ricotto, a differenza del vetro temprato termicamente.

6.1.1.4 Tempra chimica

Il processo della tempra chimica è vantaggioso soprattutto per quei processi in cui si devono evitare temperature elevate (che possono provocare, ad esempio, distorsioni nelle lastre di vetro).

La tempra chimica viene condotta a temperature inferiori della temperatura di ricottura per immersione del vetro in bagni di sali potassici fusi: in questo passaggio avviene un processo di scambio ionico tra gli ioni alcalini nella superficie del vetro (Na^+), e gli ioni del bagno fuso di dimensioni più grandi (K^+), che porta alla dilatazione della struttura vetrosa della superficie; questa dilatazione (causata da un aumento di volume), contrastata dagli strati più interni del vetro porta ad una complessiva compressione della superficie e trazione del cuore della lastra.

La distribuzione delle tensioni non è parabolica come nel caso della tempra termica ma all'incirca rettangolare *fig.4*.



Distribuzione delle tensioni in una lastra temprata chimicamente.

Fig. 4

La resistenza a trazione può arrivare fino a 80 Kg/mm^2 ed essere anche di due ordini di grandezza superiore alla tensione dell'interno, tuttavia lo strato superficiale posto in compressione è molto sottile (in genere 100μ), quindi in definitiva la tempra chimica apporta dei vantaggi solo in quei casi nei quali si voglia incrementare la resistenza superficiale all'abrasione.

6.1.2 Ricottura

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 in modo da evitare la comparsa di tensioni permanenti.

Al di sotto del punto di tensione, il raffreddamento residuo viene condotto ad una velocità tale da non provocare fratture per le tensioni temporanee indotte.

Le tensioni permanenti consistono in sforzi di uguale intensità ma opposti tra strati adiacenti tali che la deformazione rimane invariata in ogni punto; il rilassamento delle tensioni ad una temperatura mantenuta costante avviene quindi a deformazione costante; la tensione necessaria per mantenere nel materiale una deformazione costante si ridurrà gradualmente nel tempo

secondo una legge esponenziale: in altre parole la deformazione elastica istantanea iniziale viene gradualmente convertita in una deformazione viscosa.

Si può chiarire meglio questo concetto facendo riferimento al modello di Maxwell: immaginiamo di applicare una sollecitazione improvvisa alla molla; come conseguenza si produrrà una deformazione elastica (allungamento), e per mantenere tale deformazione nel tempo occorrerà uno sforzo sempre più piccolo poiché il pistone (elemento viscoso), richiamato dalla molla, inizia a scorrere facendo diminuire la tensione della molla stessa; in questo modo si può ricavare la legge del rilassamento delle tensioni.

Poiché la deformazione totale deve rimanere costante nel tempo:

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v = \text{costante}$$

$$\frac{d\gamma_e}{dt} = -\frac{d\gamma_v}{dt}$$

sapendo che $\gamma_e = \frac{\tau}{G}$ e che $\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma_v}{dt}$ si ha:

$$\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} = -\frac{\tau}{\eta}$$

Di conseguenza :

$$\frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G}{\eta} dt$$

Integrando da $t = 0$ al tempo t e da τ_0 a τ si ottiene la legge del rilassamento delle tensioni:

$$\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{1}{\tau} d\tau = -\int_0^t \frac{G}{\eta} dt$$

Si ha come risultato :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\left(\frac{G}{\eta}\right) \cdot t}$$

Questa equazione indica che la tensione τ del materiale diminuisce gradualmente in modo

esponenziale dal valore iniziale τ_0 fig.5. Dopo un tempo $t = \frac{\eta}{G}$ le tensioni si riducono ad $1/e$ del valore iniziale. Tale tempo, in funzione della rigidità e della viscosità del mezzo, alla temperatura di ricottura, è detto tempo di rilassamento t_{rilass} del materiale, perciò l'equazione precedente si può anche scrivere :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{t_{\text{rilassamento}}}\right)}$$

