



Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Triennale in
Ingegneria Meccanica e Meccatronica

SVILUPPI RECENTI DEL RAFFORZAMENTO DI VETRO ATTRAVERSO SCAMBIO IONICO

Recent developments of ion-strengthened glass

RELATORE: CH.MO PROF. Enrico Bernardo

LAUREANDO: Loris Dal Santo

ANNO ACCADEMICO: 2012/2013

INDICE

INTRODUZIONE	1
1. CAPITOLO 1 – Storia del vetro ed i suoi primi utilizzi	2
2. CAPITOLO 2 – Tipologie di vetri	5
2.1. Vetri di uso comune e derivati	5
2.1.1. Caratteristiche fisico - chimiche	5
2.1.1.1. Elementi di composizione	5
2.1.1.2. Struttura chimica	6
2.1.1.3. Fattori di modifica chimica e miglorie	7
2.1.1.4. Vetri ottenuti mediante l'introduzione di altri elementi chimici	8
2.1.2. Caratteristiche fisico - meccaniche	8
2.1.2.1. Principali proprietà alle sollecitazioni	8
2.1.2.2. Fattori di intervento per migliorare le proprietà meccaniche	9
2.1.3. Caratteristiche termiche	9
2.1.3.1. Scambi termici	9
2.1.3.2. Shock termici	9
2.1.3.3. Utilizzo delle capacità termiche	10
2.1.4. Caratteristiche elettriche	10
2.1.4.1. Conducibilità elettrica	10
2.1.5. Caratteristiche ottiche	11
2.1.5.1. Rifrazione, trasmittanza e riflessione	11
2.1.5.2. Colorazione del vetro ed effetti sui parametri ottici	11
2.1.5.3. Utilizzo delle proprietà ottiche	11
2.1.6. Principali punti critici del vetro e del suo utilizzo	13
2.1.6.1. La frattura fragile	13
2.1.6.2. Analisi della frattura fragile	14

2.2. Principali tipologie della produzione del vetro	14
2.2.1. Vetro piano	14
2.2.2. Vetro cavo	15
2.2.3. Tubo di vetro	16
2.2.4. Fibre di vetro	17
2.3. Vetri speciali	17
2.3.1. Principali tipologie di vetri speciali e caratteristiche	17
2.3.1.1. Vetri antiriflesso	17
2.3.1.2. Vetri conservativi	17
2.3.1.3. Vetri stratificati	18
2.3.1.4. Vetri temprati	18
2.3.1.5. Vetri autopulenti	19
2.3.2. Processi tipici per l'ottenimento dei vetri speciali	19
2.3.2.1. Tempra termica	19
2.3.2.2. Tempra chimica	20
3. CAPITOLO 3 – Tempra chimica a scambio ionico	21
3.1. Principio chimico della tempra a scambio ionico	21
3.1.1. La diffusione chimica	21
3.1.1.1. Cinetica dello scambio ionico ed inter-diffusione	22
3.1.1.2. Inter-diffusione sodio-potassio a basse temperature	23
3.1.1.3. Scambio ionico ad alte temperature	25
3.1.1.4. Influenza di tempo e temperatura nello scambio ionico	26
3.1.2. Elementi chimici utilizzati e proprietà	28
3.1.2.1. Ione sodio	28
3.1.2.2. Ione potassio	28
3.1.2.3. Ione litio	28
3.1.2.4. Ione rubidio	28

3.1.2.5.	Altre forme derivate dal processo ad alta temperatura	29
3.1.3.	Tipologie di vetri trattati	29
3.1.3.1.	Scambio ionico nei vetri SLS	29
3.2.	Meccanica della tempra a scambio ionico	30
3.2.1.	Tensioni strutturali indotte	30
3.2.1.1.	Linear Network Dilation Coefficient – LNDC	30
3.2.1.2.	Propagazione della cricca in un vetro temprato	34
3.2.2.	Variazioni delle proprietà del vetro a seguito del trattamento	38
3.2.2.1.	Durezza	38
3.2.2.2.	Influenza sulla resistenza – modulo di Weibull	39
3.2.2.3.	Coefficiente di dilatazione termica	40
3.2.2.4.	Proprietà ottiche	40
3.2.2.5.	Frattografia	41
3.3.	Altri parametri di influenza sulla tempra	45
3.3.1.	Composizione del bagno chimico	45
3.3.2.	Limite alla compressione per i vetri sottili	47
3.3.3.	Confronto con tempra termica	49
3.3.4.	Scambio ionico tramite l’uso del plasma	51
3.4.	Processo industriale	55
3.4.1.	Generalità sugli impianti di produzione	55
CONCLUSIONE		56
BIBLIOGRAFIA		58

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni il progresso tecnologico è stato molto rapido, in particolare per quel che riguarda l'ambito elettronico. Dagli anni '90 ad oggi la diffusione del telefono cellulare è incrementata fino a divenire uno strumento di fondamentale importanza per la civiltà occidentale e non solo. Lo "smartphone" permette infatti tramite le ultime innovazioni di controllare la propria mail in ogni momento, di scattare foto, di navigare in internet e tante altre comodità. Questa evoluzione tecnologica porta con sé l'uso sempre più diffuso del touch screen con la necessità di avere degli schermi ad alta resistenza e con caratteristiche ricercate. Conseguentemente lo sviluppo delle tecnologie nella produzione di vetri sottili rinforzati è aumentata negli ultimi decenni, per permettere un'alta produttività e caratteristiche sempre migliori. Inoltre, la comparsa di altri apparecchi innovativi quali tablet, TV a schermo sottile, ecc. ha ulteriormente aumentato le richieste da parte dei produttori e della società di vetri resistenti ad urti e sfregi.

Questo scenario ha indotto una ricerca sui sistemi di rafforzamento del vetro, in particolare tramite la tempra chimica a scambio ionico, la quale si presenta come la tecnologia più adatta per produrre vetri sottili con caratteristiche ottiche pressoché invariate.

In questa tesi vengono quindi riportati i più recenti sviluppi legati al processo di realizzazione dello scambio ionico, le limitazioni della stessa in vetri molto sottili ed i parametri per ottimizzare il processo. Viene inoltre quantificato l'aumento dell'affidabilità del vetro in campo progettuale, grazie al processo di doppio scambio ionico che conferisce al vetro una insensibilità ai difetti superficiali iniziali.

CAPITOLO 1

Storia del vetro e i suoi primi utilizzi

Il vetro è da sempre presente in natura: i campioni più antichi di vetro corrispondono infatti a resti di meteoriti che impattarono sulla terra all'incirca 4500 milioni di anni fa.

Un esempio di formazione naturale del vetro è correlabile alla scarica in terra di un fulmine: in tali condizioni la terra, composta da sabbie silicee e terriccio, raggiunge temperature di fusione ed in seguito viene raffreddata dall'ambiente esterno, originando delle pietre vetrose di forma tubolare, chiamate Fulguriti.

