

Glass.

What is glass?

Il vetro è un **solido amorfo che mostra il fenomeno di transizione vetrosa** durante raffreddamento. È un materiale in generale sottoforma di ossido e con struttura e proprietà diverse rispetto i solidi cristallini.

CRISTALLI	VETRI
Sistema ordinato	Sistema disordinato
Ordine a lungo raggio	Ordine a corto raggio
Lunghezze ed angoli di legame costanti	Lunghezze ed angoli di legame variabili
Anisotropia	Isotropia
Piani di frattura preferenziali	Frattura random
Transizione di fase	No transizione di fase

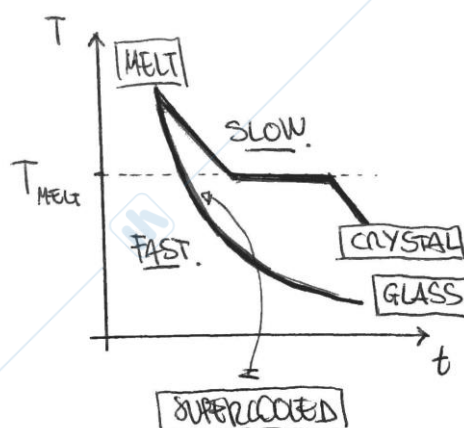
Il vetro ha notevoli caratteristiche che lo rendono unico per certe applicazioni:

- DISORDINE, ma non struttura random
- SOLIDO, ma con la struttura di un liquido
- FRAGILE
- VOLUME LIBERO, che permette la diffusione di certi gas attraverso il vetro stesso

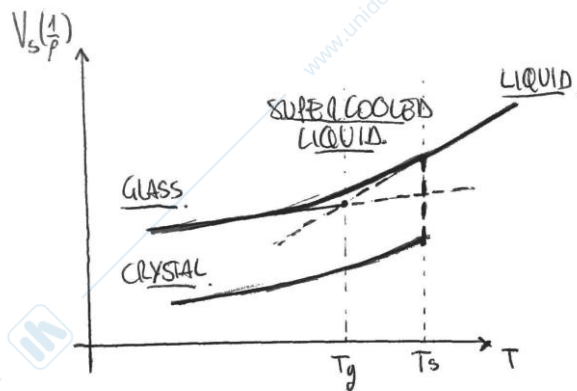
E risulta utile per la sua RESISTENZA (maggiore di polimeri e metalli), TRASPARENZA, REOLOGIA ed INERZIA CHIMICA.

>Sostanze che formano vetro. Esse possono essere sostanze organiche, soluzioni acquose ma anche elementi puri. Dal punto di vista di un fuso, esso può formare vetro in condizioni di raffreddamento normale ($10:100^{\circ}\text{C}/\text{min}$), se presentano un alta viscosità vicino alla temperatura di fusione.

>Fenomenologia di formazione del vetro. Quello che contraddistingue un vetro da un cristallo è l'assenza di transizione di fase tra due stati ed invece la presenza di una **trasformazione continua** da liquido a solido. Si consideri quindi il raffreddamento di un fuso. Man mano che la temperatura scende il sistema si muove verso un primo stato di **supercooled liquid** ed in un secondo momento verso un sistema "**congelato**", che è appunto il vetro.



Si può dire quindi che la trasformazione di un fuso in vetro non avviene lungo un percorso in equilibrio ed è direttamente legata alla **cinetica**.



(1) **LIQUIDO**. Alta T , alto V_s . ORDINE A CORTO RAGGIO ed ELEVATA DISPERSIONE ATOMI NEL SISTEMA.

(2) Variazione del V_s .

(3) **CRISTALLIZZAZIONE**. È avvenuta TRANSIZIONE DI FASE. È un solido a tutti gli effetti.

(3') **SUPERCOOLED LIQUID**. Il fuso si comporta ancora come un liquido ma è un solido (a tale T non può esistere un liquido). È in questa regione di temperatura che è presente la **transizione vetrosa (T_g)**. Tale zona è molto particolare: le lunghezze di legame rimangono invariate ma il V_s è differente.

(4') **VETRO**. Al di sotto della T_g il movimento del liquido diventa difficile ed il sistema non ha abbastanza energia per muoversi ancora --> **congelamento** del sistema come solido amorfo, o meglio, rimane la stessa struttura che c'era al di sopra della T_g , con l'**unica variazione** legata alla **lunghezza dei legami**.

Dato che la trasformazione in vetro è legata alla cinetica, si può dire che **è possibile ottenere vetro da qualsiasi fuso, a condizione che la velocità di raffreddamento sia maggiore di quella richiesta per la cristallizzazione**.

>**Regione di transizione vetrosa**. La T_g non è un unico valore di temperatura ma un *range* al di sotto del quale un fuso diventa un solido rigido dopo raffreddamento. Tale regione di temperatura è anche legata alla velocità di raffreddamento: più questa fase è rapida, meno tempo si dà al sistema per riorganizzarsi e più alta risulterà la temperatura di congelamento sotto alla quale il sistema non è più in grado di muoversi. La temperatura di transizione varia con il sistema ma a tale T qualsiasi sistema ha la stessa viscosità, pari a $10^{12.5}$ Pas. Può essere misurata con DTA, dilatomètria o tramite valore di resistività.

Conditions of glass formation – STRUCTURAL POINT OF VIEW.

La struttura di un vetro è vicina a quella del liquido da cui è stato generato. L'analisi strutturale cerca di predire quali sostanze sono in grado di formare un vetro, o meglio, se dal sistema in esame è possibile ottenerlo. La teoria però più avanzata in grado di determinare le condizioni per ottenere un vetro è quella descritta da **Zachariasen** (1932). Questa si basa sul concetto di "**network disordinato**": sia un cristallo che un vetro hanno la stessa composizione e stesso tipo di legami tranne che per la perdita di ordine a lungo raggio. In particolare si può dire che **un vetro ha le stesse unità di un cristallo ma che sono unite in modo diverso (come angoli e lunghezze di legame)**.

Secondo Zach è inoltre possibile dividere gli ossidi in tre tipologie:

- **OSSIDI FORMATORI**, cioè in grado di realizzare un vetro da soli ($NC=3,4$)
- **OSSIDI MODIFICATORI**, ovvero in grado di interrompere la continuità del network vetroso tramite "depimerizzazione" ($NC>6$)
- **OSSIDI INTERMEDI**, che possono essere sia formatori che modificatori a seconda della loro quantità e composizione ($NC=4,6$)

Conditions of glass formation – KINETIC POINT OF VIEW.

Come detto la velocità di raffreddamento deve essere maggiore di quella richiesta per la cristallizzazione se vogliamo ottenere un vetro. In particolare è possibile definire per ogni sistema una velocità di raffreddamento critica tale per cui, se quella del mio sistema è maggiore, sono in grado di ottenere un vetro.

>Devettrificazione. I vetri sono materiali non in equilibrio e tendono quindi a cristallizzare per minimizzare la loro energia. Il fenomeno di “devettrificazione” avviene nei vetri già formati per trasformazione dello stesso in cristallo a causa della presenza di elementi che si comportano come centri di nucleazione. Tale tecnica è utilizzata per ottenere *glass ceramic*.

Specific glass structures.

>Single Oxide Glasses. Sono OSSIDI FORMATORI.

- *Vetro SiO_2* . La struttura si basa sui tetraedri di silice, è caratterizzata da forti legami (alta T_g).
- *Vetro B_2O_3* . La struttura è composta da unità tetragonali piatte e da un network debole (bassa T_g).
- *Vetro P_2O_5* . La struttura si basa su tetraedri di PO_4 con l'ossigeno legato con doppio legame che non è pontante --> bassa T_g .

>Multicomponent Glasses.

- *Binary Alkali Silicates* --> La struttura è caratterizzata da un ossido formatore ed un elemento alcalino, che si comporta come OSSIDO MODIFICATORE. La presenza di tale sostanza provoca la riduzione della viscosità (promuove la fusione) e della T_g , e l'aumento della densità e conduttività elettrica. Il loro effetto è essenzialmente quello di **depolimerizzare** il network tramite la creazione di **ossigeni non pontanti**, e l'introduzione di ioni alcalini nei vuoti della struttura. Ma la variazione della struttura è anche legata al raggio del catione alcalino e alla forza di legame tra catione ed ossigeno. Risulta infatti che diversi ossidi modificatori determinano vetri con diverse temperature di transizione e proprietà perché tendono a variare in modi diversi il network.
- *Intermediate Oxides* --> Si tratta di BeO , Al_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 . Sono ossidi in grado di comportarsi come formatori o modificatori a seconda della loro composizione e quantità. Si consideri ad esempio Al_2O_3 : esso non forma vetro da solo ma se viene aggiunto ad un network di silice, si comporta come modificatore! Quando invece viene aggiunto ad un sistema binario, dove è già presente un ossido modificatore, tende a comportarsi come formatore! Tutto è però legato alla quantità aggiunta (se quantità di Al è inferiore a quella del metallo alcalino modificatore, si comporta come formatore).
- *Alkali Borate Glasses* --> “**boron anomaly**” --> si consideri l'aggiunta di un ossido alcalino al network di vetro B_2O_3 . Man mano che la quantità di ossido aggiunta aumenta, tendono ad aumentare la viscosità e la temperatura di transizione perché si viene a creare un forte legame --> si comporta come formatore. Se però la quantità di ossido alcalino aumenta ancora si ha, ad una certa quantità, l'inversione del comportamento dell'ossido a modificatore --> viscosità e T_g si riducono.
- *Glass with Anionic Modification* --> ovvero la modifica del network di silice tramite sostituzione di ossigeno con carbonio (4+) o azoto (3+). Tale modifica comporta un aumento della resistenza del vetro perché il maggiore numero di ossidazione favorisce la formazione di network e quindi la rigidità del sistema.
- *Metallic Glasses* --> non si tratta di ossidi ma metalli che a partire da fuso vengono opportunamente raffreddati consentendo la formazione di una struttura vetrosa.

Phase separation phenomenon.

Il raffreddamento di un fuso può comportare il fenomeno della "separazione di fase". In particolare tale effetto si può notare ogni 4nm all'interno della struttura di un vetro.

>Spiegazione termodinamica.

Si prenda in considerazione un sistema di liquidi composti da diversi elementi: quando vengono miscelati si può creare una miscela *omogenea* o *eterogenea*. Dal punto di vista energetico quando si miscela si varia il ΔG , la sua variazione determina se la miscelazione può avvenire oppure no:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

con ΔS sempre positivo (aumenta numero combinazioni) e ΔH che dipende dall'affinità tra le specie del sistema. In particolare, sia che il termine sia positivo o negativo, la riduzione della T comporta la presenza di due fasi separate non immiscibili tra loro, mentre l'aumento di T comporta la riduzione di energia libera -> sistema diventa miscibile. Allora si può dire che **il comportamento di una miscela di liquidi (o vetro) dipende sia dalla composizione del sistema che dalla temperatura**, e la presenza di eterogeneità nella struttura è dovuta all'esistenza di un certo *gap di miscibilità* in una certa regione di % e T .

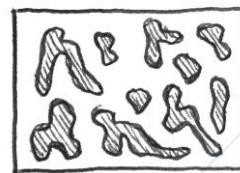
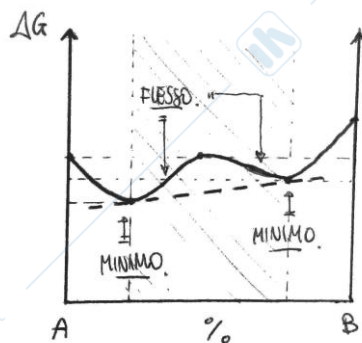
Tale regione ha la classica forma della cupola: una composizione che sta dentro tale zona dà luogo a due fasi liquide di composizione rispettivamente le estremità della cupola.

- ➔ Se il *gap di miscibilità* è **sopra** la curva di liquidus, la separazione di fase avviene in **scala macroscopica** --> "**LIQUID-IN-LIQUID PHASE SEPARATION**" --> tale situazione si verifica nel caso di un sistema con bassa viscosità ed elevata mobilità delle componenti --> rapida separazione di fase -> il vetro risulta **opaco**!
- ➔ Se il *gap di miscibilità* è **sotto** la curva di liquidus, la separazione di fase avviene in **scala microscopica** --> "**GLASS-IN-GLASS PHASE SEPARATION**" --> il sistema ha un'elevata viscosità e non permette una rapida separazione di fase, ma tale da avvenire in piccole regioni --> il vetro risulta **trasparente**!

La separazione di fase può anche avvenire in un altro modo. Infatti tale fenomeno tende a verificarsi se la curva che descrive l'andamento di energia libera del sistema, in funzione della composizione, mostra due minimi ed un massimo tra loro.

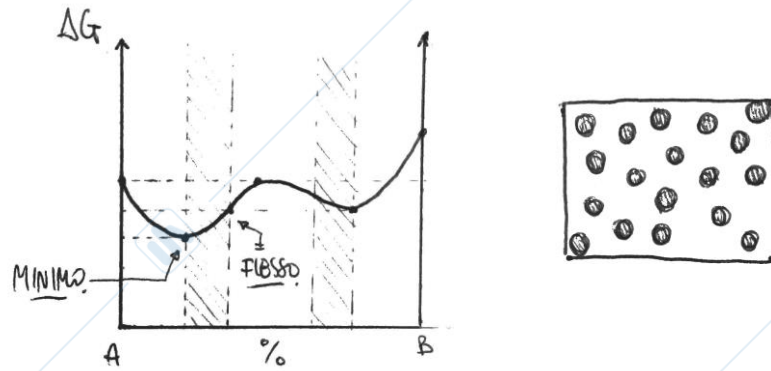
In termini di energia allora, una soluzione la cui concentrazione sta tra i due minimi, non è stabile, ma tende a minimizzare la sua energia libera separandosi in due fasi di composizione corrispondente ai due minimi. Si può dividere questo fenomeno in due diverse situazioni:

- ➔ Se la concentrazione si trova **tra i due flessi**, la separazione di fase avviene come una "fluttuazione" della composizione che permette la riduzione del ΔG del sistema e nel contempo il graduale aumento del divario tra le concentrazioni delle due fasi separate --> "**spinal decomposition**" --> comporta la generazione di una **struttura interconnessa**



- ➔ Se la concentrazione si trova **tra minimo e flesso**, anche una piccola variazione della composizione comporta l'aumento della ΔG del sistema che tende a rimanere omogeneo. Allora la separazione di

fase avviene per il superamento di una certa barriera energetica attraverso fenomeno di **nucleazione ed accrescimento** --> si genera **struttura a goccioline** ("droplets")



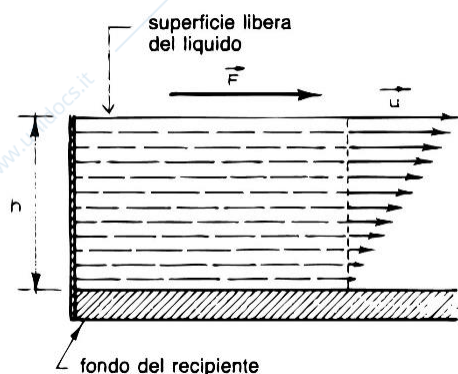
La separazione di fase dipende dalla diffusione, dalla composizione e dalla temperatura e si arresta al raggiungimento della T_g --> un sistema ha un certo tempo per cambiare e per questo si può facilmente verificare durante processo di *annealing*. La tendenza alla separazione di fase di un sistema **può essere controllata in termini di dimensioni e quantità per mezzo della variazione della composizione del fuso e della velocità di riscaldamento e raffreddamento**.