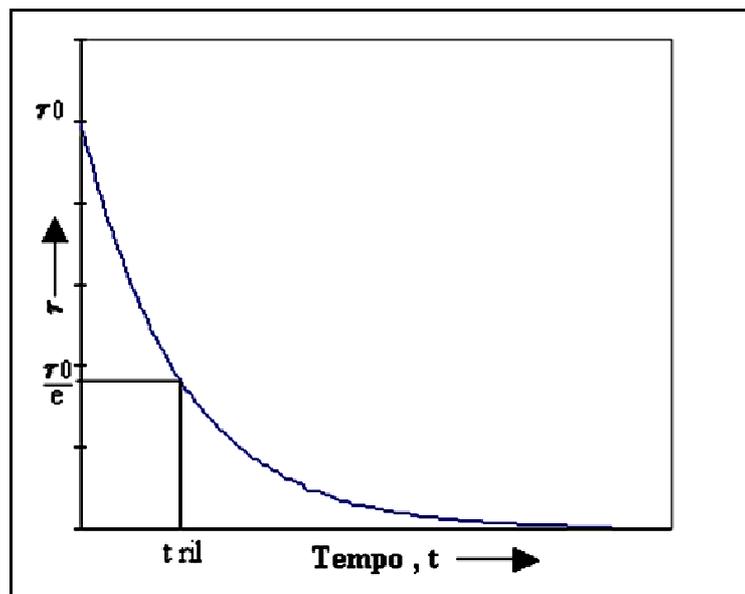


Fig.5 Curva di rilassamento delle tensioni in funzione del tempo

In realtà la curva è una approssimazione del comportamento reale del vetro: in genere il rilassamento è più rapido all'inizio del processo e più lento in seguito, ciò è dovuto principalmente al fatto che il modello non tiene conto della elasticità ritardata, fenomeno di notevole importanza alle temperature di ricottura del vetro.

Si usano delle formule empiriche approssimate come quella proposta da Adams e Williamson, per la quale la velocità di rilassamento è proporzionale al quadrato del valore delle tensioni:

$$-A \cdot \tau^2 = \frac{d\tau}{dt}$$

A è una costante proporzionale alla composizione ed alla temperatura di ricottura del vetro ed inversamente proporzionale alla viscosità del vetro η .

Per temperature vicine al limite superiore della temperatura di ricottura la (a) è stata modificata in

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A \cdot t \quad (a)$$

Ora A è una costante che dipende dalla composizione del vetro e dalla temperatura ed è inversamente proporzionale alla viscosità del vetro.

Successive ricerche hanno mostrato che questa equazione è valida solo per un ristretto campo di temperature all'estremità superiore dell'intervallo di ricottura, ma non è soddisfacente a viscosità più alte, per cui è stata proposta la :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot (1 + \beta \cdot t)^\alpha$$

Di validità più generale : ad alta temperatura la costante α è maggiore di uno mentre a bassa temperatura per $\alpha < 1$.

6.2 Caratteristiche del vetro temprato

6.2.1 Resistenza meccanica

Una lastra temprata, dello spessore di 8 mm, resiste all'urto di una bialla di 1 Kg in caduta libera dall'altezza di 2 metri. La stessa bialla, che cade da 30 cm di altezza, rompe una lastra ricotta dello stesso spessore. Trovandosi in compressione, la superficie della lastra temprata evita la propagazione di microfratture verso l'interno, migliorando, quindi, la resistenza all'urto.

- Un vetro temprato è insensibile ad elevati sbalzi termici (da 100 a 200°C a seconda dello spessore), mentre una lastra ricotta si rompe per repentini sbalzi di temperatura tra i 50 e 100°C.

- Una lastra temprata ha una resistenza alla flessione tre volte maggiore di quella di una lastra ricotta.

6.2.2 Vantaggi e svantaggi del vetro temprato

Il vetro temprato è circa sei volte più resistente del vetro *float*, questo perché i difetti superficiali vengono mantenuti chiusi dalle tensioni meccaniche compressive, mentre la parte interna rimane più libera da difetti che possono dare inizio alle crepe.

Uno dei principali vantaggi del vetro temprato riguarda l'uso per porte, piani e ante destinate all'uso civile e abitativo, La tempra impedisce che, in caso di rottura, porzioni più o meno grandi della lastra di vetro possano procurare ferite o mettere in pericolo l'incolumità degli utilizzatori o di chi casualmente potrebbe trovarsi nelle vicinanze in occasione di una rottura che potrebbe essere causata dai più disparati motivi: urti violenti con carrelli, utensili , cadute, o cose simili.

D'altro canto queste tensioni hanno degli svantaggi. A causa del bilanciamento degli sforzi, un eventuale danno sul bordo della lastra causa la frantumazione del vetro in molti piccoli frammenti. Questo è il motivo per cui il taglio deve essere effettuato prima della tempra e nessuna lavorazione può essere fatta dopo. Le inusuali proprietà del vetro temprato sono conosciute da secoli, come dimostrano le Gocce del principe Rupert *fig.6*.