Allo stesso modo anche l'ossidiana, tipica pietra vetrosa, ha origini naturali; essa è infatti frutto di un veloce raffreddamento della lava durante un' eruzione vulcanica.

L'uomo tuttavia inizia ad utilizzare e a lavorare il vetro solamente dal XXIII secolo a.C. ed affina le lavorazioni dello stesso fino ai giorni nostri. Vediamo in seguito le tappe essenziali che conducono il vetro ai tempi moderni:

- ≈ 2500-2000 a.C.

È risalente a questi anni una sbarra di vetro blu ritrovata presso la città di Eshnunna in Mesopotamia ed un blocco di vetro blu localizzato nella città di Eridu. In quest'epoca il vetro veniva utilizzato per imitare pietre preziose molto costose.

- ≈ 1600-1400 a.C.

Sempre in Mesopotamia vengono ritrovati i primi vasi in vetro, che imitavano la coeva ceramica di Nuzi, realizzati con la tecnica di modellazione su nucleo preformato

[fig. 1.1].



Fig. 1.1 – Vaso ritrovato nella tomba del faraone Tutmosi III

- ≈ 1200 a.C -100 a.C.

Vengono ritrovate delle tavolette di origine babilonese imputabili al XII a.C. , nelle quali vengono fornite le istruzioni alla lavorazione del vetro, gli ingredienti principali sono due:

1. Immanakku: agglomerati di quarzo – fornitrici di silice
2. Ahussu: ceneri di una pianta (naga) – fornitrice di alcali

I due ingredienti dovevano essere triturati e sminuzzati prima di essere posti su di un crogiolo.

Nelle stesse tavolette, vengono descritti anche i forni a legna che venivano utilizzati per la produzione del vetro stesso e le tipologie di legna da utilizzare.

La colorazione del vetro avveniva grazie all'aggiunta di ossidi di:

- ferro (presenti nelle sabbie-colorazione verdastra)
- rame (ossido rameico – blu; ossido rameoso – rosso ceralacca)
- manganese (incolore)
- cobalto

- ≈ 100 a.C. - 100 d.C.

Nasce nel primo secolo a.C. la tecnologia della soffiatura del vetro che permette la realizzazione di oggetti cavi irrealizzabili con le tecniche precedenti; questo ha permesso al vetro di esser utilizzato in nuovi ambiti.

- ≈ 100 - 800

La soffiatura viene eseguita all'interno di stampi cavi che ne impediscono la libera espansione; inoltre nel sesto-settimo secolo si ha la formazione delle prime lastre circolari piane.

- ≈ 900 - 1000

Il vetro nella sua funzione decorativa si trovava in una fase di decadenza per l'occidente; in questo periodo però la produzione si spostò nell'oriente, in special modo gli arabi indirizzarono la loro produzione alla realizzazione di vetrate per cattedrali.

- ≈ 1000 - 1300

Con l'avvento delle crociate segreti a riguardo della lavorazione del vetro trafugarono dall'oriente all'occidente, ed in particolare Venezia ne fu beneficiaria, la quale nel 1291 decretò gli spostamenti di tutti i forni della città nell'isola di Murano, che essendo di dimensioni più limitate permetteva un controllo ristretto alla riservatezza di tali segreti.

- $\approx 1300 - 1600$

La produzione del vetro a Murano vede l'avvento degli specchi e delle lenti.

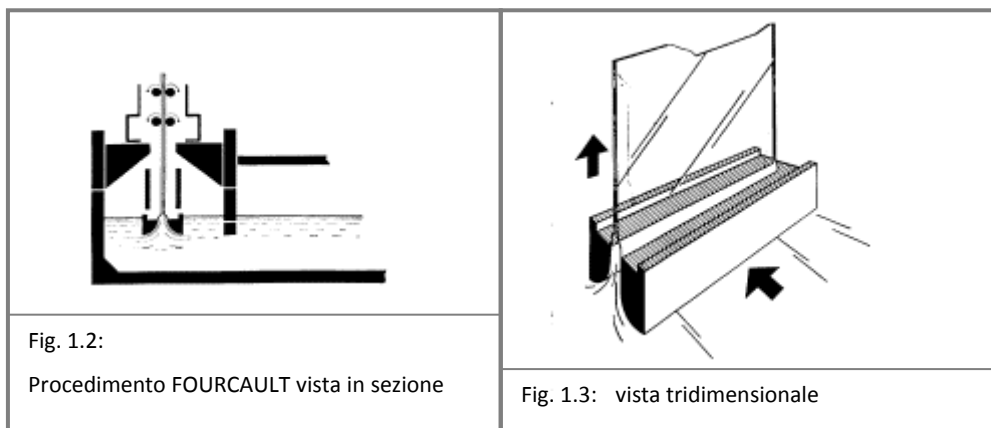
- $\approx 1600 - 1900$

In Francia nel 1688 SAINT GOBAIN avvia la produzione in serie di lastre di grandi dimensioni tramite la tecnica della colatura e laminazione di pasta vitrea allo stato fuso su tavoli metallici dotati di rulli, tecnica che rimase invariata per due secoli.

Nel 1827 viene utilizzata per la prima volta una pressa per la produzione del vetro.

- $\approx 1900 - 2013$

Nel 1913 fece la sua comparsa il processo di Fourcault per la produzione di lastre piane che si sviluppa mediante tiraggio meccanico [Fig. 1.2, 1.3]

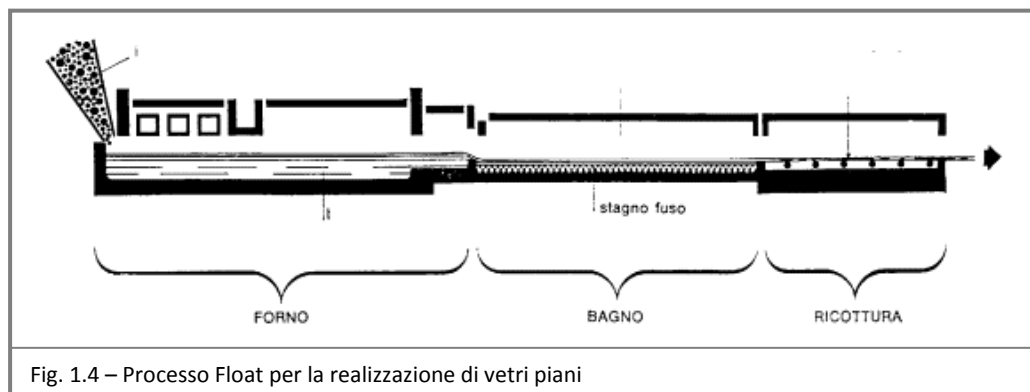


Simile per alcuni versi è il processo di Libbey-Owens (1916), mediante il quale il vetro tirato riesce a raggiungere buoni spessori e facilita la ricottura.