VISCOSITA'

1) Definizione

La viscosità dinamica η descrive la resistenza opposta da un liquido allo scorrimento sotto l'azione di una forza (attrito viscoso), ed in prima approssimazione risulta essere funzione della complessità della struttura del vetro.

La viscosità è una delle proprietà più importanti per il vetro, visto che questo non presenta una transizione di fase solido-liquido, ma è caratterizzato dal fenomeno della transizione vetrosa che comporta una 'continuità' tra il liquido ed il solido amorfo. Tale trasformazione avviene a T comprese nell'intervallo GRT, a cui corrispondono valori di viscosità del materiale pari a circa $10^{13,3} \text{ poise} = 10^{12,5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.



Considerando un liquido in quiete in un recipiente, e immaginando di applicare una forza F tangenzialmente alla superficie libera del liquido, la lamina superiore inizierà a muoversi con velocità v trasmettendo il movimento alle lamine sottostanti che si muoveranno con velocità decrescenti.

Legge di Newton:

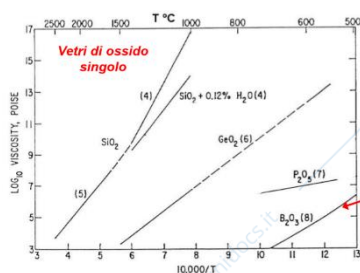
$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

Ad elevate temperature, il vetro fuso risponde allo sforzo di taglio come un liquido Newtoniano con deformazione dipendente dal tempo, mentre a temperature basse si comporta come un solido elastico con deformazione costante e dipendente solo dal modulo tangenziale G . A temperature intermedie invece, cioè appartenenti all'intervallo di transizione vetrosa GTR, presenta invece un comportamento viscoelastico descritto da Maxwell. Assume invece un comportamento pseudoplastico (viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione) se sottoposto ad elevate velocità di lavorazione, originando così fenomeni di separazione di fase o di cristallizzazione durante la formatura del vetro.

Il meccanismo di flusso viscoso inizia con la rottura dei legami Si-O e prosegue con la successiva formazione di Si^+ e Si-O^- . Tutto ciò che può ridurre la carica positiva sul Si porta ad una stabilizzazione dello stato di transizione, ad un abbassamento dell'energia di attivazione e della viscosità. Ciò si verifica per esempio in seguito all'introduzione di ossidi modificatori che schermano lo stato di transizione con la nuvola elettronica degli NBO, favorendo così il flusso viscoso.

2) Influenza della composizione

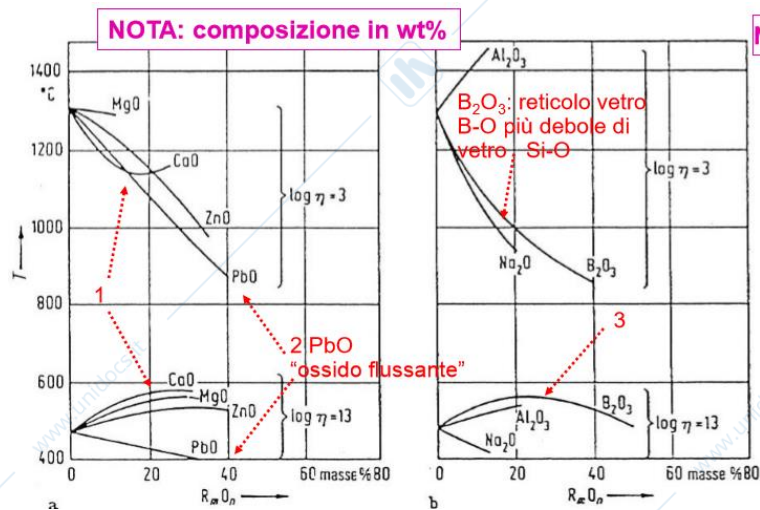
- VETRI DI SOLI OSSIDI FORMATORI



Per questi vetri, l'andamento della viscosità è influenzato dalla forza di legame (forza di legame Si-O è maggiore di Ge-O) e dalla presenza di acqua disciolta che provoca depolimerizzazione del reticolo consentendo così una maggiore mobilità atomica.

- MODIFICATORI

I modificatori ALCALINI provocano la formazione di NBO e di segmenti di indipendenti di reticolo, e quindi un calo della viscosità. Tale diminuzione a T elevate, è più marcata quanto maggiore è l'intensità di campo ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$) cioè quanto più forte è l'attrazione del catione con i BO (ossigeni pontanti) circostanti.



Nei vetri ternari, i modificatori ALCALINO-TERROSI a T elevate provocano una diminuzione della viscosità a causa dell'indebolimento del reticolo causato dalla elevata polarizzazione degli anioni. A T basse invece, i NBO sono poco polarizzabili e la viscosità aumenta in seguito al rafforzamento del reticolo. Mentre nei vetri binari gli ossidi RO provocano sempre una diminuzione della viscosità.

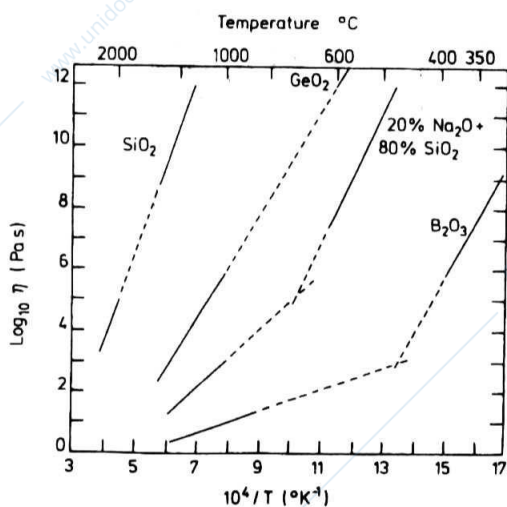
Un'eccezione è data dal PbO che si comporta come un ossido alcalino e per questo viene utilizzato in vetri basso

fondenti (smalti per ceramiche). L'ossido di Pb infatti presenta deboli legami Pb-O e bassa intensità di campo.

Per quanto riguarda invece l'allumina, questa si comporta come ossido formatore solo se è presente in concentrazione molare inferiore a quella di Na_2O . In queste condizioni si verifica un aumento della viscosità sia a T basse sia per T maggiori.

Un altro comportamento anomalo è quello del B_2O_3 : una bassa concentrazione di cationi alcalini (o T basse) provoca la variazione del numero di coordinazione del boro da 3 a 4, mentre concentrazioni elevate di alcali (o alte T) lo fanno variare da 4 a 3. Perciò per alcune composizioni boro-alcaline a bassa T, i vetri possono risultare particolarmente corti poiché il boro polarizza meno gli anioni aumentando così la viscosità. A T elevate invece, la polarizzabilità della nuvola elettronica degli ossigeni è maggiore e tale anomalia scompare.

3) Influenza della temperatura



La viscosità tende a diminuire con la temperatura secondo la seguente legge che regola i processi termicamente attivati:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

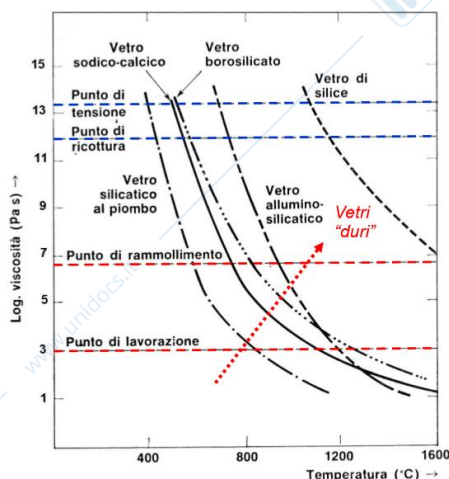
dove A è una costante, Q è l'energia di attivazione dello scorrimento viscoso, R è la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Questa relazione 'tipo Arrhenius' è basata su un modello fisico e rappresenta solo un'approssimazione del comportamento di un fluido viscoso senza tener conto del fatto che Q non ha un valore unico ma è legato alla presenza di modificatori. Infatti il fuso di soli ossidi formatori presenta Q costante ed è detto FORTE, mentre quello contenente anche ossidi modificatori è detto DEBOLE.

Inoltre, a seconda che la variazione della viscosità con la T sia forte o sia limitata, si possono distinguere vetri CORTI (adatti per lavorazioni automatiche) o vetri LUNGHI (adatti per lavorazioni manuali) rispettivamente.

Un'equazione empirica che descrive meglio il fenomeno dello scorrimento viscoso prendendo in considerazione anche la variazione di Q con la T , è l'equazione V-F-T:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}}$$

dove A , B , T_0 sono costanti sperimentali. Questa relazione però è valida solo per $T > T_g$ ed inoltre non tiene conto dell'interazione tra gli ossidi e dell'anomalia del boro.



Esistono dei punti caratteristici di viscosità:

- punto di fusione a 10^2 poise
- punto di goccia (produzione vetro cavo) a 10^3 poise
- punto di inizio lavoro a 10^4 poise alla cui T il vetro mantiene la sua forma per pochi istanti
- punto di fine lavoro o di Littlenton a $10^{7,6}$ poise alla cui T si ha rammollimento
- punto di ricottura a 10^{13} poise alla cui T una tensione viene rilasciata in pochi minuti
- punto di tensione a $10^{14,5}$ poise alla cui T è possibile raffreddare il vetro senza introdurre tensioni permanenti.

4-5) Influenza della storia termica e della presenza di separazione di fase o cristalli

I profili η vs. T possono essere modificati dai seguenti fenomeni:

- separazione di fase (composizioni che al raffreddamento danno luogo a due fasi): in questo caso la viscosità del materiale è controllata dalla viscosità della fase vetrosa più viscosa;
- cristallizzazione: provoca aumento della viscosità in seguito alla comparsa di fasi cristalline secondarie. Questi fenomeni sono tanto più rilevanti quanto più è lunga l'esposizione alle T caratteristiche per separazione e/o cristallizzazione;
- stabilizzazione: comporta un aumento o una diminuzione della viscosità nel tempo a seconda che il vetro venga raffreddato velocemente (struttura reticolare più aperta) o lentamente (struttura più chiusa) rispettivamente.

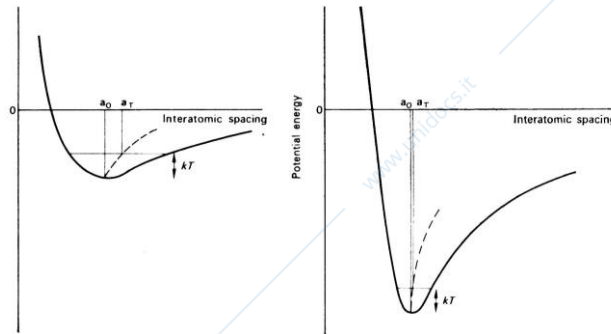
6) Misura e metodi di predizione

La curva η vs. T può essere prevista tramite l'equazione VFT o quella di Lakatos (quest'ultima è valida solo per SSL). La misurazione della viscosità può essere invece effettuata con diversi metodi a seconda della T , per esempio utilizzando dei penetrometri o dei reometri.

CTE:

Il coefficiente di dilatazione termica lineare viene definito come $\alpha = \frac{1}{l_0} * \frac{dl}{dT}$, e si misura in $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Per il vetro, a differenza dei materiali cristallini, α è isotropo ed è riferito a un "legame medio" che tiene conto della natura disordinata del reticolo e dei diversi tipi di legami presenti. Il coefficiente di dilatazione volumetrica β viene invece stimato essere $\sim 3\alpha$. L'aumento di T provoca una dilatazione del materiale dovuta all'aumento dell'ampiezza di vibrazione degli atomi e della loro distanza media. Il coefficiente α , da un punto di vista energetico, è spiegato dalla variazione di energia e dalla non simmetria della curva di Condon-Morse, che descrive l'andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza di legame: legami forti (di tipo covalente), sono caratterizzati da una curva più simmetrica e con minimo pronunciato, e quindi da valori di α piccoli, a differenza dei legami deboli che invece presentano una curva meno simmetrica e meno profonda, con valori quindi maggiori di α .



Bisogna inoltre considerare la struttura del materiale, poiché la presenza di vibrazioni trasversali può ridurre l'effetto di dilatazione dovuto alle vibrazioni longitudinali: ecco perché ad esempio la silice vetrosa ha α minore rispetto a quella cristallina.

Metodi di misura: Il coefficiente di dilatazione termica viene misurato sperimentalmente con diversi metodi. Un primo metodo consiste in una prova dilatometrica: il campione di silice (ad esempio) viene collocato all'interno di un canale e su di esso è appoggiato, con una leggera pressione, un trasduttore che serve a registrarne le variazioni dimensionali, mentre una termocoppia permette un costante monitoraggio della T durante il riscaldamento controllato. Quella che si ottiene è una curva dilatometrica, in cui si riporta la deformazione $\frac{\Delta l}{l_0}$ in funzione della T: è possibile osservare una quasi linearità tra deformazione e T.

Caratteristica è inoltre la presenza, a $T > T_g$, di un punto di rammollimento dilatometrico (viscosità = $10^{11.5}$ poise) in cui si ha il bilanciamento tra la dilatazione termica e lo scorrimento viscoso causato dalla forza esercitata dal trasduttore, con inversione quindi della deformazione. Altri metodi di valutazione di α sono la filatura di due vetri accoppiati, il campione e lo standard, in cui si risale a α misurando la deflessione, e l'accoppiamento a caldo in cui si valutano, per il campione e il vetro standard, le tensioni interfacciali per via ottica (birifrangenza). L'accuratezza con cui si può valutare α è di circa $0,04 * 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1}$.

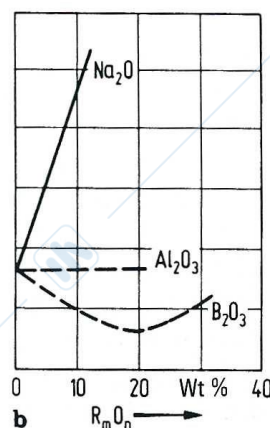
Temperatura: Come accennato in precedenza, al di sotto della T_g , α non è costante: esso aumenta leggermente all'aumentare dell'intervallo di T di analisi, e per questo si fa riferimento a un valor medio (a 20-300 $^{\circ}\text{C}$).

Storia termica: L'effetto della storia termica del materiale sul CTE si registra nella presenza nel fenomeno della stabilizzazione per campioni che vengono scaldati a velocità inferiore della velocità di raffreddamento con cui sono stati preparati. Questo si presenta come un "cambio di pendenza" nella curva dilatometrica.