Fig. 6

7. Applicazioni nell'ingegneria civile

A partire dal 1970, l'evoluzione del vetro piano ha subito una grande accelerazione. Alcuni esempi possono dare un'idea dei progressi fatti dall'industria vetraria nei vari campi di applicazione:

Innanzitutto, l'isolamento termico ed acustico delle lastre è aumentato notevolmente. A breve termine l'andamento delle costruzioni edili subirà una ulteriore rivoluzione tecnologica: stanno infatti per essere prodotte vetrate isolanti con bassissimo coefficiente di trasmissione termica: queste saranno vetrate isolanti "sotto vuoto" dello spessore di 8 mm (attualmente, per ottenere lo stesso isolamento, lo spessore della doppia vetrata è di 24 mm). Le pareti di vetro raggiungeranno così, un grado di isolamento superiore a quello delle pareti in pietra.

In secondo luogo, per superfici molto grandi, si è raggiunta una resistenza al fuoco di 45 min. , quando invece 20-30 anni fa, il vetro non resisteva affatto.

In terzo luogo, nel campo della protezione, sono stati creati dei vetri speciali resistenti agli esplosivi e ai colpi d'arma da fuoco, quando, prima, era sufficiente scagliare una pietra per rompere una vetrata.

Nell'edilizia oramai, il vetro è divenuto un elemento strutturale.



Fig.1 parapetto di una scala nella civile abitazione

Alcune realizzazioni sono visibili: un esempio è la *Piramide del Louvre*, la cui costruzione ha richiesto la messa in opera di 675 losanghe di vetro di 2,90 x 1,90 metri, del peso di 140 Kg ciascuna, e di 118 triangoli di base 1,90 e di altezza 1,50 m. Sono costruite in vetro laminato extra bianco dello spessore di 10 mm.



Fig.2 Piramide del Louvre

Sempre più spesso travi in vetro sostengono tetti in vetro; in vetro si costruiscono anche passerelle come il nuovo ponte sul Canal Grande a Venezia *fig.3*.



Fig.3 ponte dell'architetto Calatrava sul Canal Grande.

Parallelamente all'evoluzione del vetro come elemento strutturale, vengono sempre più utilizzati prodotti in vetro laminato con proprietà fotometriche variabili: sono i cosiddetti *vetri intelligenti*, i quali si distinguono in:

- *Vetri a cristalli liquidi*: vetri laminati composti da due lastre e due strati intercalari tra i quali è posto un film "LC" di cristalli liquidi. A riposo i cristalli hanno un orientamento qualsiasi ed il vetro appare traslucido; sotto l'influenza di un campo elettrico, i cristalli assumono lo stesso orientamento ed il vetro diventa trasparente. Questi prodotti sono in commercio da diversi anni.

- *Vetri fotocromici*: che variano la loro trasparenza in funzione della quantità di luce. Con questi si realizzano attualmente vetrate di grandi superfici.

I dispositivi fotocromici, basati quindi sul maggiore o minore attraversamento della luce (principalmente UV) trova un interessante impiego in situazioni in cui la limitazione delle radiazioni è l'obiettivo principale da raggiungere come, ad esempio, nelle lenti ottiche per proteggersi dalla luce. Per quanto riguarda l'applicazione in edilizia i materiali fotocromici offrono ottime potenzialità per il futuro. Nel presente sono ancora penalizzati da alcuni problemi tecnico-costruttivi:

- difficoltà ad ottenere una distribuzione uniforme delle sostanze fotocromiche nel vetro;
- perdita graduale della reversibilità nel tempo.

- *Vetri elettrocromici*: che cambiano di colore sotto l'influenza di un campo elettrico. Si trovano già in commercio.

L'elettrocromatismo, è oggi oggetto di studi approfonditi che hanno già portato alla realizzazione di prodotti mercificabili nell'industria delle costruzioni. Riconosciuta l'importanza della colorazione, in particolare quella neutra, i ricercatori stanno ora procedendo verso sistemi misti ossido elettrocromici che non devono necessariamente essere colorati. L'intuizione di studiosi e fabbricanti di materiali elettrocromici ha portato all'identificazione di quattro tipi principali di meccanismi:

- Display informativi, oggetto di importanti studi senza condurre ad un prodotto commercializzabile;
- Specchi a riflesso variabile, già in uso;
- Meccanismi ad emittenza variabile;
- Finestra elettrocromica.