Un ulteriore evoluzione del vetro tirato avviene nel 1925 tramite il processo Pittsburgh, che permette al vetro di ottenere un'altissima simmetria riducendo in tal modo i difetti ottici del vetro.

Nel 1936 si realizzano per la prima volta le fibre di vetro ed i primi recipienti per la cottura.

Infine l'ultimo passo fondamentale è la realizzazione del vetro piano mediante il processo float, studiato e messo a punto negli anni 1970 [Fig. 1.4].



CAPITOLO 2

Tipologie di vetri

2.1. Vetri di uso comune e derivati

Il vetro è un materiale che viene definito solido amorfo, in quanto la sua struttura non costituisce alcun reticolo cristallino ed è completamente disordinata, proprio per questo è un materiale altamente isotropo, ovvero le cui proprietà non cambiano nelle direzioni spaziali.

Il vetro più diffuso ai nostri giorni è il vetro sodico - calcico, così definito per la sua composizione chimica prevalente. Esso viene realizzato tramite un riscaldamento degli elementi costituenti ad una temperatura sufficientemente elevata, alla quale le sostanze solide si trasformano in fluido viscoso per poi essere raffreddate, in modo da non permettere agli ioni di riorganizzarsi in una struttura reticolare; in questo sistema lo stato fluido viscoso a causa delle basse temperature si “congela” in seguito all’elevata viscosità nello stato termicamente non equilibrato del prodotto finale.

2.1.1. Caratteristiche fisico - chimiche

2.1.1.1. Elementi di composizione

Il vetro è dunque alla temperatura ordinaria un solido amorfo, derivato da un processo di fusione di materiali inorganici che si raffreddano evitando il processo di cristallizzazione: la struttura risultante è disorganizzata in quanto non presenta ordine a lungo raggio ed è quindi per tutto assimilabile a quella di un liquido dal punto di vista chimico.

Analizziamo a questo punto gli elementi chimici fondamentali che si ritrovano in un vetro tradizionale:

- Biossido di silicio, che rappresenta l’elemento vetrificante - formatore (SiO_2)
- Ossidi, che fungono da modificatori del reticolo (es. Na_2O)

Quindi in un vetro si ritrovano due tipologie fondamentali di composti: formatori e modificatori, fra i quali si trovano gli ossidi fondenti e stabilizzanti.

Il formatore è il componente che da origine al reticolo vetroso, essendo intrinseca la sua capacità di passare tramite l’azione del calore da struttura cristallina ad amorfa; solo alcune molecole hanno tali proprietà e vengono individuate dalle regole di Zachariasen.

I modificatori hanno la capacità di intervenire nella struttura del vetro, i fondenti la modificano abbassandone la temperatura di fusione: ad esempio la fusione del SiO_2 avverrebbe ad una $T_f \approx 1720^\circ\text{C}$, mentre l’aggiunta di Na_2O comporta un abbassamento fino ai 1550°C .

Lo stabilizzante viene aggiunto per conferire al vetro una maggiore stabilità agli agenti chimici con i quali può trovarsi a contatto, ad esempio l'esposizione prolungata all' acqua può portare il vetro assente di stabilità alla corrosione superficiale. Gli stabilizzanti più comuni sono gli ossidi bivalenti. Esistono inoltre alcuni ossidi che non si comportano sempre allo stesso modo, ad esempio l'ossido di alluminio (allumina) che in un vetro silicico funge da modificatore, in un vetro sodico – calcico diventa formatore, sfruttando i modificatori presenti.

Nella tab. 2.1 sono riportati i composti chimici più comuni che rappresentano i principali costituenti dei vetri più diffusi e la loro funzione.

Composto	Min. %	Max. %	Funzione
	[% peso]	[% peso]	
SiO ₂	68.0	74.5	F
Na ₂ O	10.0	16.0	M – fondente
K ₂ O	0.0	4.0	M – fondente
CaO	9.0	14.0	M – stabilizzante
MgO	0.0	4.0	M – stabilizzante
Al ₂ O ₃	0.0	4.0	F-M – intermedio

Tab. 2.1 – Composti principali nei vetri tradizionali ed usi (F: formatore; M: modificatore)

2.1.1.2. Struttura chimica

Il vetro ha una struttura chimica priva di ogni ordine, quindi non presenta un vero e proprio reticolo cristallino ma un disordine tipico dello stato fisico liquido [Fig. 2.1]:

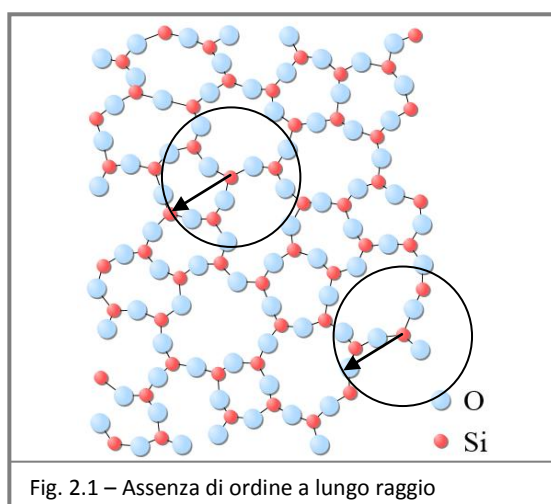


Fig. 2.1 – Assenza di ordine a lungo raggio

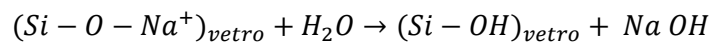
Come si rileva nella rappresentazione strutturale [Fig. 2.1], il vetro presenta una morfologia definita priva di ordine a lungo raggio in quanto ad una distanza r da un atomo di riferimento non si presenta la stessa disposizione logica di atomi rispetto ad un altro atomo dello stesso tipo.

2.1.1.3. Fattori di modifica chimica e migliorie

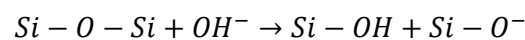
Come accennato in precedenza la produzione del vetro viene semplificata mediante l'aggiunta di alcuni elementi chimici basilari, che vengono utilizzati nei vetri odierni per migliorarne la produzione e le caratteristiche.

Il vetro è chimicamente instabile in caso di prolungata esposizione in ambiente acquoso, questo è legato alla dissoluzione dei legami Si-O, e agli scambi ionici di ioni alcalini o alcalino terrosi presenti.