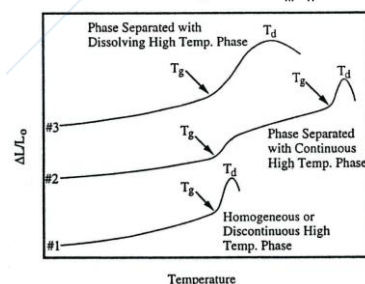
Composizione: Per quanto riguarda l'effetto della composizione, è molto importante controllare il contenuto di impurezze e degli ossidi modificatori/intermedi. Infatti la dilatazione termica è una proprietà additiva dei vetri: $\alpha = \alpha_i * p_i$, dove α_i sono i contributi specifici di ogni ossido, e p_i sono i pesi calcolati sulla % di silice presente. Piccole variazioni di composizione possono comportare grandi variazioni in α , e questo

diventa particolarmente importante nel caso dell'accoppiamento del vetro con altri materiali. In particolare α cresce all'aumentare del contenuto di ossido alcalino R2O: questo perché si hanno sempre più ossigeni non pontanti, in seguito alla depolimerizzazione del reticolo, e diminuisce la simmetria vibrazionale dello stesso. L'effetto degli ioni alcalini dipende però dalla loro forza di campo: maggiore è, maggiore sarà la rigidità del reticolo e minore l'asimmetria di vibrazione, e quindi minore sarà l'aumento del coefficiente α .

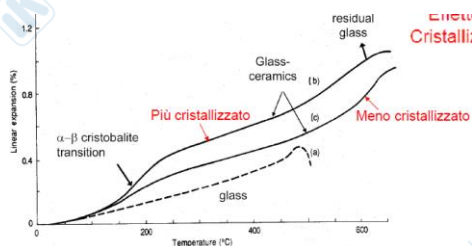
Gli ioni alcalino terrosi, avendo minore intensità di campo, hanno un effetto più debole sull'aumento di α . Il PbO invece, consente di realizzare vetri ad alto α . Nel caso del B_2O_3 si può osservare l'effetto dell'anomalia del boro, che porta ad una diminuzione di α nella coordinazione 3, meno rigida; Al_2O_3 non modifica la simmetria di vibrazione del reticolo.



Separazione di fase: se $T_D - T_g > 50K$ ($T_D = T$ di rammollimento dilatometrico), il vetro è probabilmente costituito da due fasi. Questa caratteristica la si può vedere dalla curva, che risulta modificata.



Influenza cristallizzazione: L'effetto della cristallizzazione sul CTE dipende dalla quantità di fase cristallizzata/amorfa presente e dai rispettivi α : l'espansione è più elevata maggiore è la quantità di fase cristallina, con presenza di uno "scalino" nella curva dovuto alla transizione α - β cristobalite. Inoltre, nella curva più in alto, non si nota l'espansione associata alla transizione vetrosa.



Usi e applicazioni: $\alpha > 6 \cdot 10^{-6}$ VETRI MOLLI (SSL, al PbO, per giunzioni); $\alpha < 6 \cdot 10^{-6}$ VETRI DURI (boro silicatici, SiO_2 , alluminio-silicatici) ideali per resistere a shock termici. Il CTE è un parametro fondamentale se si vuole controllare la dilatazione del materiale. Inoltre nei sistemi vincolati si possono generare, al raffreddamento, delle tensioni termiche, di trazione in superficie, che possono portare a rotture. CTE piccoli danno quindi maggior resistenza allo sbalzo termico. Le tensioni indotte al raffreddamento dopo formatura possono essere transienti (raffreddamento da $T < T_g$, provoca shock termico perché raffreddamento da fase solida con velocità diverse superficie e cuore) o permanenti (raffreddamento da $T > T_g$): queste possono essere eliminate con la ricottura dell'oggetto formato, mentre benefiche sono piccole tensioni di compressione superficiale (tempra).

Vetri ULE (ultra low expansion): per componenti ottici, telescopi, sono vetri del sistema SiO_2 - TiO_2 : le vibrazioni trasversali degli O del legame Si-O-Ti contrastano la vibrazioni longitudinale della silice.

Glass Surface.

La SUPERFICIE di un vetro è importante in quanto influenza la sua RESISTENZA MECCANICA e CHIMICA, ma anche la sua capacità all'ADESIONE di strati successivi (es. etichette).

Dal punto di vista ENERGETICO la superficie di un solido è diversa dal resto dello stesso perché esiste una ASIMMETRIA delle FORZE agenti su un atomo in superficie rispetto ad uno che si trova al centro del materiale. Se si vuole aumentare la quantità di superficie si deve compiere un lavoro:

$$dW = -\gamma \cdot dA$$

La SUPERFICIE di un VETRO varia a seconda:

- del METODO DI PRODUZIONE. Ad esempio nei processi in colata la composizione della superficie dipende dall'evaporazione di elementi volatili; nel vetro pressato invece c'è possibilità di contaminazioni ed incollaggio del vetro con stampo metallico. Nel caso invece di processi di pulizia del vetro, si può verificare una contaminazione chimica causata dall'agente pulente aggressivo.
- dell'INTERAZIONE CON L'AMBIENTE ESTERNO. Tale parametro è tanto più influente quanto più passa il tempo.

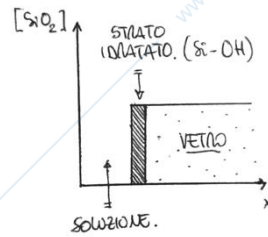
Risulta fondamentale il controllo delle proprietà della superficie in modo da regolare il comportamento del vetro stesso nelle diverse applicazioni e garantire resistenza chimica e meccanica oltre che adeguate proprietà ottiche. Le caratteristiche più importanti delle superfici sono: la RUGOSITÀ, la BAGNABILITÀ, la CAPACITÀ DI ESSERE LUCIDATA e PULITA e l'ADESIONE DI MOLECOLE DI ALTRA NATURA.

> RUGOSITÀ. In generale si tratta di difetti superficiali di dimensione nanometrica sotto forma di scalfiture con profondità e direzioni diverse. È influenzata dalla naturale imperfezione della superficie ma anche dipendente dalle lavorazioni meccaniche e dalle irregolarità dei processi di formatura.

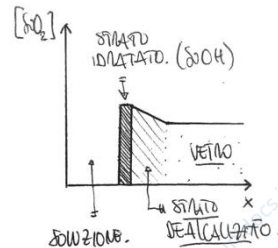
È possibile eliminare la rugosità di una superficie tramite PROCESSO DI LUCIDATURA. Questo prevede la rimozione di strati vetrosi per mezzo di azione meccanica e chimica e con l'aiuto di una soluzione. La tecnica di lucidatura tende a creare essa stessa dei difetti, che vengono però via via rimossi per erosione successiva. A seguito del processo di lucidatura c'è quello di PULIZIA, che invece prevede l'utilizzo di solventi o vapori in grado di rimuovere i residui della lucidatura e permettere il deposito di rivestimenti.

> RESISTENZA CHIMICA. Quando il vetro è a contatto con una soluzione, si possono venire a creare diversi tipi di superficie. In particolare, se si considera un *oxide glass* che è in contatto con una soluzione acquosa, esso può assumere 5 diversi sistemi superficiali che differiscono tra loro in termini di COMPOSIZIONE e come la stessa varia in funzione della DISTANZA DALLA SOLUZIONE.

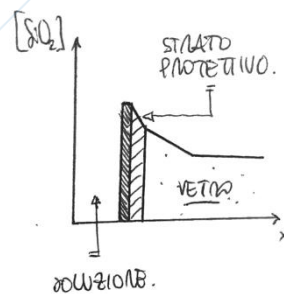
- TYPE I. *Silica glass in acid or neutral solution*. Strato superficiale del vetro risulta idratato, mentre la composizione rimane costante.



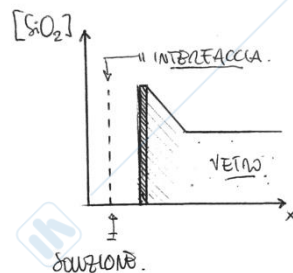
- TYPE II. *Alkali glass in acid solution*. Strato superficiale idratato + strato corrosivo (de-alcalizzato) per estrazione di silice dal vetro.



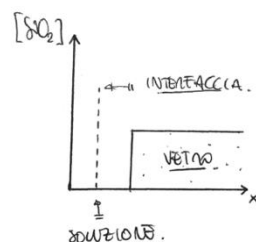
- TYPE III. *Alkali glass with Al2O3 or P2O5*. Si crea uno strato superficiale protettivo dovuto alla riprecipitazione della soluzione sulla superficie.



- TYPE IV. *Alkali glass with high alkali content*. Parziale dissoluzione del vetro nella soluzione con rottura del network vetroso e movimento dell'interfaccia vetro/soluzione.



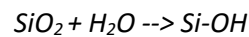
- TYPE V. *Silica glass in alkaline solution (attacco basico)*. Continua dissoluzione del vetro nella soluzione con assenza del gradiente di composizione e della formazione dello strato idratato.



> ADSORBIMENTO SUPERFICIALE. A causa dell'elevata energia superficiale del vetro, lo stesso tende facilmente a minimizzarla attraverso l'adsorbimento delle sostanze con le quali è a contatto. Si può verificare adsorbimento di tipo:

- FISICO, per mezzo di deboli legami di Van Der Waals con la superficie
- CHIMICO, per creazione di forte legame causa reazione chimica con la superficie

Importante è l'interazione tra il vetro con il vapore d'acqua, con il quale tende spontaneamente a reagire producendo gruppi -OH sulla superficie:



Tale strato tende ad interagire facilmente con l'acqua presente nell'atmosfera provocando l'adsorbimento fisico della stessa. È possibile eliminare l'acqua fisico-adsorbita riscaldando il vetro, ed in particolare:

- se $T > 400^\circ\text{C}$, i gruppi Si-OH sono eliminati; il ri-adsorbimento di acqua è complicato ma possibile, se si verificano reazioni con l'atmosfera tali da rigenerare gruppi -OH.
- se $T > 800^\circ\text{C}$, il ri-adsorbimento di acqua può avvenire, ma molto lentamente.

Non è sempre desiderata l'eliminazione di gruppi -OH dalla superficie di un vetro. Tali gruppi infatti sono molto reattivi ed in grado di reagire con composti organici, provocandone l'adsorbimento sulla superficie. Tale soluzione è adottata quando si vuole creare un vetro catalizzatore (es. immobilizzo un enzima) o donare particolari proprietà alla superficie (es. vetri autopulenti).

DURABILITA'

I vetri sono, in generale, materiali con ottima durabilità ovvero stabilità chimica. Essi sono una miscela di ossidi, termodinamicamente più stabili dei metalli e quindi non soggetti a corrosione elettrochimica e possiedono una struttura amorfa omogenea, senza bordi di grano o eterogeneità strutturali e composizionali. La resistenza chimica, però, può variare fortemente variando la composizione del vetro si passa così dai vetri solubili in acqua, a vetri per uso farmacologico a quelli usati per immobilizzare scarti industriali o radioattivi.

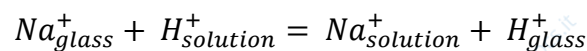
La Durabilità dipende inoltre da:

Caratteristiche dei prodotti di reazione, se essi sono solubili l'attacco sarà severo, se essi formano un layer protettivo l'attacco sarà inibito.

Presenza di impurezze che possono aumentare la velocità d'attacco

Esistono 4 differenti tipi di attacco chimico: Acido, Basico, Neutro (Acquoso), Atmosferico. Esiste inoltre l'attacco da parte di microorganismi e sostanze organiche, le quali possono portare ad una dissoluzione del vetro per formazione di complessi solubili (solitamente contenenti gruppi OH).

Attacco Acido (vetri silicatici), fenomeno di Lisciviazione: scambio ionico fra il vetro e la soluzione acida che non coinvolge gli ossidi formatori del reticolo ma solo quelli modificatori. Questo è un processo termicamente attivato coinvolgente la diffusione, descritta dalle due leggi di Fick.



Né il tipo di acido (a meno che non sia abbia HF) né la sua concentrazione (a parte per pH minori di uno dove si ha la dissoluzione del vetro e la formazione di acido silicico) hanno effetto sull'attacco.

L'HF reagisce con gli ossidi formatori producendo composti volatili o solubili, andando a rendere opaca superficie (frosted).

Il vetro lisciviato mostra la formazione di uno strato superficiale ricco in silice idratata, con la presenza di gruppi OH e molecole di H₂O definito come gel di silice.

→ Effetto del Tempo: Il processo è auto-limitante in quanto la sua velocità decresce nel tempo poichè all'interfaccia vetro soluzione la concentrazione di cationi modificatori cala.

$$Q = k \cdot t^{0.5}$$

→ Effetto della temperatura: Essendo un processo basato sulla diffusione la velocità della lisciviazione aumenta all'aumentare di T.

→ Effetto della composizione: Un vetro senza modificatori non è soggetto all'attacco acido e all'aumentare del contenuto di questi l'entità dell'attacco aumenta. Un vetro con Na₂O%mol > 35 % può essere completamente solubilizzato dato l'alto numero di NBO)

Più è alta la forza ionica del catione e quindi il legame con il network meno intenso è l'attacco. Questo effetto prevale sulla mobilità ionica. Il litio, anche se possiede il coeff. di diffusione più alto date le sue dimensioni è anche più legato al reticolo e quindi risulta il modificatore più stabile.

La scala di stabilità dei cationi modificatori è: Li, Na, K.

Bisogna anche considerare l'effetto del mix di alcali. La simultanea presenza di cationi di differente dimensione riduce la mobilità di entrambi, e quindi la severità dell'attacco, in quanto il reticolo vetroso si adatta alla taglia del modificatore. Questa riduzione è tanto più marcata quanto diverse sono le dimensioni dei cationi e quanto più prossimo a 1 è il rapporto fra le quantità di cationi differenti.

L'introduzione di Al_2O_3 e B_2O_3 riducono la lisciviazione "catturando" gli ioni alcalini mentre ZnO , PbO ne ostacolano l'uscita per via sterica. L'uso di ossidi alcalino terrosi ha lo stesso effetto essendo i cationi di questi ultimi più legati.

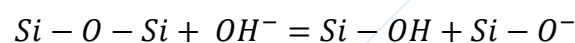
→ Effetto della separazione di fase: la separazione di fase può avere un effetto sia positivo sia negativo. Nei vetri borosilicati l'uso di B_2O non solo riduce la quantità di cationi alcalini lisciviabili ma produce una separazione di fase colloidale nella quale la matrice è estremamente resistente aumentando notevolmente la resistenza all'attacco acido.

→ Effetto di stress residui: stress di compressione (strato superficiale con densità maggiore) aumentano la durabilità mentre stress di trazione (strato superficiale con densità minore) la riducono.

→ Effetto della cristallizzazione: la formazione di cristalli può modificare la resistenza in quanto si possono sviluppare porosità e cricche.

Un quantitativo eccessivo di ossidi modificatori può portare a degradazione del vetro anche con piccole quantità di umidità, un esempio di questo fatto è il "Sick glass".