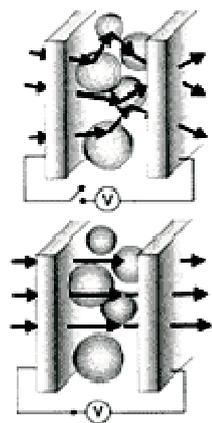


Fig. 4

-*Vetri a cristalli liquidi*: il funzionamento si basa sull'utilizzo di materiali che sotto l'influenza di un campo elettrico fanno variare la trasmissione della luce. Sono classificabili in nematici e smettici.

Le molecole di cristalli liquidi incapsulate in un foglio plastico, vengono inserite tra due elettrodi che creano un campo elettrico. Allo stato non attivato, le particelle sono casualmente orientate, per cui la luce incidente risulta diffusa. Quando viene applicato un voltaggio sufficiente, le molecole disperse si orientano in direzione del campo elettrico e la luce non viene intercettata e rifratta dalla superficie, mantenendo la trasparenza del materiale.

Alcune applicazioni in architettura i vetri con dispositivo a cristalli liquidi sono utilizzati come elementi di divisione di spazi interni. Hanno la caratteristica di inibire la visione fra diversi ambienti, tanto che a volte sono utilizzati per consentire la privacy agli sportelli bancari bancomat. Il pregio è quello di garantire variazioni rapide, ma lo studio per adattare alle grandi dimensioni (come le vetrate) è abbastanza recente.



Funzionamento



spento



acceso

Fig.5

-*Vetri termocromici*: cambiano di colore in funzione della temperatura. Sono stati realizzati, di piccole dimensioni, nei centri di ricerca.

Il comportamento dei materiali termocromici, nei confronti della radiazione solare consente di migliorare i consumi energetici dell'edificio diminuendo i carichi di raffreddamento e creando una condizione climatica ambientale migliore.

Le applicazioni dei vetri termocromici sono adatte per corti interne o serre, in climi temperati o subtropicali, per edifici industriali, scuole e ospedali, unità residenziali e edifici speciali quali giardini zoologici e botanici.

7.1 Applicazioni del vetro temprato

Il campo di applicazione del vetro temprato è molto vasto. Le sue caratteristiche lo rendono spesso indispensabile, se non addirittura obbligatorio.

L'industria automobilistica è stata la prima ad usare il temprato per i finestrini laterali, il lunotto posteriore, i tettucci apribili delle automobili; l'industria degli elettrodomestici lo ha usato successivamente per la realizzazione delle porte dei forni; in edilizia per pareti trasparenti, porte, vetrine, parapetti; nell'arredamento degli interni per vetrine, mensole, tramezzi, scale, sanitari, porte automatiche.

Nell'arredamento urbano per pensiline, cabine telefoniche, pannelli pubblicitari.

Per la sua maggiore robustezza, il vetro temperato è spesso impiegato per la realizzazione di elementi senza struttura portante (tutto vetro), come porte in vetro e applicazioni strutturali e nelle zone parapetto *fig. 6*.



Fig. 6 Kempinsk Hotel, Monaco.

È anche considerato un "vetro di sicurezza" in quanto, oltre ad essere più robusto, ha la tendenza a rompersi in piccoli pezzi smussati poco pericolosi. Questa caratteristica è sfruttata nell'industria automobilistica, dove viene impiegato per realizzare i finestrini laterali delle automobili, e in generale in tutte quelle applicazioni dove i frammenti del vetro infranto potrebbero arrecare nocimento alle persone.

In alcune situazioni però si possono avere problemi di sicurezza a causa della tendenza del vetro temprato a frantumarsi completamente in seguito ad un urto sul bordo. Da un punto di vista ottico la lastra di vetro può presentare delle distorsioni determinate dal processo di tempera rispetto ad un vetro non temperato.

7.2 Argentatura

Gli specchi in vetro trovano una vasta serie di applicazioni sia nell'edilizia che nell'auto e negli impianti di trasformazione dell'energia solare in calore. Qualunque sia la tecnica usata, il processo di argentatura comporta più fasi successive. Innanzitutto si procede alla pulitura delle superficie da argentarle per sgrassarla e liberarla da qualsiasi impurità; a questo scopo si usano spazzole rotanti ed una sospensione di ossido di cerio in acqua. Dopo essere stata risciacquata con acqua distillata, la superficie viene ricoperta con una soluzione di ossido stannoso la cui azione riducente permette la precipitazione dell'argento metallico da una soluzione di nitrato di argento.