Reazione di scambio ionico:

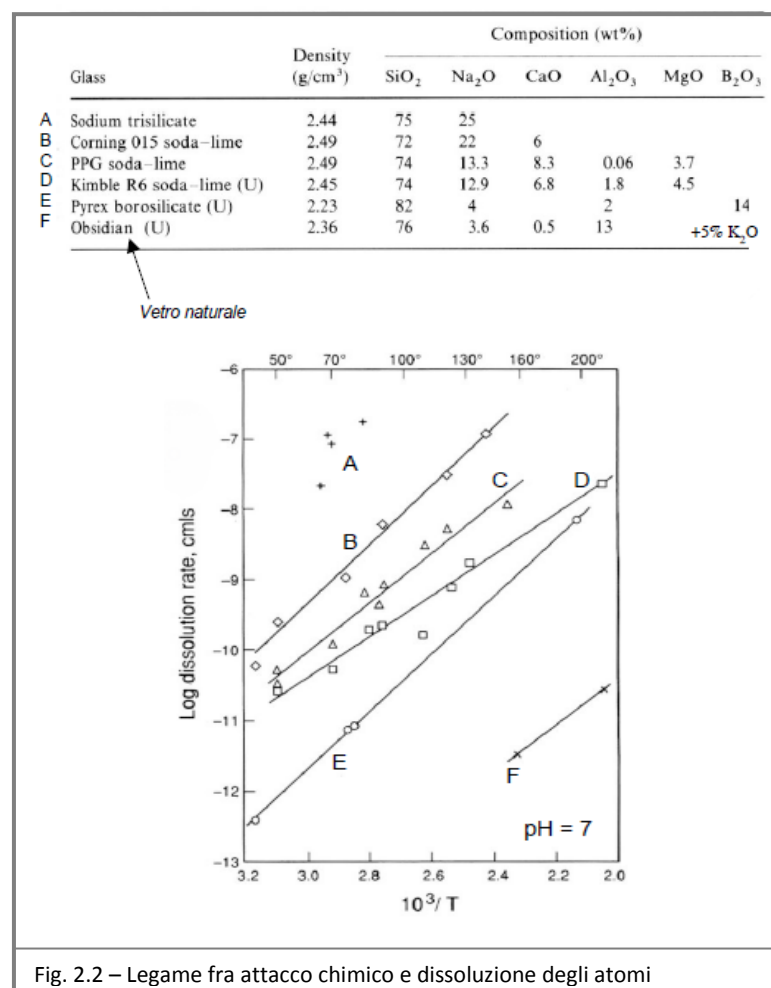


Reazione di dissoluzione per pH>8:



Lo stesso processo di scambio ionico può quindi indurre un aumento di pH, che a sua volta va ad incrementare la dissoluzione dei legami Si-O.

La resistenza all'attacco in presenza di acqua è legata alla composizione del vetro:



Dalla [Fig.2.2] si può notare come l'aggiunta di elementi stabilizzanti, che portano alla presenza di più fasi nel vetro, comportino a livello macroscopico notevoli migliorie in termini di resistenza nel tempo all'attacco chimico, infatti la velocità di dissoluzione risulta minore ad ogni temperatura di verifica nel caso di esposizione all'acqua (pH=7).

2.1.1.4. Vetri ottenuti mediante l'introduzione di altri elementi chimici

I principali vetri ottenuti grazie all'introduzione di elementi chimici al fine di migliorare le proprietà del vetro stesso variano a seconda del suo utilizzo [Tab. 2.2]:

	Composizione (wt. %)								
<i>Tipologia</i>	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	<i>Usi</i>
Soda-Lime	72,6	0,8	1,7	4,6	3,6		15,2		finestre, lampade
Boro-silicate	81,0	13,0	2,0				4,0		fari, cucina
Soda-Boro-silicate	68,0	24,0	1,0				7,0		Isolante
Alkali	77,0			1,0		8,0	9,0	5,0	Neon, Isolanti
Alkaline	64,0	4,5	10,4	8,9	10,2		1,3	0,7	Alte temperature

Tab. 2.2– Composizione chimica delle principali tipologie di vetro

Si può notare come l'aggiunta dell'ossido di boro renda il vetro più resistente in ambienti sottoposti a forti sbalzi termici, questo quindi evita la rottura legata agli shock termici.

2.1.2. Caratteristiche fisico - meccaniche

2.1.2.1. Principali proprietà alle sollecitazioni

Il vetro presenta caratteristiche meccaniche legate alla propria struttura e composizione chimica; in seguito sono riportati i valori che esprimono le proprietà meccaniche fondamentali di un vetro comune [Tab.2.3]:

<i>Simbologia</i>	<i>Proprietà</i>		<i>Valore</i>
ρ	Densità	[kg/m ³]	2500
E	Modulo Elastico	[N/mm ²]	68000-70000
ν	Coefficiente di Poisson		0,23
α_T	Coefficiente di dilatazione termica lineare	[°C ⁻¹]	7,7-8,8 x 10 ⁻⁶
-	Durezza	Mohs	6
-	Res. Compressione	[N/mm ²]	900-1000
-	Res. Trazione	[N/mm ²]	20-200

Tab. 2.3– Proprietà meccaniche del vetro

La tabella illustra buone proprietà meccaniche del vetro, tuttavia all'opera il vetro presenta rottura fragile e alta sensibilità allo stato superficiale dello stesso.

2.1.2.2. Fattori di intervento per migliorare le proprietà meccaniche

La fragilità rappresenta quindi un limite nell'utilizzo del vetro, in quanto in molte applicazioni una rottura senza preavviso non può esser ammissibile.

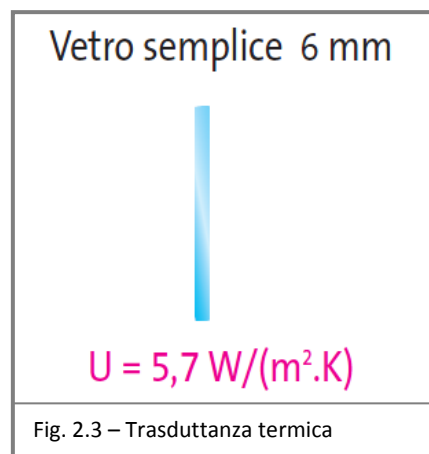
Questo ha permesso di sviluppare delle nuove tecnologie che permettono l'accoppiamento del vetro stesso con materiali duttili, come l'alluminio: prevalentemente utilizzato anche a causa di un modulo elastico simile a quello del vetro che quindi evita concentrazioni di tensioni a livello locale.

2.1.3. Caratteristiche termiche

2.1.3.1. Scambi termici

Il fenomeno di conduzione per lo scambio termico si esprime tramite il coefficiente di conduttività: per il vetro tale coefficiente risulta piuttosto basso (1 W/mK) a causa della disomogeneità chimica della struttura.