Attacco alcalino (vetri silicatici), fenomeno di Dissoluzione: reazione degli anioni OH^- con i legami Si-O-Si del vetro. La reazione coinvolge gli ossidi formatori del reticolo. Questo è un processo coinvolgente una reazione chimica, termicamente attivato.



Il tipo di base influenza l'attacco in quanto il suo catione può reagire con l'anione dell'acido silicico per formare uno strato protettivo (da notare che tale catione può provenire anche dal vetro stesso).

La concentrazione della base influenza l'attacco poiché al suo aumentare aumenta l'attività dei reagenti e quindi la velocità della reazione.

→ Effetto del Tempo: il fenomeno aumenta linearmente con il tempo

$$Q = k \cdot t$$

→ Effetto della temperatura: Essendo un processo basato su una reazione chimica la velocità di depolimerizzazione aumenta all'aumentare di T.

→ Effetto della composizione: Qualsiasi ossido che rinforza il reticolo (ad es. Al_2O_3 o B_2O_2) diminuisce l'intensità dell'attacco basico. E' possibile inoltre produrre vetri resistenti alle basi aggiungendo ZrO_2 data la formazione di prodotti insolubili.

Attacco Neutro (Acquoso) (vetri silicatici): Attacco combinato severo, prima avviene un attacco acido con scambio ionico e aumento del pH della soluzione, successivamente si forma NaOH e si ha un attacco basico, con la dissoluzione del reticolo vetroso.

→ Effetto del Tempo: Se l'attacco è breve avviene solo lisciviazione. La severità aumenta se si ha un attacco prolungato o ristagno della soluzione.

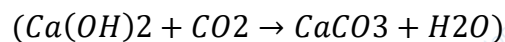
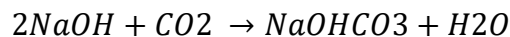
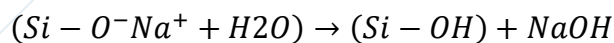
$$Q = k \cdot t^a \text{ (con } a \text{ dipendente dalla composizione della soluzione)}$$

→ Effetto della temperatura: l'intensità aumenta all'aumentare della T

→ Effetto della composizione: l'attacco neutro è ridotto sia dalla presenza di modificatori più stabili ad es. CaO, MgO, PbO, dato che sono più legati al reticolo o apportano un elevato ingombro sterico, sia dalla presenza di ossidi formatori stabilizzanti come Al_2O_3 e B_2O_2

La massima stabilità è data dalla legge empirica: $\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + CaO + MgO} = 1$

Attacco Atmosferico (vetri silicatici), attacco chimico la cui severità dipende da vari fattori come la temperatura, l'umidità relativa e condizioni esterne (pulizia). Può portare ad una diminuzione della trasparenza del vetro e/o alla formazione di uno strato superficiale formato da carbonati o solfati.



Non si ha dissoluzione del reticolo in quanto si ha rimozione dei prodotti di reazione.

Possono insorgere stress causati dalla differenza di CTE fra il vetro e le incrostazioni.

Se il vetro accumula sporco, come nel caso delle finestre, l'umidità in esso presente può diventare basica e portare ad un attacco alcalino del vetro.

Un ulteriore problema può sorgere per i vetri piani immagazzinati senza una separazione fra di essi, l'umidità può infiltrarsi e una variazione di T porta alla sua evaporazione e alla formazione di precipitati che legano fra loro i pannelli. Una soluzione può essere l'uso di fogli acidi per separare i pannelli.

Vi sono notevoli differenze nel valutare la durabilità del vetro come materiale o come prodotto. Il processo di produzione e le operazioni secondarie possono alterare fortemente la composizione della superficie del vetro e quindi i risultati dei test. Anche il rapporto Superficie/Volume influenza l'esito delle prove. Per bassi volumi di soluzione i prodotti possono raggiungere i limiti di solubilità con conseguente rallentamento dell'attacco, inoltre il pH della soluzione può variare

significativamente e quindi modificare il tipo di attacco. L'attacco più usato per i test è quello neutro data sia la sua severità sia la facilità di preparazione.

I test sul vetro come "Materiale" sono condotti su polvere di vetro appena macinata e setacciata per assicurarsi la costanza della superficie e la sua purezza. I risultati sono espressi come perdita di massa dopo un determinato tempo di contatto con la soluzione. In questo modo si dividono i vetri in classi idrolitiche secondo DIN.

I test sul vetro come "Prodotto" sono svolti su pezzi commerciali e solitamente sono Test Accelerati, svolti quindi ad alte T, in modo da visualizzare il comportamento del prodotto durante la sua vita utile.

Per calcolare il rilascio di determinate sostanze ($R_x O_y$) di sfrutta il fatto che la composizione della soluzione estratta è solitamente più ricca di sodio, traducibile nella formula empirica:

$$\left(\frac{R_x O_y}{Na_2}\right)_{estratto} < \left(\frac{R_x O_y}{Na_2}\right)_{vetro}$$

estremamente utile in caso id vetri per l'uso alimentare e farmaceutico.

Di applicazioni del vetro per la sua resistenza chimica ve ne sono molteplici, le principali sono:

L'utilizzo di contenitori di vetro in campo alimentare, in cui le problematiche principali sono l'aggressività delle sostanze i il bassissimo livello di rilasci consentito.

L'utilizzo di contenitori di vetro in campo farmaceutico, con problematiche simili a quelle alimentari ma più critiche

La vetrificazione dei rifiuti industriali tossici con le sue attuali problematiche riguardanti al riciclo di tali materiali.

La vetrificazione dei rifiuti nucleari, metodo in uso dal 1960 e attualmente riconosciuto come il trattamento più sicuro per l'immobilizzazione di tali rifiuti.

Integrazione vetri ad uso farmaceutico

I vetri ad uso farmaceutico devono avere:

una buona stabilità, per non inquinare i medicinali.

Una buona resistenza meccanica e termica

Devono proteggere il contenuto dalla luce

Un costo ragionevole

Esistono 3 tipi di vetri ad uso farmaceutico:

- 1) vetri allumino borosilicati con Ba. Possiedono eccellente stabilità chimica termica e meccanica ma elevato costo (presenza di Ba e B)
- 2) SSL trattati. Vetri SSL trattati per dealcalinizzare la superficie e renderla più resistente. Hanno una buona resistenza anche se solo sulla superficie interna, meno costosi del tipo 1
- 3) vetri SSL con alto contenuto di allumina. Hanno una resistenza media ma un basso costo.

PROPRIETA' OTTICHE.

Il vetro è un materiale molto utilizzato in ottica perché è facile da produrre e ha buone proprietà ottiche. D'altra parte i monocristalli hanno anch'essi buone proprietà ottiche ma sono difficili da produrre e invece i policristalli pur essendo facili da produrre hanno pessime proprietà ottiche.

Dal punto di vista storico la realizzazione di lenti di vetro rappresenta il primo approccio multidisciplinare a un problema (fisica, chimica e ingegneria).

La radiazione elettromagnetica è un'onda che si propaga nel vuoto alla velocità di 300000 km/s ($= c$). La REM consiste in un campo elettrico e uno magnetico ortogonali tra loro che oscillano nel tempo, il tutto descritto dalle equazioni di Maxwell. I principali parametri sono:

- la lunghezza d'onda λ è la distanza tra due massimi (o in generale la distanza tra due punti omologhi)
- la frequenza ν è il numero di oscillazioni che l'onda compie nell'unità di tempo
- il periodo T è il tempo impiegato dall'onda per compiere un'oscillazione completa.

Valgono inoltre le seguenti relazioni:

- $\nu = c/\lambda$
- $E = h\nu = hc/\lambda$

Più elevata è la frequenza oppure più piccola è la lunghezza d'onda maggiore sarà l'energia. Per quanto riguarda la REM è importante ricordare che questa si può comportare come un'onda dando origine ai fenomeni d'interferenza, diffrazione e polarizzazione; oppure come particella (fotone) da cui derivano i fenomeni d'interazione con la materia, l'emissione termica dei corpi e l'effetto fotoelettrico. Quanto appena detto va sotto il nome di dualismo onda-particella.

Fenomeni:

-Polarizzazione. La REM incidente grazie al suo campo elettrico può cambiare/spostare/polarizzare la nuvola elettronica di un atomo dando origine a un dipolo elettrico.

- Rifrazione. Quando la luce si propaga in un mezzo lo polarizza e la sua velocità non è c ma v , che è più bassa. Si definisce indice di rifrazione il rapporto

$$n = \frac{c}{v}$$

Come conseguenza di questa variazione di velocità si ha che quando la luce passa da un mezzo con indice di rifrazione n_1 a un mezzo con indice di rifrazione n_2 devia un po' dalla sua direzione originaria. Questo scostamento è quantificato dalla legge di Snell

$$n_1 \sin(\vartheta_1) = n_2 \sin(\vartheta_2)$$

dove n_1 e n_2 sono gli indici di rifrazione del mezzo 1 e del mezzo 2 e ϑ_1 e ϑ_2 sono gli angoli che il raggio incidente e diffratto formano con la normale alla interfaccia nel punto di incidenza.

Un effetto particolare della diffrazione è la rifrazione interna totale per la quale se il raggio di luce passa da un mezzo con indice di rifrazione più grande a uno con indice di rifrazione più piccolo viene deviato in modo più consistente dalla normale. Ecco quindi che,

all'aumentare dell'angolo d'incidenza, quello di diffrazione aumenta di più. A un certo punto il raggio diffratto sarà parallelo alla superficie e ciò accade in corrispondenza di un angolo d'incidenza critico $\sin(\vartheta_c) = n_1/n_2$. Per tutti gli angoli di incidenza maggiori di quello critico la luce viene riflessa indietro e non attraversa l'interfaccia. Questo fenomeno è noto come rifrazione interna totale.

-Dispersione. L'indice di rifrazione n dipende dalla lunghezza d'onda considerata e, in generale diminuisce all'aumentare di questa. Per questo motivo un raggio di luce che attraversa un prisma può essere scomposto nei diversi colori. L'indice di rifrazione dipende anche dalla composizione del vetro. Conseguenza della dispersione sono i fenomeni di aberrazione cromatica e sferica. Il primo si ha perché i raggi di luce "di differente colore" vengono focalizzati da una lente in posizioni diverse. Questo problema può essere risolto abbinando una lente concava in vetro flint a una lente convessa in vetro crown.

L'aberrazione sferica si ha invece perché i raggi distanti dall'asse della lente vengono focalizzati in posizione diversa rispetto ai raggi più centrali. Anche questo problema può essere risolto.

Per quantificare il fenomeno della dispersione è stato introdotto il numero di Abbe ν_d

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

dove n_d è l'indice di rifrazione per l'elio, linea del giallo, n_F è l'indice di rifrazione per l'idrogeno, linea del rosso e n_C è l'indice di rifrazione per l'idrogeno, linea del blu. In generale più elevata è la dispersione media $n_F - n_C$ più piccolo è il numero di Abbe. I vetri per l'ottica si dividono in:

-vetro flint ν basso (<50) → alta dispersione (vetri SSL)

-vetro crown ν alto (>50) → bassa dispersione (vetri con Piombo e vetri K)

I vetri per ottica vengono classificati con il diagramma di Abbe (ν, n); da questo si vede che in generale se n è piccolo ν è grande (poca dispersione), e viceversa.

1) Effetto della composizione.

Se la densità aumenta la luce interagisce di più con gli atomi diminuendo la sua velocità nel mezzo e quindi n aumenta; di conseguenza ν diminuisce e la dispersione aumenta.

Se la polarizzabilità aumenta (p.es. perché si introducono più alcali e quindi aumenta il numero di NBO i cui elettroni sono quelli maggiormente polarizzabili) la luce interagisce di più con gli elettroni e la velocità con cui si muove nel mezzo diminuisce. Quindi n aumenta, ν diminuisce e la dispersione aumenta.

In generale per avere basso n (bassa dispersione):

-ioni con basso numero atomico

-anioni poco polarizzabili (p. es. F^- al posto di O^{2-})

-BO al posto di NBO

Invece, se si vuole avere alto n (alta dispersione):

-aggiungere Pb che è molto polarizzabile

-usare anioni come S^{2-} al posto di O^{2-}

2) Effetto della temperatura

Non si osserva nessun trend generale di variazione di n con T . All'aumentare della temperatura la densità diminuisce e quindi anche n , però è anche vero che la polarizzabilità aumenta e n con lei.

3) Effetto della storia termica

Se il vetro è stato raffreddato velocemente la densità è bassa e quindi anche n .

4) Metodi di misura e modelli di calcolo.

n può essere calcolato con la relazione $n = \sum p_i n_i$ dove p_i sono le frazioni ponderali. Sperimentalmente n può essere stimato in modo molto preciso facendo passare per un prisma un raggio di luce di lunghezza d'onda ben definita e andando a valutarne la deflessione.

-Proprietà ottiche. Quando una REM colpisce un solido questa può essere riflessa, assorbita, scatterata o trasmessa. Affinché un solido appaia trasparente, questo deve essere omogeneo e non deve assorbire nel visibile. Per omogeneo s'intende che non deve contenere cristalli o porosità che possono scatterare la luce. Invece la seconda richiesta si traduce nell'assenza di elementi che possono dar luogo a transizioni elettroniche nel visibile.

1) Riflessione. Quando il raggio di luce incide su una superficie, viene parzialmente riflesso. L'intensità della radiazione riflessa è una frazione di quella incidente secondo R , che è la riflettività. Valgono

$$I_R = R I_0 \text{ e } R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Per un vetro SSL n è circa 1,54 e quindi un 4% della radiazione incidente viene riflessa a ogni interfaccia. Vetri al Piombo che hanno un n maggiore rifletteranno di più. In questo caso, come anche per le gemme, il taglio esalta le caratteristiche di riflettività.

2) Assorbimento. E' dovuto all'interazione tra la REM e la materia. Nel caso di REM UV l'interazione si ha con gli elettroni che sono legati al nucleo, nel caso di REM IR l'interazione si ha con i legami, ionici o covalenti che siano, tra gli atomi. Tra la radiazione UV e quella IR c'è quella visibile che non dà grosse interazioni, ne risulta quella che viene chiamata optical transparency window: in questa finestra di trasparenza l'assorbimento è trascurabile e il materiale è trasparente.

Ma perché un materiale appare trasparente oppure no? Se ci si concentra solo sull'interazione REM UV - materia si può pensare che alcuni materiali siano caratterizzati da un energy gap piccolo e quindi i fotoni UV molto energetici vengono assorbiti determinando il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. Ci sono però dei materiali il cui energy gap è troppo grande per i fotoni UV che quindi non vengono assorbiti.

Si può pertanto dire che un materiale con un certo energy gap E_g assorbirà tutti i fotoni con $E = h \frac{c}{\lambda} > E_g$ da cui, risolvendo per λ , si ricava che tutti i fotoni con $\lambda < \lambda_c = hc/E_g$ verranno assorbiti. Questo determina nel grafico uno spigolo di assorbimento che se si sposta da UV a visibile fa sì che il vetro appaia colorato. In particolare il colore del vetro sarà quello complementare alla radiazione assorbita.