Sul film metallico riflettente viene quindi depositato uno strato di rame, ottenuto o per nebulizzazione del metallo o per ramatura elettrolitica, che ha lo scopo di proteggerlo, nel tempo, dall'ossidazione.

Infine, lo strato di rame viene ricoperto da una vernice che assicura la protezione meccanica degli strati metallici e costituisce un'ulteriore barriera contro l'ossidazione. Se non viene applicata la vernice opaca, si ottiene il cosiddetto specchio spia, un vetro riflettente che si ottiene ricoprendo una superficie del vetro trasparente con uno strato di ossidi metallici per mezzo di nebulizzazione sotto vuoto. Esso permette, in certe condizioni di luce, di sorvegliare un locale, standosene in un altro, senza che l'osservatore possa essere visto.

7.3 Vetrate isolanti sigillate

Il principio su cui si basa la produzione delle vetrate isolanti consiste nell'immobilizzare, tra due lastre di vetro sigillate, l'aria, che così imprigionata, presenta una scarsa conducibilità termica. Due sono le condizioni alle quali devono rispondere le vetrate: restare trasparenti e migliorare l'isolamento. Le vetrate sono formate da un telaio di profilato, generalmente metallico, che serve da distanziatore, ed al quale le lastre vengono incollate con mastici.

Il profilato (di larghezza variabile da 6 a 30 mm), vuoto internamente e con dei piccoli fori sulla superficie interna, contiene un disidratante per eliminare qualsiasi traccia di vapore d'acqua rimasta nell'intercapedine d'aria, assicurando così la trasparenza del vetro ed evitando fenomeni di condensa ; il mastice garantisce l'impermeabilità e la sigillatura dell'insieme.

Esistono vetrate a barriera semplice e a barriera doppia. Se la principale funzione delle vetrate è migliorare l'isolamento termico, a questa se ne possono associare altre come ad esempio:

- isolamento acustico (in questo caso l'aria può essere sostituita da altri gas);
- sicurezza;
- protezione da fuoco;
- controllo solare, impiegando vetri trattati o temprati, laminati ecc.

7.4 Vetri autopulenti

I vetri impiegati nel settore edile, oltre alle proprietà di sicurezza, resistenza, basso consumo energetico ed isolamento acustico, presentano oggi anche la caratteristica di essere autopulenti. Quest'ultimo effetto è in funzione del fatto che le superfici vetrose hanno un rivestimento speciale sul lato esterno che assicura una duplice azione, unica nel suo genere.

Tale rivestimento, grazie ad un processo "fotocatalitico" reagisce ai raggi ultravioletti della luce solare naturale, decomponendo e sciogliendo lo sporco organico. Successivamente, la pioggia o l'acqua, entrando in contatto con la superficie del vetro, invece di formare le classiche goccioline, si spande in modo uniforme e scivola via portando con sé le particelle di sporco.

Inoltre, a differenza di quanto avviene con i vetri tradizionali, l'acqua si asciuga molto velocemente e non lascia macchie. Il rivestimento si attiva con una modesta quantità di raggi UV

ed è sufficiente la pioggia o, in alternativa, un getto d'acqua per mantenere le finestre pulite. Il rivestimento, che non è soggetto ad usura o erosione, dura per tutto il ciclo della vetrata stessa.

