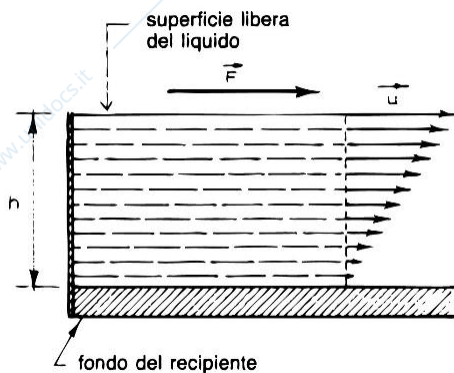


VISCOSITA'

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:

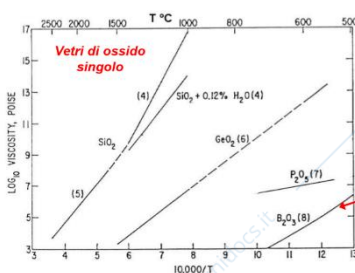
$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} = \eta \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

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

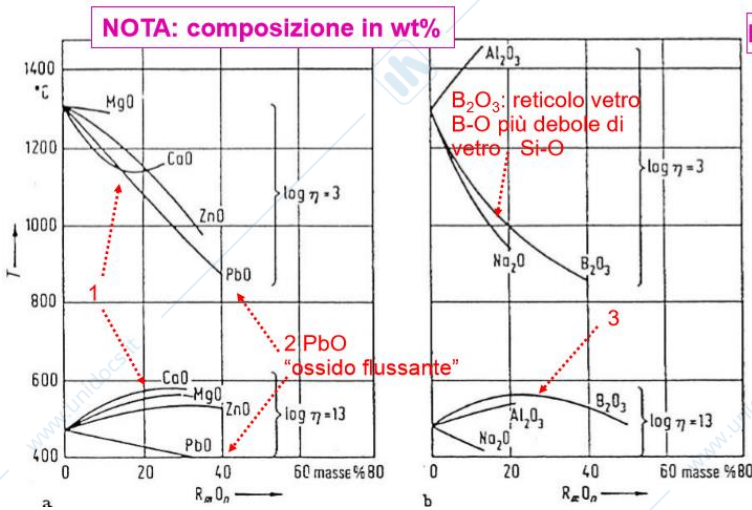
- VETRI DI SOLI OSSIDI FORMATORI



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 (Li>Na>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.

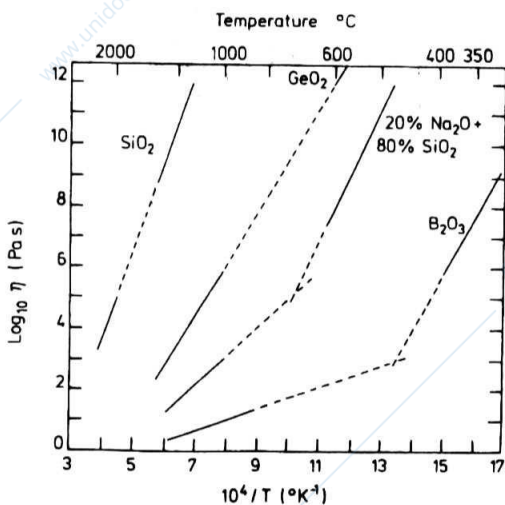
Un'eccezione è data dal PbO che si comporta come un ossido alcalino e per questo viene utilizzato in vetri basso

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 Na₂O. In queste condizioni si verifica un aumento della viscosità sia a T basse sia per T maggiori.

Un altro comportamento anomalo è quello del B₂O₃: 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:

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

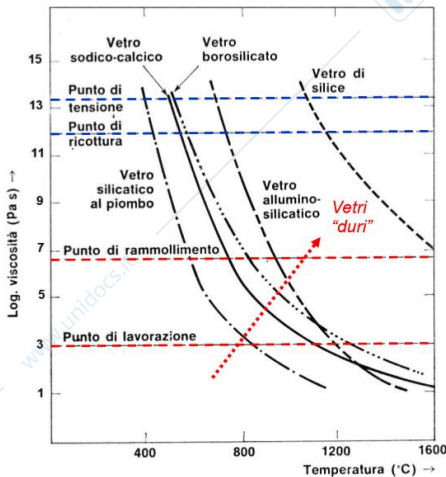
dove A è una costante, Q è l'energia di attivazione dello scorrimento viscoso, R è la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Questa relazione 'tipo Arrhenius' è basata su un modello fisico e rappresenta solo un'approssimazione del comportamento di un fluido viscoso senza tener conto del fatto 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 Littleton 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.