Nel complesso lo scambio termico totale (conduzione, convezione, irraggiamento) nel vetro viene valutato tramite un coefficiente di trasmittanza termica che varia a seconda dello spessore [Fig. 2.3]:



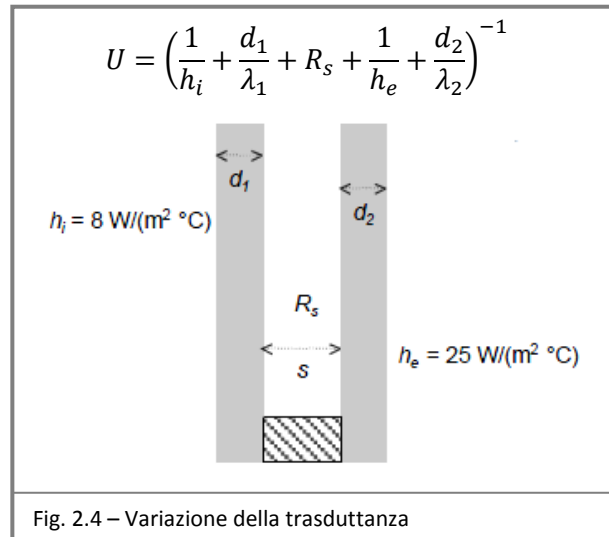
Il coefficiente di trasduttanza anche se basso a livello assoluto, risulta comunque alto per applicazioni civili, nelle quali occorrono coefficienti molto limitati per garantire buon isolamento termico con conseguente risparmio energetico.

2.1.3.2. Shock termici

A causa del basso scambio termico che si realizza in nel vetro e al proprio coefficiente di dilatazione termica, una variazione brusca di temperatura instaura delle dilatazioni termiche disomogenee fra la parte a contatto diretto con la variazione di temperatura e le zone interne dello stesso. Questo fenomeno comporta uno stress fisico del vetro, che genera delle tensioni interne le quali innescano la rottura il materiale.

2.1.3.3. Utilizzo delle capacità termiche

Per aumentare la trasduttanza si creano delle camere gassose che sfruttano il bassissimo valore di trasduttanza del gas stesso per realizzare una diminuzione globale del coefficiente, secondo la seguente formulazione è apprezzabile l'abbassamento del valore della trasduttanza [Fig. 2.4]:



Il fattore R_s è funzione della tipologia di gas impiegato all'interno della camera e dello spessore s fra le due lastre.

Gli shock termici invece sono influenzati da vari fattori, fra i quali la condizione superficiale. La presenza di intagli in superficie infatti peggiora drasticamente il comportamento alle variazioni brusche di temperatura, quindi per migliorare la resistenza si può intervenire attraverso una tempra superficiale, che comporti nel vetro una precompressione superficiale evitando lo sviluppo delle microcricche e limitando le tensioni legate alla dilatazione termica. Perciò la resistenza del vetro agli sbalzi termici migliora notevolmente a seguito di un trattamento di tempra chimica a scambio ionico.

2.1.4. Caratteristiche elettriche

2.1.4.1. Conducibilità elettrica

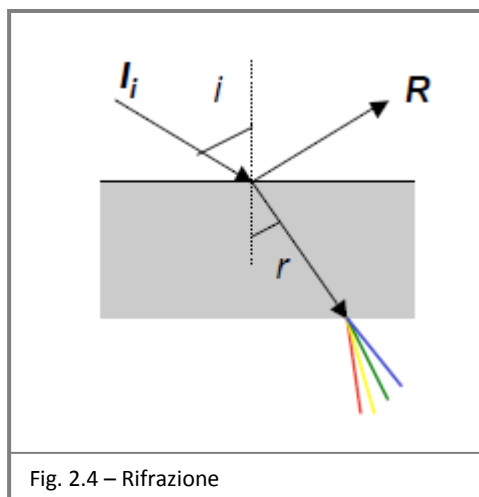
Il vetro alla temperatura ambiente ordinaria è un materiale isolante dal punto di vista elettrico, a causa della struttura amorfa che lo costituisce. A temperature superiori agli 800°C gli ioni presenti all'interno del vetro realizzano una conduzione elettrica ionica. Quindi la conducibilità elettrica è legata alla tipologia di ioni ed alle forze di legame interne.

Inoltre la compresenza di più ioni alcalini all'interno della struttura vetrosa rende la conducibilità più complessa, in quanto durante il loro spostamento da un sito all'altro, causano una riorganizzazione strutturale.

2.1.5.Caratteristiche ottiche

2.1.5.1. Rifrazione, trasmittanza e riflessione

La rifrazione è il rapporto fra la velocità di propagazione nei due mezzi in cui viaggia la radiazione ed è legata quindi agli angoli di incidenza e di rifrazione oltre alla lunghezza d'onda della radiazione incidente stessa [Fig. 2.5]:



L'indice di rifrazione n nel campo della luce visibile vale nei vetri di uso comune 1,5.

La trasmittanza ottica valuta invece la capacità del materiale di lasciarsi attraversare dal fascio di luce, e consiste quindi nel rapporto fra l'intensità trasmessa e l'intensità incidente sulla superficie. Il vetro incolore ha indici di trasmittanza pari al 99% nel campo del visibile.

La riflessione è invece legata all'indice di rifrazione dalla seguente equazione:

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

Essendo nei vetri comuni l'indice di rifrazione $n=1.5$, si ricava un valore di riflessione pari al 4% della radiazione incidente.

2.1.5.2. Colorazione del vetro ed effetti sui parametri ottici

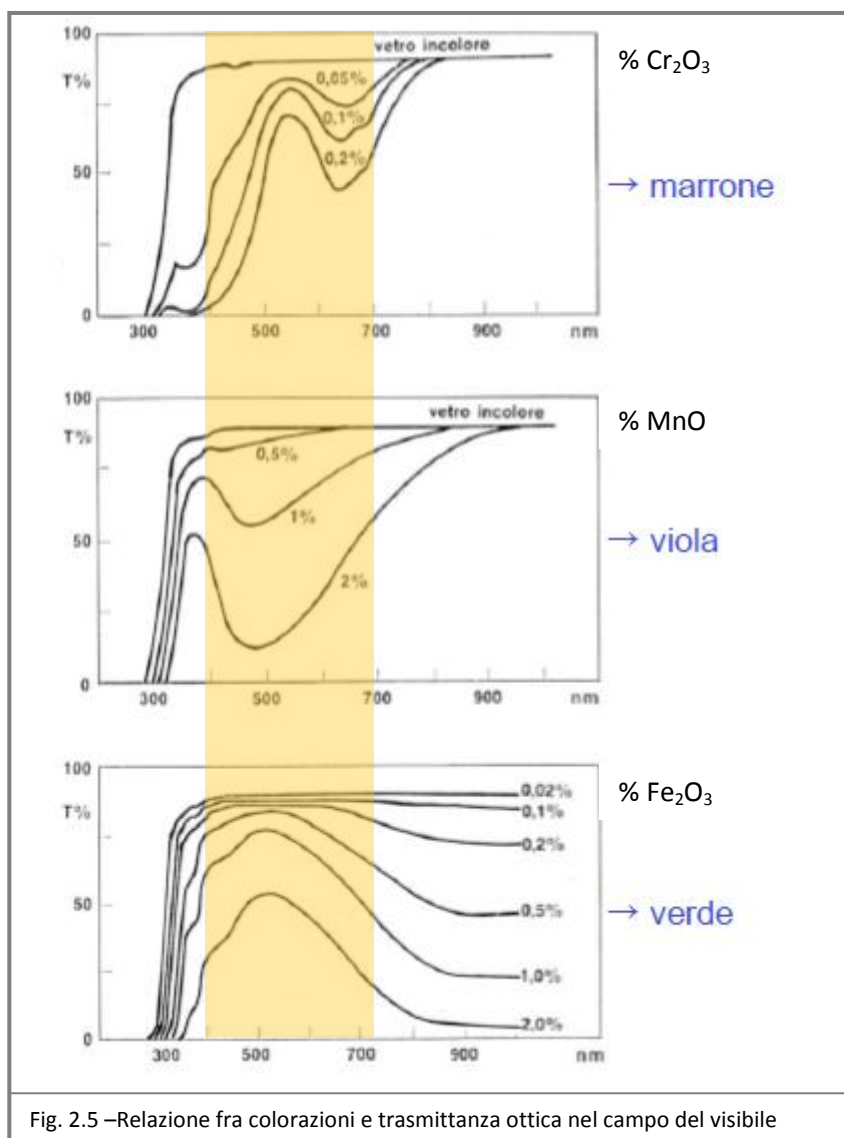
La colorazione del vetro dipende dagli elementi chimici e dalla quantità degli stessi presente all'interno della miscela vetrificante, oltre che dall'ambiente nel quale si realizza la vetrificazione (ossidante-riducente).