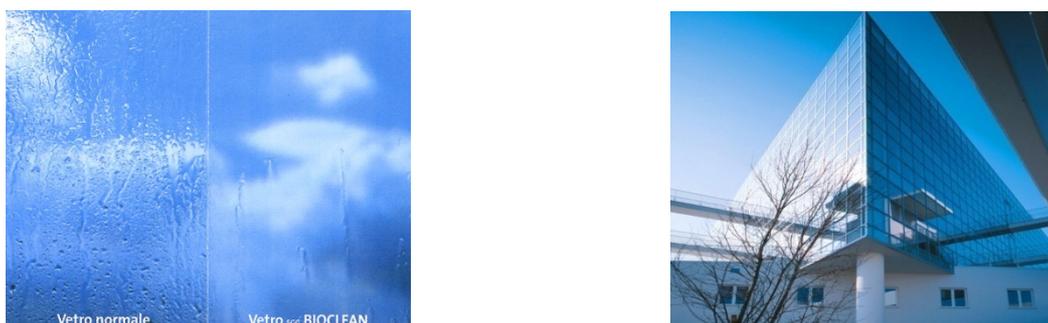


Fig. 7

7.5 Sicurezza nelle vetrazioni

Merita, seppur in modo veloce, una scorsa anche l'aspetto normativo, sia nazionale che europeo, che disciplina la sicurezza e l'utilizzo del vetro soprattutto nei luoghi aperti destinati al pubblico, adibiti ad attività sportive e/o frequentati da giovani.

In ambito nazionale il legislatore regola tale disciplina attraverso il Decreto Legislativo n. 115 del 17/3/95 il quale recepisce la direttiva 92/59 CEE e rende obbligatoria l'osservanza della normativa UNI 769.

È bene porre così attenzione brevemente alle sue disposizioni per le conseguenze dirette e immediate che ha nella fruizione del vetro nelle situazioni prima citate e nelle caratteristiche che il materiale vitreo deve possedere per essere utilizzato in quei casi.

Le linee guida sono delineate dall'art.1, dall'art. 3 e dall'art. 4.

L'art. 1 circoscrive gli obiettivi e l'ambito di applicazione della normativa:

“Le disposizioni del presente decreto sono intese a garantire che i prodotti immessi sul mercato siano sicuri...”.

L'art 3 invece, prevede invece prevede gli obblighi che gravano sul produttore e sul distributore:

“Il produttore deve immettere sul mercato solo prodotti sicuri.

Il produttore deve fornire al consumatore le informazioni utili alla valutazione e alla prevenzione dei pericoli derivanti dall'uso normale, o ragionevolmente prevedibile, del prodotto, se non sono immediatamente percettibili senza adeguate conseguenze”.

L'art 4 infine, introduce una presunzione di sicurezza gravante sul prodotto come procedere ad una valutazione di sicurezza:

“In mancanza di specifiche disposizioni comunitarie si presume sicuro il prodotto conforme alla normativa vigente nello stato Membro in cui il prodotto stesso è commercializzato.

In assenza della normativa specifica di cui al comma 1, la sicurezza del prodotto è valutata in base alle norme nazionali non cogenti che recepiscono una norma europea o, se esistono, alle specifiche tecniche comunitarie.

In assenza delle norme o specifiche tecniche di cui al comma 2, la sicurezza del prodotto è valutata in base alle norme nazionali emanate dagli organismi nazionali di normalizzazione, ai codici di buona condotta in materia di sicurezza vigenti nel settore interessato ovvero a metodologie di controllo innovative nonché al livello di sicurezza che i consumatori possono ragionevolmente aspettarsi.

Fatte salve le disposizioni di cui ai commi 1, 2, 3 le autorità competenti adottano le misure necessarie per limitare l'immissione sul mercato del prodotto, se questo si rivela comunque pericoloso per la salute e la sicurezza del consumatore”.

I prodotti vetrai che, alla stregua di questa norma possono così essere utilizzati nell'edilizia sono quindi:

- ④ Vetri stratificati
- ④ Vetri temprati
- ④ Vetri armati
- ④ Vetri composti

Vengono poi evidenziati alcuni fattori che possono agire sulle lastre:

- ④ Carichi dinamici (vento, traffico pedonale, ecc.)
- ④ Carichi statici (neve, pressione idrostatica, ecc.)
- ④ Carichi accidentali (torsioni, vibrazioni, grandine, azioni sismiche, ecc.)
- ④ Urto da corpo molle (urto di persone, animali, ecc.)
- ④ Urto da corpo d'urto (oggetti contundenti, atti vandalici, ecc.)
- ④ Urto da proiettile (armi da fuoco da pugno e da spalla).