Questo spigolo di assorbimento è molto importante. Ad esempio per la silice esso si trova molto lontano nell'UV e quindi il vetro (di silice appunto) sarà parzialmente trasparente all'UV. Se si aggiungono degli ossidi modificatori il numero di NBO aumenta molto e lo spigolo si sposta verso lunghezze d'onda più grandi: il vetro non sarà quasi più trasparente all'UV. La presenza, anche in piccole quantità, di ioni coloranti (es ioni Fe) riduce ulteriormente la trasparenza all'UV. Come esempio si può citare il vetro ambrato che contiene lo ione cromoforo ferro-zolfo. L'unità strutturale è il tetraedro $\text{Fe}[\text{O}_3\text{S}]$ ed è alla base della protezione del cibo.

Esistono due metodi di colorazione:

-Colorazione ionica. E' dovuta alla presenza nel vetro di ioni dei metalli di transizione (Fe, Mn, Cu, Ni, Cr, V, Ti...) che vengono disciolti nel vetro quando è fuso. Questo tipo di colorazione è molto sfruttato a livello industriale e serve a conferire colori freddi come l'azzurro, il verde e il viola. Meccanismo di colorazione. Gli ioni dei metalli di transizione utilizzati hanno 5 orbitali 3d che possono ospitare fino a 10 elettroni ma che sono in realtà solo parzialmente riempiti. In linea di principio quindi un elettrone può spostarsi da un orbitale 3d a un altro senza alcun problema tanto più che questi orbitali sono degeneri (leggi: hanno cioè la stessa energia). La presenza però degli anioni ossigeno (ligands) che coordinano i cationi rimuove questa degenerazione e produce uno splitting dei livelli energetici che, considerando il complesso di tutto il materiale, è dell'ordine degli $1 \div 3 \text{ eV}$ (Δ). I fotoni che hanno energia in questo intervallo e che quindi possono essere assorbiti sono quelli del visibile. Ciò produce la colorazione. Molti fattori influenzano il colore del vetro:

- Importantissimo è lo stato di ossidazione dello ione. Se cambia la valenza dello ione cambia il numero di elettroni negli orbitali 3d e quindi cambia lo spettro di assorbimento. In questo senso è molto importante il numero di ossidazione del bagno (batch). Basandosi su questo il vetro SSL può essere classificato come ossidato (bianco), semi ridotto (mezzo bianco, verde, UVAG) o ridotto (ambrato). Nel vetro bianco il ferro è nella forma $3+$ in quello ambrato nella forma $2+$ (per lo più). Tutto ciò è interessante nell'ambito dei contenitori per cibo e bevande. Il vetro SSL bianco conferisce scarsa protezione, mentre quello verde o ambrato conferisce una buona protezione.
- Numero di coordinazione. Se cambia il numero di coordinazione avremo una diversa interazione anione-catione e quindi una diversa separazione dei livelli energetici.
- Tipo di anioni (ligands). Se si diminuisce l'intensità del campo degli anioni ($\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- \dots$) anche il Δ diminuisce.
- Concentrazione dello ione cromoforo (e tipo di ossido formatore e modificatore). Se la concentrazione dello ione cromoforo è troppo elevata il vetro può apparire nero.

- Reazioni redox tra i metalli di transizione.
 - Separazioni di fase.
 - Temperatura. La temperatura può influire sul numero di coordinazione.
- Colorazione colloidale. E' dovuta alla presenza di nano particelle metalliche oppure di semiconduttore. Questo tipo di colorazione serve per conferire colori caldi come il rosso e l'arancione ed è praticata per lo più a livello artigianale essendo difficile da controllare industrialmente. Alcuni elementi metallici e semiconduttori sono solubili nel vetro ad alta temperatura ma durante il raffreddamento o altro trattamento termico precipitano nella forma di nano particelle la cui dimensione è confrontabile con quella della radiazione luminosa. I meccanismi di colorazione coinvolti sono diversi a seconda che si tratti di particelle metalliche o semiconduttrici. Molto importante è la loro dimensione e la loro concentrazione. Nel caso di particelle metalliche (Au, Ag, Cu...) se queste hanno una dimensione inferiore a 50 nm lo scattering non può avvenire mentre se la dimensione è superiore a 70 ÷ 100 nm sì. Oltre i 500 nm il vetro non è più trasparente. Nel caso di particelle metalliche la loro formazione può essere favorita da reazioni red-ox. Esempi: ruby glass (raw mat + Au₂Cl₆) e aventurine glass (contiene cristalli di rame metallico).

3) Trasmittanza. L'intensità della luce che viaggia dentro un vetro diminuisce all'aumentare del cammino percorso. Dalla relazione $\frac{dI}{I} = -\beta dx$ si può ricavare per integrazione la legge di Lambert-Beer

$$I = I_0 \exp(-\beta x)$$

che vale solo dentro al pannello di vetro. Particolare attenzione per β che è il coefficiente di assorbimento. β è proporzionale al coefficiente di estinzione κ che a sua volta è proporzionale al coefficiente di estinzione molare ϵ ($\kappa = c\epsilon$, dove c è la concentrazione). ϵ è caratteristico di ogni ione cromoforo e, di conseguenza, a parità di concentrazione, ioni diversi possono assorbire di più (Fe²⁺) o di meno (Fe³⁺). Il ferro è un contaminante molto comune nel vetro e gli conferisce un colore verde. In particolare il problema si ha se il ferro è nella forma 2+ che è molto più colorante di quella 3+. In questo caso si può eseguire dapprima una decolorazione chimica con degli agenti (Ce/Mn oxides, As/ Sb oxides) che trasformano il Fe²⁺ in Fe³⁺ e poi utilizzando una decolorazione "fisica" possono essere aggiunti elementi come Co, Se, Ni che, assorbendo a differenti lunghezze d'onda del Fe³⁺, conferiscono al vetro un colore grigio, che si nota molto meno.

Per quanto riguarda la trasmissione nell'IR si sa che l'assorbimento della radiazione con λ elevata è dovuto all'interazione distruttiva tra questa e le vibrazioni dei legami tra gli atomi. Siccome il numero di atomi è molto grande e ci sono molti tipi diversi di modalità di vibrazione, il solido può assorbire la radiazione infrarossa per un ampio intervallo di energie. Esempi: il Fe³⁺ è trasparente nel NIR, il Fe²⁺ no. Effetto serra: il vetro, trasparente al NIR, lascia entrare nell'edificio la radiazione che scalda gli oggetti. Questi poi riemettono radiazione ma nel FIR. Siccome il vetro non è trasparente al FIR questa radiazione non può uscire dall'edificio "scaldandolo sempre di più".

4) Scattering. E' dovuto alla presenza di particelle con n diverso da quello della matrice vetrosa in cui si trovano. L'opacizzazione che ne risulta può essere dovuta alla riflessione ($d > \lambda$), alla rifrazione ($d > \lambda$), alla diffrazione ($d \sim \lambda$) o allo scattering Rayleigh ($d < \lambda$). Quest'ultimo è un tipo di scattering elastico che occorre quando una radiazione elettromagnetica che passa in un mezzo trasparente incontra particelle più piccole della sua lunghezza d'onda. Questo fenomeno spiega ad esempio perché il cielo che è nero ci appare azzurro di giorno: la luce che lo attraversa è scatterata dalle particelle di gas

dell'atmosfera e, poiché l'entità dello scattering dipende da λ , ecco che il blu è scatterato 10 volte più del rosso.



BATCH PREPARATION.

La composizione del vetro prodotto nell'antichità non è molto diversa da quella del vetro prodotto adesso. C'era qualche limitazione dovuta alla purezza delle materie prime il cui reperimento era legato ai trattati commerciali e ai dazi d'importazione.

-Materie prime. Nella scelta delle materie prime le linee bisogna considerare che queste devono:

- Avere composizione costante nel tempo
- Avere dimensione, forma e densità costanti nel tempo
- Contenere meno impurezze possibile (soprattutto Fe e Cr)

Le materie prime impiegate sono:

- Sabbia. Costituita di solito da quarzo (SiO_2) è l'agente vetrificante. La sabbia è molto abbondante sulla terra. Le sue caratteristiche principali sono la purezza (SiO_2 tra il 99 e il 99,5%) e la distribuzione dimensionale (bisogna scartare le frazioni più fini perché contengono impurezze e quelle più grosse perché potrebbero dare problemi durante la fusione).
- Soda. E' l'agente fondente e costituisce la maggiore voce di costo delle materie prime. Di solito è usato il bicarbonato di sodio (Na_2CO_3) prodotto artificialmente con il processo Solvay. In alternativa come agenti fondenti possono essere utilizzati anche la potassa e il bicarbonato di litio.
- Dolomite. E' l'agente stabilizzante. Costituita da carbonato di calcio e magnesio è una materia prima facilmente reperibile ed economica.
- Solfati. Sono gli agenti affianti. In alternativa si possono usare anche l'ossido di arsenico e di antimonio nonché la loppa di altoforno.
- Rottame. Si divide in interno (se è costituito dagli scarti di produzione dell'impianto stesso) o esterno (se è costituito da vetro riciclato appositamente acquistato). Numerosi sono i benefici apportati dall'impiego del rottame: per quanto riguarda il processo si ha un minore consumo di materie prime e di carburante e per quanto riguarda l'ambiente si ha una minore degradazione del suolo (in una discarica infatti il vetro impiegherebbe diverse migliaia di anni prima di degradarsi e negli inceneritori municipali le temperature raggiunte non consentono al vetro di fondere).
- Altre sostanze. Possono essere aggiunte materie prime che forniscono allumina e alcali (p. es. allumina idrata e loppa d'altoforno), agenti coloranti, decoloranti e opacizzanti (fluorite). Particolare attenzione va posta alla presenza di impurezze, soprattutto alla cromite del ferro e ai minerali alluminosi che non riuscirebbero a fondersi (andalusite e sillimanite).

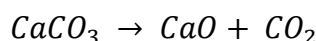
Tipicamente il batch è costituito dal 40 ÷ 60 % di materia prima fine e dal 40 ÷ 60 % di materia prima grossolana. La frazione più grossa è costituita di solito dal rottame di vetro e consente ai gas sviluppati durante la fusione di essere eliminati più rapidamente. La frazione più fine invece consente di ottenere la fase liquida più facilmente e a temperature più basse.

-Preparazione del batch. Una volta che è stata scelta la composizione del vetro da produrre bisogna fare i calcoli per capire quante e quali materie prime devono essere introdotte. Di solito la composizione di un vetro è data sotto forma di percentuali ponderali (o molari) di ossidi. Il problema è che le materie prime disponibili non sono tutte ossidi. E' pertanto necessario definire due fattori:

- Fattore di rendimento. Mi dice quanto ossido si ottiene da una certa quantità di materia prima. Esiste sia il fattore di rendimento teorico che quello sperimentale. I valori di quest'ultimo sono disponibili in letteratura.
- Fattore d'impiego. Mi dice quanta materia prima deve essere impiegata per ottenere una certa quantità di ossido.

Vale la relazione $F_{impiego} = \frac{1}{F_{rendimento}}$.

Esempio: Carbonato di calcio



$$PM_{CaCO_3} = 100,09 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CaO} = 56,08 \frac{g}{mol}$$

$$PM_{CO_2} = 44,01 \frac{g}{mol}$$

Fattore di rendimento (quanto CaO da $CaCO_3$): $F_{rendimento,CaO} = \frac{PM_{CaO}}{PM_{CaCO_3}} = \frac{56,08}{100,09} = 0,56$

Fattore d'impiego (quanto $CaCO_3$ per ottenere CaO): $F_{impiego} = \frac{PM_{CaCO_3}}{PM_{CaO}} = \frac{100,09}{56,08} = 1,785$

Riassumendo quindi i passaggi da seguire sono tre:

1. Scelta della composizione (teorica) del vetro in termini di percentuale ponderale di ossidi presenti.
2. Calcolo del batch dalla composizione teorica del vetro.
3. Formulazione di diversi batch per la stessa composizione del vetro.

Una volta terminati questi calcoli bisogna procedere con la preparazione del batch. Le operazioni da eseguire sono molte:

1. Raccolta, trasporto e stoccaggio delle materie prime.
2. Pesa delle materie prime che costituiranno il batch.
3. Miscelazione nelle giuste quantità. Di solito le materie prime sono umidificate con un 3 ÷ 4 % di acqua per assicurare una migliore omogeneizzazione ed evitare effetti segregativi o di polverizzazione.
4. Eventuale consolidamento o pre-trattamento delle materie prime. Può essere fatta una compattazione (bricchettatura, pellettizzazione, granulazione, estrusione) e una pre-sinterizzazione. I vantaggi ottenuti sono molti: minore segregazione all'atto dell'inserimento nel forno, meno polvere generata e aumento della vita dei refrattari, ridotta segregazione durante la fusione, maggiore stabilità delle materie prime consolidate che possono essere stoccate per un periodo più lungo, possibilità di usare materie prime più fini con conseguente diminuzione dei costi (sia perché costano meno, sia perché fondono prima), etc...
5. Trasporto della miscela, introduzione nel forno e fusione.

Fusione del batch. Una volta che la miscela è nel forno, questa va incontro a numerose trasformazioni:

- Eliminazione dell'umidità
- Reazioni di decomposizione dei costituenti della miscela
- Reazioni tra i costituenti della miscela
- Formazione di fase liquida perché alcuni componenti della miscela fondono
- Evaporazione di elementi volatili dalla superficie (p. es. Na_2O , K_2O , B_2O_3 , PbO e F_2)
- Dissoluzione di gas dell'atmosfera nel vetro fuso

- Eliminazione di gas contenuti nel bagno
- Reazioni tra il vetro fuso e i refrattari

Come si vede le trasformazioni che avvengono sono molte. Bisogna sottolineare che la formazione di fase liquida (dovuta alla fusione degli eutettici e del rottame di vetro) consente alle reazioni di avvenire più velocemente e alla silice di solubilizzarsi a temperature intorno ai $1100 \div 1200$ °C. In questo modo si può ottenere una miscela completamente liquida a temperature basse e ben inferiori a quelle di fusione della silice (1710 °C).

Come tante sono le trasformazioni che avvengono nel forno, tanti sono anche i parametri da tenere sotto controllo:

- Il trasferimento di calore influenza la temperatura dalla quale poi dipendono la viscosità, l'energia superficiale, la velocità delle reazioni chimiche e la formazione di gas.
- L'agitazione del bagno che può essere dovuta ai moti convettivi e all'agitazione meccanica.
- Il tempo di permanenza del fuso nel forno.
- L'esposizione all'atmosfera e ai refrattari.

Data la complessità dei fenomeni per valutare flussi e temperature nelle varie zone del forno bisogna ricorrere a simulazioni numeriche.