Elemento/Composto	Colorazione prodotta	
	Cond. Ossidanti	Cond. Riducenti
Ossido di cobalto	Blu	Blu
Ossido di rame	Acquamarina	Verde
Manganese	Viola	
Cobalto-Manganese	Ametista -nero	Ametista -nero
Ferro	Giallo	Verde-Blu
Zolfo-ferro		Giallo-ambra

Coloranti colloidali	Cond. Ossidanti	Cond. Riducenti
Zolfo-cadmio		Giallo
Zolfo-cadmio-selenio		Rosso
Rame		Rosso rubino
Oro		Rosso rubino
Argento		Giallo

Tab. 2.4– Elementi per la colorazione del vetro

L'aggiunta di tali elementi va a modificare la trasmittanza, creando delle barriere a determinate lunghezze d'onda [Fig. 2.5]:



2.1.5.3. Utilizzo delle proprietà ottiche

La riflessione è un fenomeno indesiderato in alcune applicazioni, quindi si utilizzano vetri a basso indice di rifrazione o in taluni casi si realizza un rivestimento con un vetro avente un

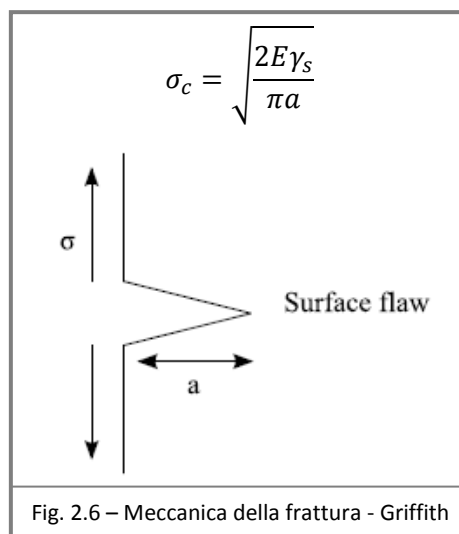
indice di rifrazione simile, creando in tal modo un'opposizione di fase della riflessione, eliminandola.

La trasmittanza ed il suo legame alla colorazione invece viene utilizzato a seconda della necessità per evitare il passaggio di alcune lunghezze d'onda.

2.1.6. Principali punti critici del vetro e del suo utilizzo

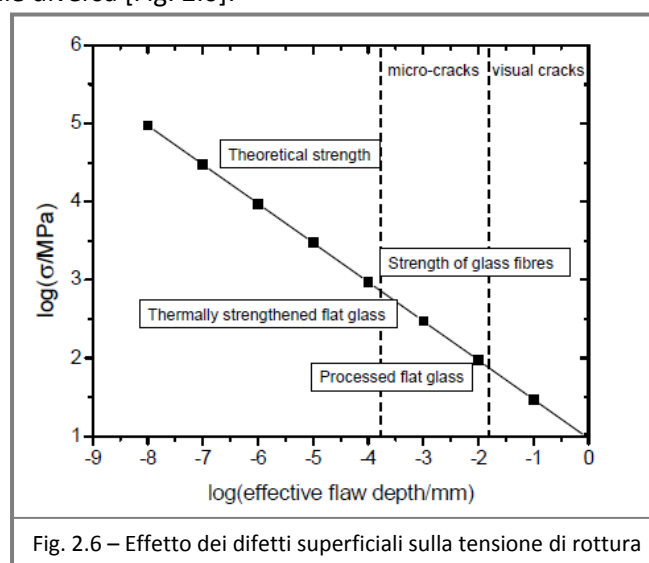
2.1.6.1. La frattura fragile

Il vetro a causa della presenza di microcricche superficiali giunge a rottura fragile dovuta alla propagazione delle microcricche stesse: tale fenomeno viene descritto dall'equazione di Griffith:



In questa equazione la tensione legata alla frattura è funzione del modulo elastico e della morfologia e profondità della microcricca.

Questo si può notare anche considerando la tensione di rottura per componenti vetrosi aventi morfologia superficiale diversa [Fig. 2.6]:



2.1.6.2. Analisi della frattura fragile

Per i materiali fragili si individua una probabilità di sopravvivenza di un componente di volume V , espressa analiticamente dalla seguente formulazione:

$$P_s = e^{\left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right]}$$

In tale equazione la σ_0 è definita resistenza caratteristica, σ il carico applicato ed m è il modulo di Weibull. Valori del modulo bassi equivalgono a materiali aventi velocità di propagazione della frattura molto elevata, tipico dei vetri.

Ad influire sulla frattura inoltre concorre la propagazione della cricca, derivata da fenomeni di tipo fisico chimico e questo va ad aumentare progressivamente le dimensioni dell'intaglio fino a misure tali da causare l'innescio immediato della frattura. La dipendenza dal tempo di esercizio del componente è quindi valutabile secondo la seguente relazione:

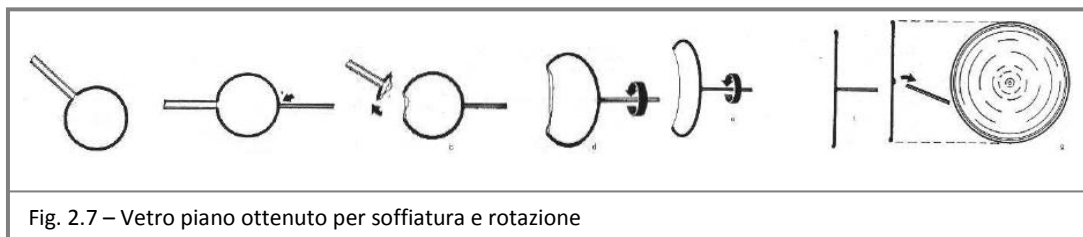
$$\sigma^n t = \sigma_t^n t_t$$

Dove σ_t e t_t rappresentano tensioni e tempi di rottura ricavati sperimentalmente e σ il carico applicato.