Infine devono essere anche previsti i danni che possono conseguire alle rotture delle lastre:

- @ Semplice sostituzione della lastra
- @ Ferite a persone o danni alle cose
- @ Caduta nel vuoto di persone o cose
- @ Danni sociali (alla collettività, alle opere d'arte, furti di armi, ecc.)
- @

L'ausilio di una tabella potrà aiutare a comprendere meglio le applicazioni che si possono presentare e le relative lastre da utilizzare:

N. d'ordine	Applicazioni vetrarie (indicativa e non limitativa)	Azioni da prendere in preminente considerazione	Danni da prendere in preminente considerazione	Lastra da impiegare		
				temprata	stratificata	armata
7.2.1	Serramenti vetrati in genere (porte, finestre, porte – finestre interamente intelaiate)					
	- con il lato inferiore della lastra a meno di 90 cm dal piano di calpestio	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	danni a persone e/o a cose (6.2)	x	x	
		urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Caduta nel vuoto (6.3)		x	
	- sporgenti quando aperti verso l'esterno	urto da corpo duro e/o molle, sbattimento di ante (5.4, 5.8 e 5.10)	Caduta nel vuoto di spezzoni (6.3)	x	x	x
	- in ambienti aperti al pubblico e/o adibiti ad attività sportive o ricreative e/o frequentati da giovani, indipendentemente dall'altezza del suolo	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10 ed altri)	Specifici della particolare vetratura	x	x	
7.2.2	Vetrine interne ed esterne con la base a meno di 90 cm dal piano di calpestio	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Specifici della particolare detrazione, esclusa caduta nel vuoto (6.2)	x	x	
7.2.3	Lastre di vetro di balaustre, parapetti, balconi, rampe di scale, ecc.	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Caduta nel vuoto (6.3)		x	
7.2.4	Parti di vetro di cabine telefoniche	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Danni alle persone (6.2)	x	x	
7.2.5	Parti di vetro di gabbie di ascensori	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Con possibilità di caduta nel vuoto (6.3)		x	
		urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Danni alle persone esclusa caduta nel vuoto (6.2)	x	x	x
7.2.6	Lastre di vetro di lucernari, tettoie	grandine (5.3)	Danni alle persone (6.2)		x	x
7.2.7	Paradoce di vetro	urto da corpo molle (5.10)	Danni alle persone (6.2)	x	x	
7.2.8	Lastre di vetro di passaggi coperti, pensiline su traffico	grandine, urto da corpo duro (5.3, 5.8)	Danni alle persone (6.2)		x	
7.2.9	Porte di vetro senza telaio o parzialmente intelaiate	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Danni alle persone (6.2)	x	x	
7.2.10	Ripari vetrari per fermate di autobus, ecc.	urto da corpo duro e/o molle (5.8 e 5.10)	Danni alle persone (6.2)	x	x	

I vetri ancora, devono rispondere alle richieste prestazionali prescritte dalle seguenti norme:

UNI EN 12543/1/2/3/4/5/6 (definizioni, durabilità)

UNI EN 12600 (resistenza all'impatto)

UNI EN 356 (resistenza contro l'attacco manuale)

UNI EN 1063 (resistenza ai proiettili)

UNI EN 7697 (prescrive le tipologie di vetro da adottare nei casi previsti dal Decreto 115 del 1995)

8. Conclusione

Ecco dunque fornito un quadro seppur, modesto e generale di questa materia, dagli utilizzi più disparati, tanto raffinati e particolari, quanto semplici e comuni. Una materia che, proprio per la semplicità che lo ha sempre caratterizzato, ha saputo modellarsi a seconda delle esigenze che nel corso dei secoli l'uomo ha progressivamente manifestato: quella materia ha saputo adattarsi sia ai bisogni più alti che a quelli più umili.

Un materiale umile il vetro quindi, composto da pochi materiali, ma che ha saputo rivelare sempre la sua straordinaria malleabilità. È stato oggetto di costruzioni eccezionali, da parte di artigiani del vetro e ingegneri, e, allo stesso tempo, è stato oggetto anche del segreto dei maestri veneziani, gelosi delle tecniche scoperte.

Indispensabile per illuminare le case e le strade di notte, per consentire agli scienziati di vedere l'infinitamente piccolo e le stelle più lontane, ai miopi e presbiteri di vedere più in là del proprio naso; ha consentito, in passato, di dare finestre alle nostre case e ha permesso oggi di trasmettere segnali elettronici attraverso i continenti e darà in futuro vita ad una nuova generazione di computer ultrarapidi, quelli ottici; capace, più semplicemente, di rendere più comodi e gradevoli oggetti della vita quotidiana come bicchieri, specchi e bottiglie.