L'obiettivo del processo di fusione è ottenere un sistema completamente liquido alla temperatura più bassa possibile e nel minore tempo possibile. Il tempo necessario ad avere un sistema completamente fuso si chiama batch free time e dipende dal contenuto di silice, da quello dei fondenti, dalla dimensione delle particelle e dalla quantità di rottame. In generale più breve è il batch free time maggiore sarà la velocità di produzione e minori saranno il consumo di energia e il rilascio di CO₂ nell'atmosfera. Tuttavia il fuso ottenuto subito dopo la fusione non è adatto per produrre un oggetto perché:

- Non è omogeneo nella composizione
- Non è omogeneo nella temperatura
- Presenta bolle di gas

Sono pertanto necessari, oltre alla fusione, altri due trattamenti:

1. Omogeneizzazione. Per rendere più omogenee la composizione e la temperatura bisogna aumentare l'agitazione. Ciò è possibile insufflando gas, riscaldando in diverse zone del forno in modo da aumentare i moti convettivi e utilizzando degli agitatori in metallo o in ceramica.
2. Affinaggio. Il processo di affinaggio consiste nella rimozione delle bolle di gas (soprattutto CO₂) che sono presenti nel fuso. Queste si sono formate a causa delle reazioni di combustione e di decomposizione delle materie prime oppure derivano dai gas che erano presenti sulla superficie delle particelle. Per eliminare le bolle queste devono risalire fino all'interfaccia fuso – atmosfera. La velocità di risalita delle bolle è proporzionale al quadrato del loro raggio e inversamente proporzionale alla viscosità del fuso. Se si aumenta la temperatura, la viscosità diminuisce e le bolle risalgono più rapidamente. L'introduzione di composti che decompongono ad alta temperatura (quando cioè tutte le altre reazioni nel batch sono concluse) porta alla formazione di gas che creano bolle più larghe. Queste si mangiano quelle più piccole e, avendo un raggio grande, risalgono anche molto più rapidamente. Tali sostanze (dette fining agents) sono nitrati (di sodio e potassio), solfati, ossidi di As e Sb, etc... Tutto ciò se le bolle presenti sono comunque non troppo piccole. Se, infatti, le bolle sono troppo piccole, queste non riescono a risalire perché la loro velocità di ascesa è cento volte più piccola di quella delle

correnti presenti. In questo caso l'unica possibilità è dissolvere queste bolle nel vetro utilizzando per esempio l'ossido di arsenico (As_2O_3).

L'ultimo trattamento che può essere fatto è la rimozione meccanica dello strato superficiale del fuso che potrebbe avere perso le specie più volatili come ossidi dei metalli alcalini, ossido di boro, ossido di piombo.



Forni da vetro

Esistono due tipi di processo per trasformare le materie prime in vetro liquido con le adeguate caratteristiche:

Processo Continuo.

Processo Discontinuo.

Il modo di condurre il processo può influenzare molto sia la qualità del vetro sia l'efficienza energetica. L'atmosfera può influenzare l'equilibrio ossidativo del vetro, andando a modificarne il colore. Il tipo di atmosfera incide inoltre sulla tensione superficiale del vetro, la quale è in relazione con i flussi convettivi generati nel bagno e quindi con l'omogeneità del vetro stesso. Le interazioni vetro-refrattari determinano sia la qualità finale del vetro sia la vita utile della fornace. Ogni impianto avrà un determinato equilibrio, ottenuto cercando di bilanciare le differenze necessità di produzione.

Il Processo Discontinuo è svolto in forni a crogiolo, non solo è il più antico metodo per produrre il vetro ma è ancora il più conveniente per vetri prodotti in piccole quantità e che richiedono un frequente cambio di composizione (come ad esempio vetri per scopi artistici, vetri con finalità ottiche, vetri per scopi scientifici). Il processo produttivo che dura circa 24h consiste nel caricare il crogiolo consecutivamente, in quanto il volume della polvere di vetro è molto maggiore rispetto a quello del vetro fuso, stando contemporaneamente attenti alla perdita di polveri fini data la presenza di correnti convettive. L'affinamento, la fusione e l'omogeneizzazione avvengono simultaneamente all'interno del forno. La fusione inizia ad avvenire nelle aree più calde ovvero quelle più esterne e progressivamente si estende all'interno della massa vetrosa. Una volta che tutto il materiale è fuso la temperatura inizia a salire raggiungendo circa i 1500 1600 °C e si ha l'omogeneizzazione e l'affinamento del fuso. Una volta finite queste fasi il fuso deve essere lasciato riposare fino a che non raggiunge la temperatura e quindi la viscosità necessaria alle successive lavorazioni. Nel processo batch la temperatura cambia con variare del tempo. Solitamente all'interno del forno ci sono più crogioli, ciascuno dei quali contiene da 50 a 1000 kg di vetro fuso. I refrattari utilizzati sono silico alluminosi per le pareti del forno, silicei per la volta e AZS per il fondo. I vantaggi principali di questo tipo di processo sono la flessibilità di produzione e il basso costo dell'impianto. Il principale svantaggio è l'elevato consumo energetico dovuto a un basso recupero di calore, a perdite termiche nel forno e al fatto che una consistente parte del vetro non è rimossa dal crogiolo durante il suo svuotamento (conseguentemente viene scaldata più volte).

Sempre per il processo discontinuo sono stati sviluppati forni a vasca giornaliera che hanno il vantaggio di essere più sicuri ed efficienti dei forni a crogiolo.

Il Processo Continuo sviluppato nel 1850 dalla Siemens è svolto in forni a bacino che operano in continuo ad alte temperature grazie all'uso di rigeneratori. Questi permettevano una diminuzione del carburante necessario al riscaldamento (fino al 70%). Nel processo continuo i vari stadi di temperatura variano non nel tempo, ma nello spazio. Le varie aree di processo si sviluppano lungo l'asse principale della vasca e il vetro passa con continuità dall'una all'altra fino alla sua estrazione. Una volta che le caratteristiche volute nel prodotto sono definite, la temperatura delle varie zone è fissata e mantenuta costante. I minerali caricati dall'apertura vengono fusi, omogeneizzati, affinati e dopo un leggero raffreddamento il vetro viene estratto. Esistono vari forni continui con differenti dimensioni. I forni possono essere divisi in due categorie in base alla geometria dei bruciatori: Forni con fiamme

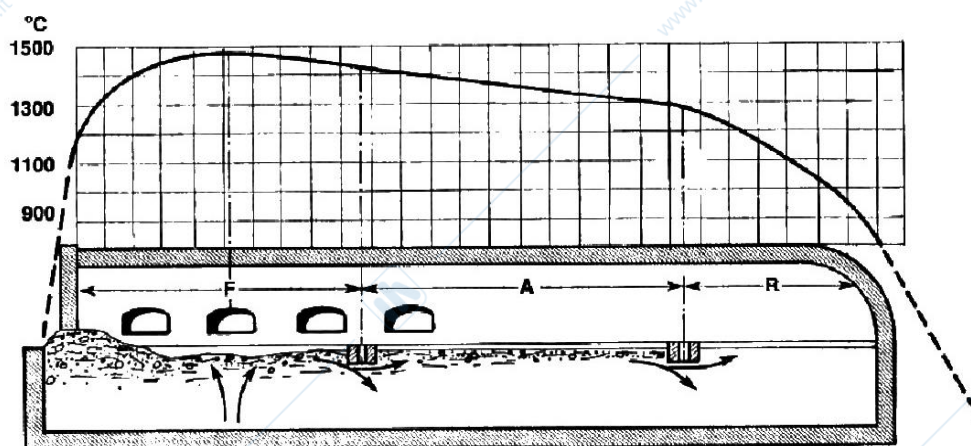
trasversali (4/5 torrette) e forni con fiamme ad U. Il calore viene recuperato tramite rigeneratori o recuperatori. Un'ulteriore distinzione può essere fatta fra forni a vasca aperta o singola e forni a vasca doppia, nei quali la vasca di fusione e quella di lavoro/riposo sono separati da canali di diversa forma. I primi usati solitamente per i vetri piani data la miglior omogeneizzazione ottenibile. I secondi usati solitamente per i vetri cavi dato il miglior controllo sulla temperatura del vetro estretto.

I principali parametri per confrontare i vari forni sono:

- Il volume del forno
- La produzione giornaliera
- La produzione durante la vita utile del forno
- Il volume della vasca di fusione

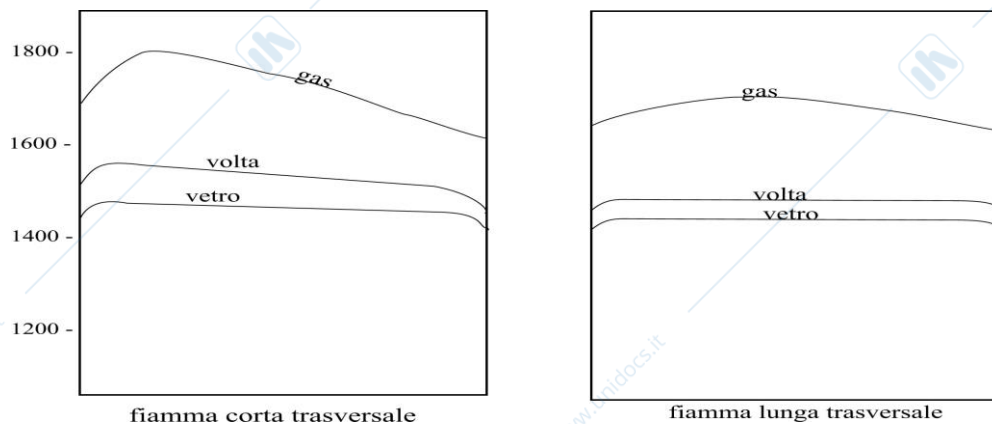
Mediamente la vita utile di un forno continuo è di circa 6-7 anni.

Nei forni continui le varie fasi di fusione delle materie prime e lavorazione del vetro fuso avvengono durante il movimento della massa di materiale dall'area di carico fino a quella di estrazione. Il riscaldamento nei forni continui è effettuato attraverso bruciatori (solitamente 4 o 6) disposti ai lati della vasca in apposite aperture chiamate torrini. I torrini sono orientabili indipendentemente gli uni dagli altri in maniera tale da ottenere la giusta distribuzione di temperatura lungo gli assi principali del forno. Le fiamme (T circa di $1600/1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) sono mantenute accese alternativamente per 20 minuti in questa maniera è possibile preriscaldare l'aria di combustione usando i gas esausti. La trasmissione di calore avviene per sia per convezione sia per irraggiamento.



Andamento delle temperature in un forno a vasca unica.

Le fiamme possono essere lunghe o corte. Fiamme corte producono una temperatura maggiore di quella prodotta da fiamme lunghe. Da un punto di vista di bilancio termico sembrerebbero più convenienti le fiamme corte ma dato che una temperatura più alta porta ad una maggiore corrosione dei refrattari e ad una forte disomogeneità termica nella direzione trasversale sono preferite le fiamme lunghe.



I forni possono essere suddivisi in due zone principali:

Zona di fusione e affinaggio, dove il vetro assorbe calore dalle fiamme

Zona di lavorazione dove il vetro trasferisce calore alla volta e alle pareti

La presenza di barriere ha una grande influenza sul profilo di temperatura longitudinale, dopo la barriera la temperatura decresce. Per questa ragione la temperatura del vetro nei forni a vasca singola ha un andamento più continuo. Al fine di regolare opportunamente la T del vetro nella zona di lavorazione viene sistemato nei forni a volta unica sopra lo sbarramento immerso nel vetro, uno sbarramento a nido d'ape che consente di convogliare la quantità di gas necessari al mantenimento della temperatura voluta.

Il profilo di temperatura è lineare solo nella base e nella volta dove il trasferimento è affidato alla conduzione. Nel vetro fuso dove il meccanismo predominante è l'irraggiamento il profilo di T ha un andamento curvilineo. La radiazione può penetrare nel vetro solamente se esso è trasparente, per questo motivo il gradiente di temperatura fra superficie e bulk del fuso dipende fortemente dalla composizione e quindi dal colore del vetro. I gradienti di temperatura esistenti lungo l'asse maggiore e lungo quello minore della vasca portano alla formazione delle correnti convettive del vetro. All'interno del bacino si fa in modo di avere un unico punto a T più alta, chiamato punto sorgente, fisicamente più alto poiché la densità del vetro sarà minore, posizionato vicino alla zona di carico. Il punto più caldo agisce come una sorgente che, richiamando vetro dagli strati più profondi, lo distribuisce in superficie in tutte le direzioni. Le velocità delle correnti dipendono dalle differenze di temperatura esistenti fra il punto sorgente e i punti verso le quali le correnti sono dirette, risultando massime in corrispondenza all'asse maggiore del forno.

Si possono distinguere 4 correnti principali:

2 longitudinali: corrente di fusione (verso la zona di caricamento) e corrente di lavoro (verso la zona di lavoro)

2 trasversali dirette verso le pareti.

Il punto sorgente adempie a diversi compiti. Invia una corrente calda al di sotto della massa vetrosa favorendo la fusione del vetro in profondità. Funge da sbarramento alla massa vetrosa, limitando la quantità di vetro inviata nella zona di lavorazione e quindi regolando la massa estratta. Omogenizza il bagno di vetro fuso sia dal punto di vista termico sia dal punto di vista chimico.

Un forno a vasca singola ha una circolazione molto pronunciata producendo un vetro di ottima qualità ma avendo un elevato consumo di carburante. Per questo tale tipo di forno si usa per i vetri piano dove è necessario avere un'elevata qualità del vetro.

Un forno a vasca doppia si separano le due vasche per avere una distribuzione più uniforme della temperatura e quindi limitare le correnti e limitare la circolazione del fuso, ottenendo una qualità minore a fronte però di un minore consumo di carburante.

Le correnti effettive sono date dalla somma di quelle termiche e quelle meccaniche.

Poiché il calore è principalmente trasferito tramite irraggiamento l'estensione di vetro coperto da miscela influenza la qualità del vetro. Se si aumenta l'estrazione, nell'ottica di aumentare la produzione si potrebbero generare correnti meccaniche che portano a far superare il punto sorgente a della miscela, la quale genererà nelle parti del forno a T più basse copiosi difetti (infusi), in quanto non fonderà adeguatamente. Si possono utilizzare gorgogliatori per andare a accentuare l'effetto del punto sorgente pur mantenendo un flusso estrattivo sostenuto. I gorgogliatori inoltre possono essere usati per ridurre gli affinati.

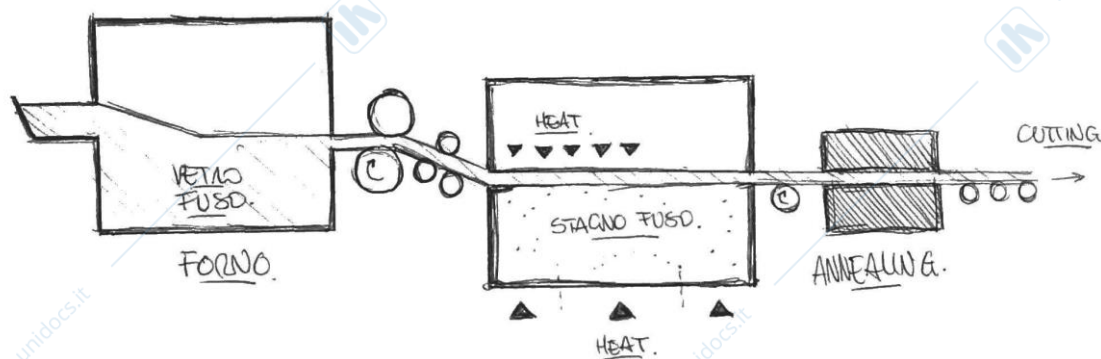
Per migliorare la qualità del vetro, aumentare la produttività o portare a fusione vetri richiedenti T più alte si possono utilizzare elettrodi di grafite o molibdeno posizionati sul fondo della vasca in determinati punti (boosting elettrico).