2.2. Principali tipologie di produzione del vetro

2.2.1. Vetro Piano

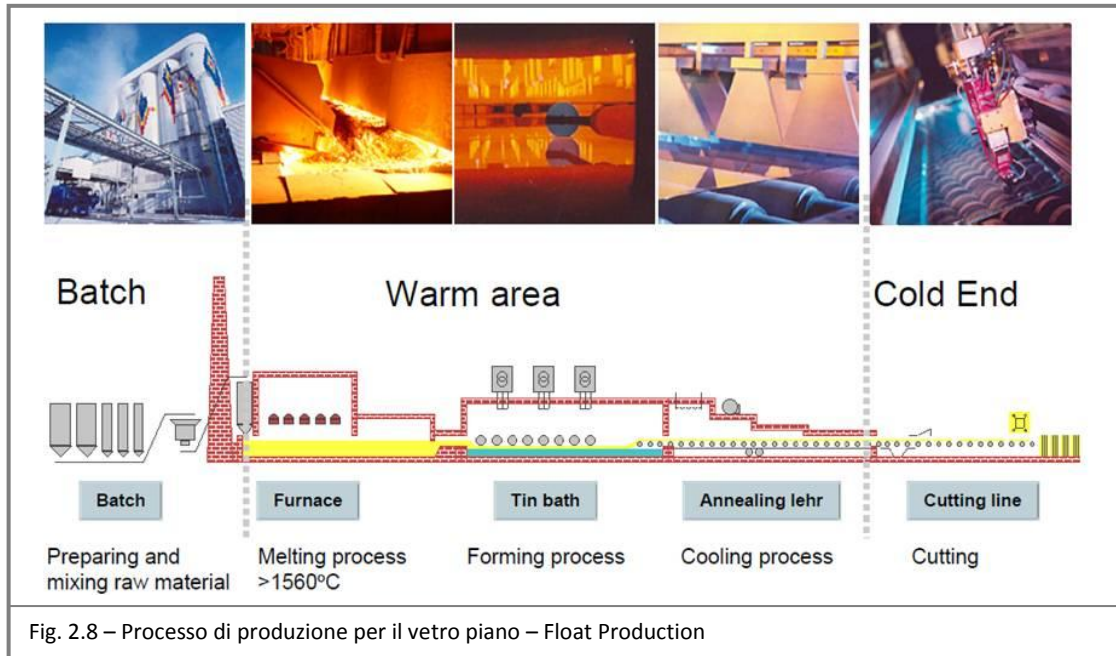
La realizzazione del vetro piano è evoluta nel tempo: inizialmente, il vetro veniva soffiato all'interno di una canna e veniva poi messo in rotazione ottenendo una lastra circolare piana [Fig. 2.7].



Con l'evoluzione delle tecnologie il vetro piano è stato ottenuto secondo metodi sempre più efficienti.

La produzione del vetro piano è eseguita tramite il metodo Float, nel quale il vetro viene liberato in uno stato iniziale dalle bolle di gas e omogeneizzato (affinaggio) a 1350°C, successivamente entra in un bagno di stagno fuso a temperature di circa 1000°C sul quale il vetro con densità più bassa dello stagno galleggia, creando uno strato vetroso dello spessore naturale di 6mm. Tramite degli apparecchi di supporto è possibile modificarne le proprietà geometriche a modo di ottenere il prodotto desiderato.

L'uscita del vetro dal bagno di stagno fuso avviene ad una temperatura di 600°C, alla quale il vetro risulta sufficientemente rigido per il trascinamento meccanico tramite rulli su di una camera a temperatura ad andamento decrescente, per realizzare un raffreddamento lento del prodotto [Fig.2.8].



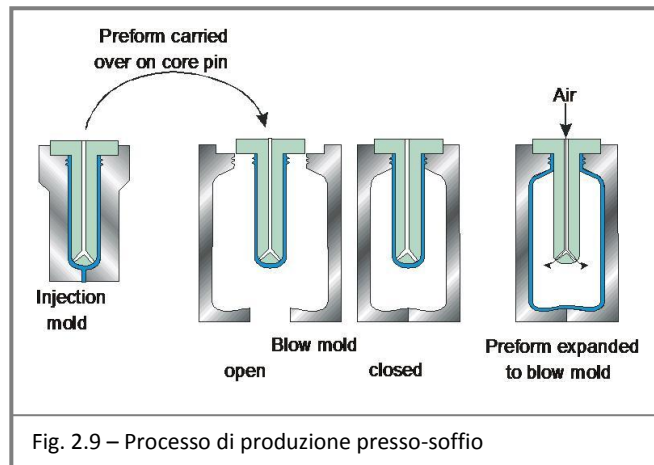
2.2.2.Vetro Cavo

Il vetro cavo viene realizzato manualmente tramite la tecnica del soffiaggio su di una canna: ne è un esempio la produzione del vetro di murano.

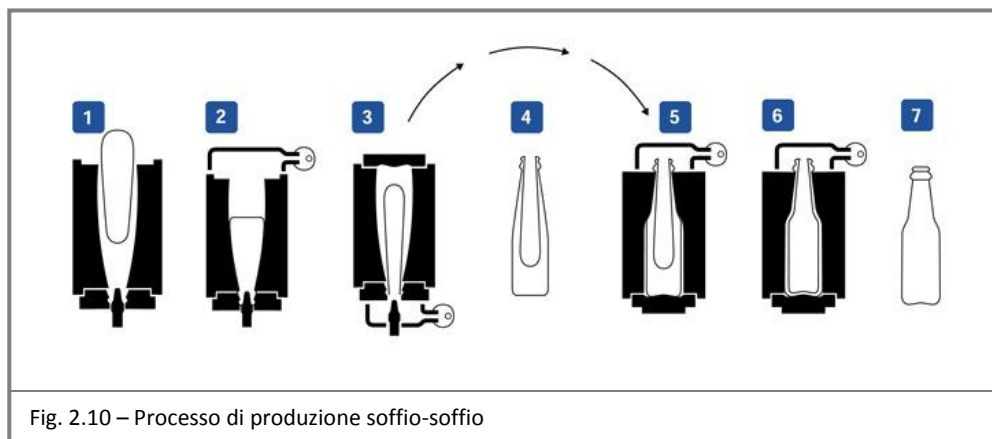
Tuttavia, in ambito industriale la realizzazione di oggetti di vetro cavi viene eseguita utilizzando due principali tecniche:

- Presso-soffio
- Soffio-soffio

La tecnica presso-soffio prevede la generazione di un abbozzo di vetro (che deve avvenire in condizioni di temperature omogenee) tramite l'azione dell'alta pressione, la quale forza la miscela vetrosa ad occupare ogni spazio dello stampo. Successivamente l'abbozzo viene inserito all'interno di una cavità della forma dell'oggetto finale e viene soffiata dell'aria all'interno dell'abbozzo stesso che va ad occupare ogni spazio disponibile dello stampo [Fig. 2.9].