Creato pochi secoli fa con pochi elementi (silice, carbonato di calcio, sodio e cristalli minerali; in pratica sabbia), il vetro è uno dei materiali più usati e il più versatile. E' facile da plasmare, trasparente anche quando ha grossi spessori (come i vetri dei grandi acquari), durevole, a basso costo ed ecologico (è usato anche per conservare al sicuro le scorie nucleari): oggi i suoi impieghi stanno per diventare, grazie alle nuove tecnologie, ancora più numerosi e utili. Le fibre ottiche già trasportano conversazioni telefoniche e trasmissioni televisive, vetro ceramiche proteggono le navette spaziali dall'eccesso di calore provocato dall'attrito con l'atmosfera, o servono per creare corone artificiali che sostituiscono i denti.

Grazie a macchine speciali il vetro ha cambiato, e sta cambiando pian piano, la faccia al mondo. La fibra di vetro ha cambiato il modo in cui costruiamo le auto e riscaldiamo gli edifici. La "vetro - resina" (fibre impregnate in resine) ha permesso di costruire barche più leggere e sicure. E chi può negare che le bottiglie di vetro abbiano rivoluzionato il modo di alimentarsi? Oggi il vetro industriale si prepara a nuove rivoluzioni. Ogni giorno il flusso d'informazioni su fibre ottiche cresce del 2 %. " E noi stiamo sviluppando di nuove, che quadruplicheranno la velocità delle attuali", dice Ackermann, "e siamo vicini all'interruttore ottico, che renderà possibile la

costruzioni di computer con velocità 100 volte superiori a quelle dei più veloci computer elettronici". Già oggi il vetro è diventato intelligente grazie alla possibilità di costruirlo alternando strati ultra sottili di vetro a strati d'argento (per filtrare meglio la luce). Su vari aerei sono già stati montati vetri anti pioggia, capaci di favorire la condensazione delle goccioline in gocce più grosse, che scivolano via come palline di mercurio. All'Università di Tokyo sono stati creati vetri auto pulenti ricoperti di un sottile strato di titanio che rende la superficie idrofila ed elimina le macchie di grasso. "E in futuro" secondo Ackermann, "ci terremo in borsa sottili "fogli" di vetro capaci di ospitare circuiti integrati. In pratica schermi che incorporeranno il computer; collegandoli ad Internet con un cellulare potremo farvi apparire in ogni momento qualsiasi giornale".

Il vetro, concludendo, non finirà mai di rispondere alle necessità né dell'uomo esperto volto a trovare sempre nuove applicazioni e attuazioni, né dell'uomo ricco amante degli oggetti di design di lusso, né dell'uomo povero che invece sa accontentarsi degli oggetti più semplici, ma sarà sempre lì, come amico "fedele" ad aiutarci a migliorare il nostro vivere quotidiano, e a ricordarci che anche un misero mucchietto di sabbia, a noi magari insignificante, può diventare, grazie all'ingegno umano, un oggetto dal valore inestimabile.

9. Bibliografia

- [1] G. Scarinci, T. Toniato e B. Locardi, Quaderni di chimica applicata.
- [2] P. Bansal and R. H. Doremus, Handbook of Glass Properties, Academic Press, Inc.
- [3] Siant-Gobain, Manuale Technico del Vetro.
- [4] Robert H. Doremus, Glass science, John Wiley & Sons Inc.,
- [5] Gebhard Schramm, A practical approach to rheology and rheometry, Gebrueder

9.1 Web biografia

- [6] <http://www.glassway.org>
- [7] <http://www.spevetro.it>
- [8] <http://www.enco-journal.com>
- [9] <http://www.assovetro.it>
- [10] <http://www.unirc.info>
- [11] <http://www.infobuild.it>
- [12] <http://www.glassonweb.it>
- [13] <http://www.vitrum.it>

10. Ringraziamenti

Grazie alla mia famiglia, mamma, papà e fratelli.

Ringrazio il Prof. Compostrini Renzo e Prof. Valli Alberto.

Ringrazio Dott. Bruno Fronza, Don Rino Breoni, Rita Ruffoli, Carlo Fumagalli, Federica Dindo, Dott. Sandro Veronesi, Mario Franzoia e Luisa Franzoia che mi hanno accompagnato in questi anni.

Ringrazio tutti i miei amici che mi hanno incoraggiato e mi sono stati vicini nei momenti di studio e di divertimento, specialmente Mario Farina, Luca Perolo, Andrea Perolo, Tommaso Ropelato ed Emmanuel Autieri.

Ringrazio Michele (il Prof. Kaiser), Diego Pedrazzoli, Federica Rigotti e Sara Gasparini.