Per quanto riguarda il preriscaldamento dei gas si possono usare o recuperatori metallici, che consentono un riscaldamento di circa 800 °C o rigeneratori ceramici (strutture honeycomb di refrattari), che consentono un riscaldamento fino a 1300°C con un recupero di circa il 50% del calore dai gas esausti. Particolare cura deve essere prestata al mantenimento della pulizia di questi sistemi, onde prevenire incrostazioni che produrrebbero un calo di efficienza energetica dell'intero forno.

Più recenti sono i Forni Elettrici, che usano elettrodi sul fondo della vasca per scaldare il fuso per effetto Joule. I vantaggi principali sono l'elevata efficienza di tali forni, la piccola quantità di gas sviluppati essenzialmente CO₂ e H₂O e l'elevata uniformità termica. Mentre il principale svantaggio consiste nel costo dell'energia elettrica necessaria per questi forni.

Flat Glass.

Sono state diverse le tecnologie implementate per la produzione di vetro piano nel corso degli anni. Quello attualmente utilizzato è il metodo di "float glass", che supera gli svantaggi delle altre tecnologie (costo, scarsa qualità superficiale) permettendo la produzione di superfici "piatte" (senza ondulazioni) e "parallele" (con spessore uniforme).



Il metodo di *float glass* fu messo a punto da Henry Bessemer nel 1850 e si basa sulla colata continua di vetro fuso proveniente dal forno su una vasca di metallo liquido, a contatto con il quale tende a raffreddare. Grazie alla diversa densità tra i due fluidi, il vetro fuso colato è in grado di galleggiare sul metallo liquido.

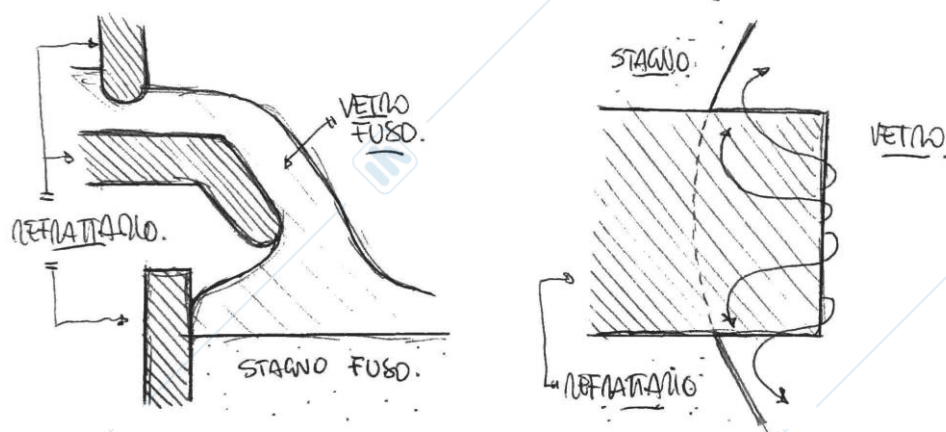
È l'equilibrio tra la forza di gravità, la tensione superficiale tra i due fluidi e tra gli stessi con l'atmosfera, oltre che la non interazione chimica tra vetro e metallo, a permettere di ottenere una superficie piatta e priva di distorsioni ottiche, oltre che determinare lo spessore del vetro in uscita. È anche grazie al controllo della temperatura nel bagno che è possibile l'eliminazione delle irregolarità superficiali ed il raggiungimento di uno spontaneo appiattimento nel tempo.

Il metallo utilizzato per la creazione della vasca è lo STAGNO, questo grazie alla sua temperatura di fusione (tra 500C e 1100C), la sua densità e bagnabilità nei confronti del vetro.

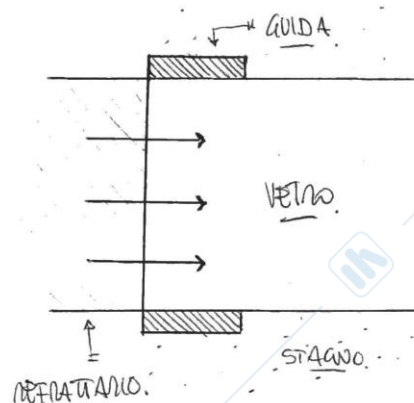
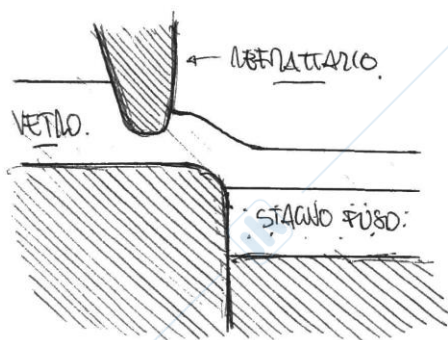
Sopra il bagno di stagno è necessario mantenere un'atmosfera riducente per ostacolare l'ossidazione del metallo, e un certo grado di pressione, per evitare l'entrata di ossigeno dall'esterno.

Ci sono due diversi metodi per trasportare il *melt* sullo stagno liquido. Essi sono:

- PILKINGTON PROCESS, dove il vetro passa sulla vasca con metallo tramite cascata. Si ha formazione di una "cipolla" causa l'interazione del *melt* con i bordi posteriori della vasca. Tali bordi sono in refrattario e tendono ad interagire con il vetro creando difetti.



- PPG PROCESS, dove il vetro passa invece tramite spinta dello stesso lungo l'asse principale del sistema. Si evita così la formazione della "cipolla" e di distorsioni superficiali.



Entrambe le tecniche prevedono l'utilizzo di rulli laterali che sono in grado di definire lo spessore del vetro tramite allargamento o restringimento della sua larghezza.

>Problemi. Nonostante questa tecnologia sia in grado di realizzare superfici parallele, piane, lucenti e poco contaminate, ci sono diversi problemi legati al processo e legati alla:

- PRESENZA DI OSSIGENO, a causa dell'apertura del bagno di stagno che è direttamente a contatto con l'atmosfera. Lo stagno reagisce facilmente con O_2 , creando uno strato di ossido che interagisce con il vetro favorendo la sua adesione. Da questo contatto si genera uno strato ricco in Sn^{2+} ; quando poi il pannello di vetro va all'*annealing*, Sn si ossida nuovamente fino a Sn^{4+} . A causa del diverso volume tra i due stati di ossidazione dello stagno, si produce ritiro dimensionale e quindi la formazione di cricche superficiali che contribuiscono all'interferenza ottica (in particolare questo fenomeno rende opaca la superficie del vetro).

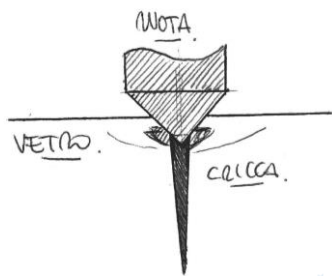
Un'altro inconveniente causato dalla presenza di ossigeno è che la solubilità dello stagno nello stagno varia con la temperatura. In particolare, all'entrata della vasca ($T > 1000^\circ C$) si ha una completa solubilità che tende a ridursi verso l'uscita ($T = 600^\circ C$), dove allora tende a crearsi SnO sottoforma di schiuma. La minore densità dell'ossido rispetto al metallo, lo fa galleggiare sulla vasca ma a causa dell'elevata interazione tra vetro ed ossido, esso rimane attaccato alla superficie del vetro e trasportato nelle fasi successive della produzione. In tal modo l'ossido entra in contatto con i rulli incaricati dell'estrazione del vetro, contaminandoli e generando la continua distribuzione di difetti superficiali sul vetro in uscita --> necessario bloccare la produzione --> notevole costo! La presenza di atmosfera riducente ed il suo ricircolo favoriscono la bassa presenza di ossigeno a contatto con il bagno di stagno.

- PRESENZA DI ZOLFO, in generale proveniente dagli agenti di affinaggio (Na_2SO_4) ed in grado di migrare dal vetro fuso al bagno di stagno liquido. Si ha quindi un progressivo aumento della quantità di ioni solfato nella vasca, fino alla formazione di $SnSO_4$, che tende ad evaporare (causa elevata pressione parziale). Raggiunge quindi il tetto del forno, entrando in contatto con l'atmosfera riducente che ne provoca la riduzione in Sn metallico. Qui, in contatto con le pareti fredde tende a condensare e ricadere quindi sul *layer* di vetro sottoforma di goccioline, creando difetti.

È possibile arginare il problema riducendo la quantità di agenti di affinaggio (ma si rischia di ridurre la produttività del sistema) o disegnando il tetto in modo da minimizzare la superficie fredda e far sì che la condensazione dello stagno avvenga in zone sotto le quali non passa il vetro.

A seguito della zona del forno c'è la fase di *annealing*. Tale processo è necessario per consentire il raffreddamento uniforme in tutto il componente, traducendo il vetro fuso in solido ed evitando la formazione di stress residui che comportano la rottura.

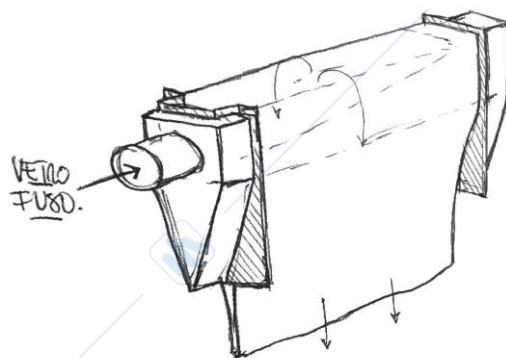
È un processo costoso e che, nel caso di vetro piano, è fatto in modo da realizzare un “profilo di tensioni ingegneristico”, ovvero tale da indurre un leggero stato compressivo sulle superfici e uno in trazione all'interno. Questo perché la fase di *cutting* successiva prevede prima la creazione di un'incisione e poi la sua apertura, e non un vero taglio. Perché tale fase vada a buon fine è necessario che la cricca creata tenda a propagare perpendicolarmente --> accade se non si esegue una non completa fase di annealing, favorendo così l'introduzione di un profilo di tensioni controllato, che permette tale propagazione. La fase di taglio è condotta in due step: (1) *cross cutting* del pannello nella sua larghezza, e (2) *eliminazione delle parti laterali*, in quanto sono le zone entrate in contatto con i rulli o i bordi in refrattario ed in generale sono di spessore inferiore.



Una volta che i pannelli sono stati tagliati vengono conservati (*storage*). Questa fase è molto delicata e deve essere svolta in modo da evitare il contatto diretto tra diversi pannelli e quindi la loro reazione, oltre che evitare l'introduzione di crepe.

Come illustrato è evidente che la produzione di lastre di vetro è complicata e richiede un continuo controllo dei parametri di processo. In particolare è fondamentale quello della temperatura, che tende ad assumere profili diversi sia longitudinalmente che trasversalmente rispetto la linea produttiva, ma anche il controllo della velocità di ingresso e di estrazione del vetro. Tali fattori infatti, se adeguatamente scelti, permettono di ottenere sia una viscosità che un profilo di temperatura ottimali.

>Vetro piano sottile. Ovvero la produzione di lastre di vetro con spessore compreso tra 0.03 e 2mm. A causa di tale caratteristica non può essere prodotto tramite *float process* ma per “*fusion process*” (Corning, 1968). Il processo consiste nel realizzare una fontana di vetro fuso che fa ricadere lo stesso verticalmente, permettendo creazione del pannello sottile. Dato che tutto il processo è guidato dalla gravità e non si estrae il vetro in modo meccanico, non si verificano distorsioni nello spessore o insorgenza di difetti superficiali. Inoltre il processo non dipende dalla composizione del vetro e la qualità del pannello può essere migliorata con una adeguata miscelazione del vetro fuso (facilito omogeneizzazione).



>Vetro nelle costruzioni. Il vetro è utilizzato nelle costruzioni per la sua trasparenza, durabilità e durezza ma in particolare perché permette il contatto diretto con l'ambiente e la protezione da esso. Possono essere divisi in *tradizionali* (*basic* e *safety*) ed *innovativi*.

>Tradizionali. Permettono l'entrata di luce e calore dall'esterno.

- **BASIC**. Si tratta di vetro che viene utilizzato a seguito della loro produzione ed ha in generale impiego decorativo.

- **SAFETY.** Vetro particolare che permette la sicurezza nei confronti sia di impatti accidentali che volontari. Si tratta di:
 - Vetro laminato. È composto da lastre di vetro intervallate da un foglio di plastica speciale. È utilizzato per la sua resistenza agli urti, a carichi statici o dinamici ma anche impatti istantanei come i proiettili.
 - Vetro armato. Tale da incorporare una armatura metallica.
 - Vetro temprato. O indurito, contiene stress permanenti di tipo compressivo sulle superfici mentre c'è uno strato di trazione interno. È un vetro con elevata resistenza flessionale ed agli shock termici. La sua caratteristica principale è che se si frattura, non produce schegge ma tende a frammentarsi in tante particelle consumando l'energia di rottura in energia superficiale.
 - Vetro antifuoco. Ha lo scopo principale di dare più tempo alle persone di uscire da un edificio limitando il passaggio di fiamme, radiazioni e fumo. Si tratta di un vetro laminato particolare, caratterizzato da un layer di gel. Questo risulta trasparente in condizioni normali, mentre quando è in contatto con fonti di calore, tende ad assorbirlo ed opacizzarsi, impedendo passaggio radiazioni.

>**Innovativi.** Migliorano lo scambio di calore con l'esterno riducendo i costi di riscaldamento invernale e rinfrescamento estivo, e anche di luce, minimizzando l'utilizzo di luce artificiale.

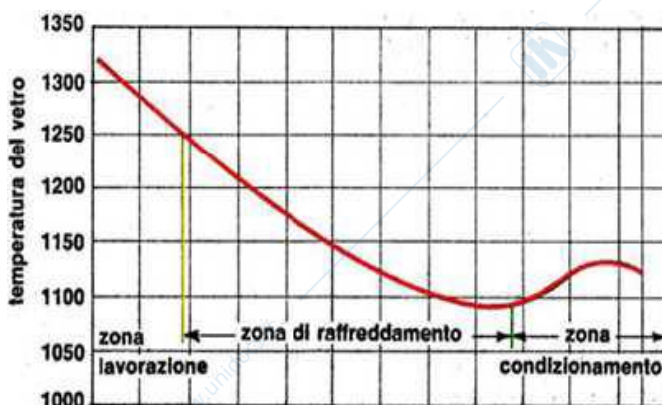
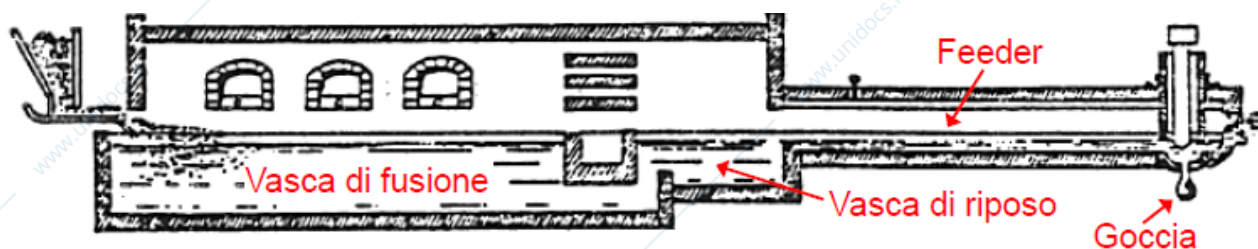
Un vetro è classificabile in funzione del "*solar factor*" (SF), che indica la quantità di calore che attraversa il vetro stesso; è evidente che il valore di SF richiesto per un vetro varia in base alle condizioni climatiche. La soluzione attualmente utilizzata per consentire trattenimento del calore durante inverno e la sua eliminazione durante l'estate è quella del "*vetrocamera*". Si tratta di un doppio vetro che contiene aria o gas inerte.

VETRO CAVO

La maggior parte della produzione mondiale di vetro serve per la fabbricazione di vetro cavo, cioè di contenitori di vario tipo e capienza per bottiglie, bicchieri, contenitori alimentari, per profumi, medicinali o reagenti chimici. In passato questi prodotti si ottenevano con il metodo manuale della soffiatura tramite una canna da soffio, in cui la prima parte della bottiglia che veniva formata era il fondo mentre l'ultima era l'imboccatura.

Attualmente il metodo più utilizzato è quello automatizzato diviso in 2 stadi (abbozzatura e finitura) che prevedono l'uso di due stampi diversi, e in cui la prima parte ad essere formata è l'imboccatura. Le funzioni a cui gli stampi devono assolvere sono: raffreddamento dell'oggetto prodotto per consentirgli di mantenere la forma e produzione di oggetti con buona qualità superficiale. Per ottenere questo, gli stampi devono possedere un insieme di caratteristiche: resistere alla corrosione da parte del vetro, evitare l'adesione del vetro (si usano lubrificanti), possedere una elevata conducibilità termica, ed essere facilmente lavorabili. Generalmente si usano stampi in acciaio al Ni-Cr o al W o leghe Cu-Ni. Poiché la superficie dello stampo a contatto con il vetro subisce delle brusche variazioni di temperatura, che si smorzano rapidamente all'interno della parete, allora la superficie esterna dello stampo viene raffreddata mediante aria, in modo tale da mantenere la temperatura della superficie interna più alta possibile e ottenere una buona qualità superficiale.

La formatura inizia con la produzione della porzione di vetro (detta posta o gob) a partire dal fuso, per gravità, sotto forma di goccia che verrà poi inserita e lavorata negli stampi. Per poter procedere alla fabbricazione di centinaia di migliaia di bottiglie identiche al giorno e di qualità ottimale, è necessario che la goccia di vetro arrivi alle macchine formatrici ogni volta con le stesse caratteristiche fisiche (cioè deve essere fornita sempre la stessa quantità di vetro, alla stessa viscosità e di conseguenza alla stessa temperatura). Per ottenere questo, si utilizza un forno fusorio a due vasche (una vasca di fusione a 1300°C e una vasca di riposo) in modo da omogeneizzare la temperatura del vetro nella zona del forno da cui viene estratto per essere mandato alle macchine formatrici. Con questa tipologia di forni si riesce anche a risparmiare dal punto di vista energetico ed economico, in quanto si riducono le correnti convettive all'interno del fuso, anche se il vetro prodotto avrà una qualità inferiore rispetto al vetro prodotto in forno con vasca unica, ma nel vetro per contenitori le caratteristiche ottiche non devono essere così ben sviluppate come nel caso del vetro piano.



Dopo la vasca di riposo si aggiunge un canale in refrattario (detto *feeder* o *forehearth*) che ha lo scopo di portare la T alla T di alimentazione (circa 1100°C) e di omogeneizzarla. Per poter ottenere una temperatura ottimale della goccia, il vetro viene prima raffreddato, poi leggermente riscaldato con dei bruciatori e mantenuto in agitazione per essere sicuri che abbia una temperatura il più possibile omogenea in tutto il volume. Inoltre, nel feeder il vetro può essere colorato, aggiungendo dei vetri bassofondenti intensamente colorati (fritta).

Al termine del feeder c'è una vaschetta forata dalla quale il vetro fuso cola per gravità. L'uscita della goccia è regolata dal movimento verticale di un pistone in refrattario. Coassiale al pistone si trova un tubo refrattario rotante, che serve a ridare l'omogeneità termica al vetro fuso, compromessa dal movimento del pistone. Il vetro fuso spinto dal punzone attraverso il foro viene poi tagliato da cesoie di acciaio o WC raffreddate ad acqua, formando così la goccia.

La temperatura di goccia è una delle variabili più importanti del processo: più è bassa, meno calore bisogna asportare durante la formatura. Tuttavia se è troppo bassa impedisce una corretta distribuzione vetro. Esiste una formula sperimentale che lega la temperatura di goccia al peso W della bottiglia:

$$T_{goccia} = A \cdot W^a$$

con A ed a (negativo) costanti che dipendono dal tipo di vetro e di processo.

Un altro parametro importante è il diametro dell'anello che è subordinato al tipo di contenitore e al diametro dello stampo abbozzatore. La lunghezza della goccia e il diametro dipendono dal tipo di contenitore, c è una forma ottimale per ogni tipo di contenitore anche per l'entrata nello stampo. La quantità di materiale dipende dal contenitore da formare. La forma della goccia dipende da numerose variabili, quali: temperatura del vetro, tempo base del canale, altezza del tubo, altezza del punzone, peso del vetro, corsa e diametro del punzone, altezza del taglio, diametro anello.

Una tra le prime macchine per la produzione dei contenitori di vetro è la macchina a sezione singola o I.S. in cui la goccia di vetro fuso viene portata allo stampo abbozzatore. L'elevata produzione è dovuta al fatto che lo stampo abbozzatore produce un nuovo abbozzo mentre quello finitore soffia quello precedente. Un altro vantaggio che si rivelò determinante nell'economia della macchina è il fatto che ogni sezione lavora indipendentemente da tutte le altre e quindi la manutenzione di una sezione non blocca tutta la produzione.

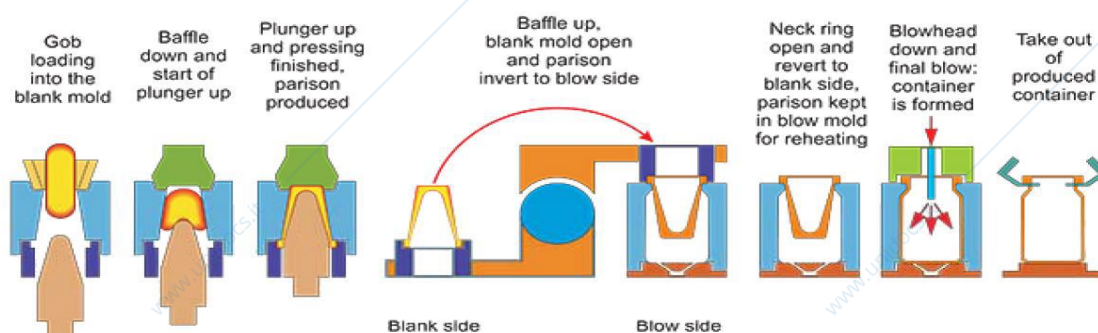
Una volta formata la goccia, questa viene portata nello stampo abbozzatore tramite canali in acciaio (rivestiti di grafite o resina epossidica) che si muovono e vengono posizionati con estrema accuratezza sopra il foro di entrata dello stampo corrispondente alle varie sezioni individuali. Viene fatta particolare attenzione alla costanza della velocità di entrata della goccia nello stampo, per garantire costanza di prodotto.

Una volta che arriva la goccia nello stampo abbozzatore (*blank mold*) che è posto a testa in giù, ci sono 2 modi diversi di generare l'abbozzo (*parison*):

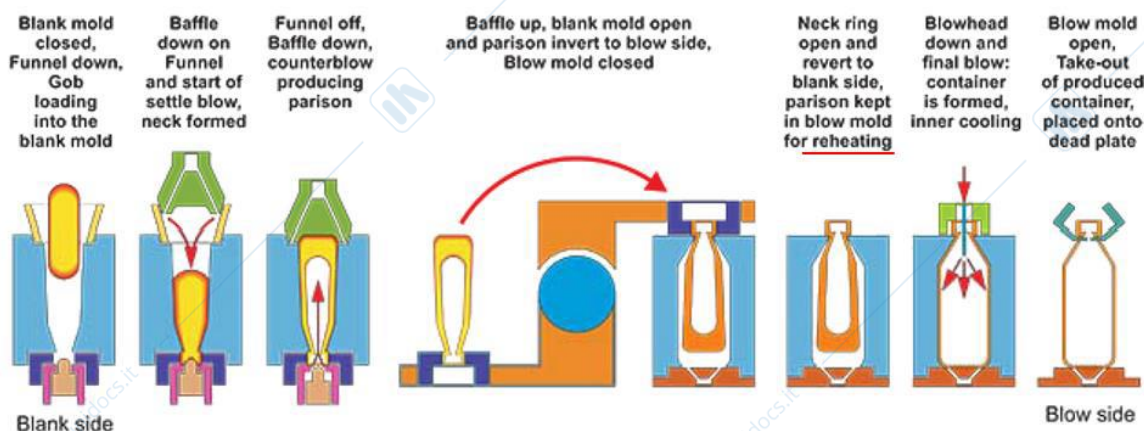
- 1) Pressando (processo presso-soffio, *press-blow*)
- 2) Soffiando (processo soffio-soffio, *blow-blow*)

In entrambi i processi, prima di soffiare nello stampo finitore, si deve aspettare un breve tempo per consentire alla T dell'abbozzo di uniformarsi.

Nel processo PRESSO-SOFFIO la formatura nello stampo abbozzatore è realizzata tramite un punzone (*plunger*) di forma e dimensioni opportune.



Nel processo SOFFIO-SOFFIO, per essere sicuri che la goccia in arrivo riempia bene lo stampo nella zona della bocca, viene applicata una pressione tramite aria compressa prima di soffiare dal basso. L'abbozzo viene trasferito da una fase all'altra, sostenuto dal solo collarino poiché è in grado di mantenere la forma acquisita senza deformarsi, in quanto il vetro che ne costituisce la superficie è diventato sufficientemente rigido.



Il ruolo dello stampo finitore è solo quello di conferire all'oggetto la forma esterna desiderata e di abbassare la temperatura del vetro ad un valore tale da evitare successive deformazioni, mentre la qualità è determinata principalmente dall'abbozzatore in cui la T deve essere uniforme altrimenti con il soffiaggio non si ottengono rapporti di stiro omogenei.

Per quanto riguarda la velocità di macchina, questa è legata alla curva η vs. T (che a sua volta dipende dalla composizione): un vetro lungo richiede un maggiore tempo di lavorazione e quindi si avrà una minore velocità di produzione. Tramite la formula di Lyle, si può risalire alla velocità di macchina.

Una singola sezione della macchina I.S. lavora essenzialmente in tre fasi, ciascuna delle quali richiede un determinato tempo:

- 1 fase di formatura dell'abbozzo (dall'istante di caduta della goccia nello stampo fino al momento della apertura dello stampo abbozzatore);
- 2 fase di riscaldamento (dall'apertura dello stampo abbozzatore fino all'inizio della soffiatura finale);
- 3 fase di soffiatura finale (dall'inizio della soffiatura finale fino all'apertura dello stampo finitore).

Il tempo di lavorazione è la somma di questi tre tempi parziali, ma è diverso dal tempo di produzione di ogni singola sezione della macchina (intervallo di tempo tra la caduta di due gocce successive) in quanto una goccia entra nello stampo abbozzatore mentre nello stampo finitore avviene la soffiatura della goccia precedente. Lo stadio più lento del processo di formatura che ne determina poi la velocità di macchina, è quello di riscaldamento dell'abbozzo all'interno dello stampo finitore e della successiva formatura e raffreddamento del contenitore finito.

Per quanto riguarda lo scambio di calore, esso avviene essenzialmente per pura conduzione tra aria-vetro-stampo, e per sola convezione attraverso lo strato d'aria tra il vetro che si è contratto e lo stampo dilatato. Si ha poi un passaggio di calore dall'interno alla superficie del vetro e quindi il vetro si ri-dilata ma comunque non raggiunge i valori iniziali.

Quando la viscosità ha raggiunto un valore di circa $10^{7,6}$ poise (punto di Littleton, a circa 700°C) il contenitore non si deforma più sotto il proprio peso né al contatto con il nastro trasportatore, per cui può essere estratto dallo stampo tramite delle pinze che lo sollevano e lo trasportano al di sopra di un piatto forato (*dead plate*), ove si raffredda ulteriormente per mezzo di aria ventilata attraverso i fori, per essere quindi messo su di un nastro trasportatore metallico verso il forno di ricottura.

Spesso, dopo la formatura e prima della ricottura, vengono realizzati dei trattamenti superficiali a caldo a base di ossido di stagno (con spessore pari a circa 10nm in modo da non creare difetti ottici) per generare una superficie resistente al graffio e più aderente alle cere che vengono spruzzate dopo la ricottura. Ciò consente anche di ridurre gli spessori e di ottenere un contenitore più leggero a parità di resistenza.

Successivamente si passa alla ricottura che serve ad eliminare le tensioni generate durante la formatura del contenitore, tramite riscaldamento a circa 650°C e raffreddamento lento e controllato sino a circa 100°C.

Dopodiché si effettua un trattamento a freddo che consiste nella spruzzatura di cere organiche (emulsioni acquose a base di polietilene, o di oleati, stearati, glicoli) sull'esterno del contenitore che lo protegge aumentando la lubrificazione della superficie, riducendo il danneggiamento (*scratching*) da contatto vetro-vetro o vetro-metallo, ed impedendo l'adesione (*sticking*) dei contenitori quando vengono movimentati nel nastro trasportatore. Il doppio rivestimento ottenuto a caldo ed a freddo, è invisibile e produce una superficie del contenitore che è virtualmente non graffiabile, fintantoché il rivestimento non viene rimosso.

I contenitori vengono poi sottoposti a controllo di qualità (della dimensione, dei difetti, della resistenza ed un controllo statistico qualità) ed eventualmente ad ulteriori lavorazioni di decorazione come ad esempio serigrafia, sabbiatura, satinatura con acidi o verniciatura. Dai controlli si possono individuare 4 classi di difetti:

- difetti critici: compromettono l'integrità fisica dell'utilizzatore (sicurezza);
- difetti funzionali: non permettono conservazione del prodotto;
- difetti primari: generano rotture in produzione;
- difetti estetici: aspetto del contenitore.

Una incartonatrice imballa i contenitori in scatole di cartone ondulato che vengono inviate poi ad un pallettizzatore, in cui vengono impilate secondo una configurazione disposta in modo tale da assicurarne la stabilità.