La tecnica soffio-soffio invece non prevede l'iniezione forzata dell'abbozzo all'interno di uno stampo, ma un soffiaggio prima dall'esterno della goccia vetrosa e poi all'interno secondo lo schema [Fig.2.10].



2.2.3.Tubo di vetro

La produzione industriale dei tubi di vetro si realizza tramite due processi industriali diversi. Tramite il sistema Danner si produce una tubazione di vetro sfruttando un impianto a camera chiusa avente un tubo di materiale refrattario posizionato su di un mandrino di acciaio rotante che sfrutta la rotazione per omogeneizzare il flusso di vetro che viene colato sul tubo refrattario. A tal punto grazie ad un impianto di soffiaggio all'interno del mandrino stesso viene facilitata l'estrazione del prodotto.

La seconda tipologia di produzione invece, il processo Vello, differisce dal Danner in quanto il mandrino rotante è verticale composto di un ugello centrale dal quale viene soffiata aria all'interno del flusso di vetro che si incanala all'interno di un condotto, la regolazione dello spessore viene eseguita mediante l'innalzamento/abbassamento del mandrino.

2.2.4.Fibre di vetro

La miscela di vetro viene fusa ad una temperatura di circa 1400°C, resa omogenea ed affinata da bolle di aria ed impurità trasformando il fuso in piccole bilie che saranno rifuse in seguito. Tale vetro fuso viene stirato a grande velocità trasformandosi in filamenti continui o in fibre corte. I vetri principalmente utilizzati in tale processo sono:

il vetro E (allumino borosilicato di calcio) impiegato per la realizzazione di fibre continue e il vetro C (borosilicato di sodio e calcio) usato invece per l'isolamento in particolari condizioni.

La fibra di vetro risultante ha grandi proprietà di resistenza alla trazione, buona elasticità e resistenza chimica.

2.3.Vetri Speciali

I vetri speciali racchiudono le tipologie avanzate di vetro derivate da processi industriali che comportano modifiche sostanziali alle proprietà di base del vetro allo scopo di renderlo adatto all'utilizzo che se ne intende fare.

2.3.1.Principali tipologie di vetri speciali e caratteristiche

Le tipologie fondamentali di vetri speciali riguardano vetri che hanno subito trattamenti superficiali per cambiarne le caratteristiche di resistenza e affidabilità.

2.3.1.1. Vetri antiriflesso

Fra i vetri speciali troviamo i vetri invisibili antiriflesso, questi permettono di ottenere una visione nitida attraverso il vetro ed una alta definizione dell'immagine.

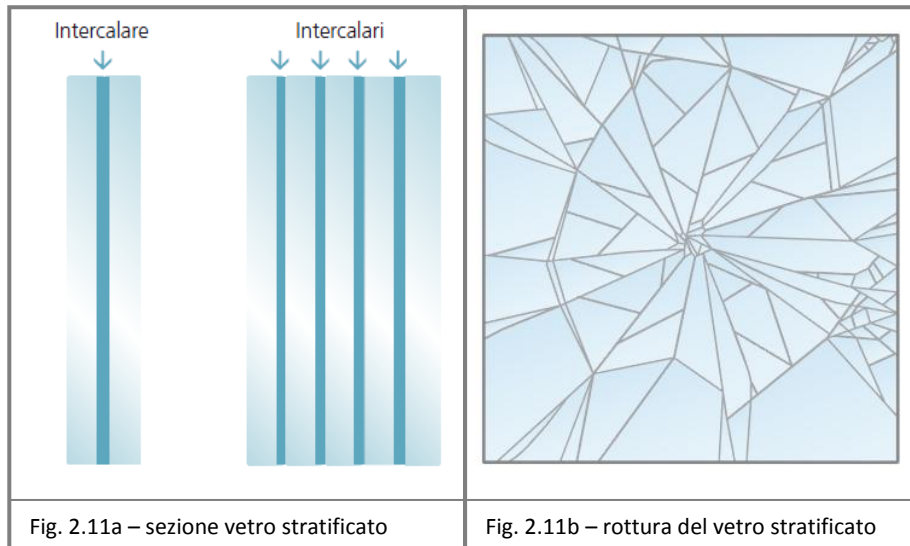
La riflessione totale diminuisce del 7-8% rispetto ad un comune vetro Float e permette perciò di utilizzare il vetro in ambiti auto-motive nel quale la trasparenza è un requisito di primaria importanza per la sicurezza stradale. Il processo di realizzazione di un vetro invisibile prevede l'immersione dello stesso in un bagno di ossidi metallici o mediante il sistema "Magnetotron Sputtering" con metalli a forte carica energetica a spessore controllato, questo permette anche una migliore resistenza agli attacchi chimici nel tempo.

2.3.1.2. Vetri conservativi

Un'altra categoria di vetro è rappresentata dai vetri conservativi che hanno lo scopo di prevenire e proteggere un determinato prodotto dai raggi solari. Riescono quindi a bloccare il 97% dei raggi ultravioletti (300-380nm). La loro realizzazione è legata alla deposizione di uno strato siliceo infinitesimale che mantiene inalterate le altre proprietà del vetro.

2.3.1.3. Vetri stratificati

Si tratta di vetri composti da due o più lastre di vetro assemblate assieme ad una o più pellicole intercalari: tali pellicole sono in materiale polimerico (PVB) [Fig. 2.11a] . Il comportamento alla rottura del vetro così ottenuto garantisce la creazione di piccoli frammenti che restano uniti alla matrice polimerica [Fig. 2.11b].



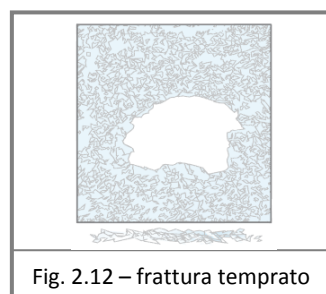
L'utilizzo del vetro stratificato è di fondamentale importanza nell'ambito civile, infatti la rottura visibile in [Fig. 2.11b] permette di evitare che i pezzi di vetro infranti vadano a lesionare le persone. Inoltre, tale tecnologia risulta utile anche per la protezione contro armi da fuoco ed esplosioni.

2.3.1.4. Vetri temprati

Il vetro temprato è il risultato di un trattamento superficiale che può essere di tipo chimico o termico. In quest'ultimo caso le variazioni di temperatura indotte sulla superficie del vetro pongono lo strato esterno del vetro in compressione permettendo al vetro di ottenere una resistenza meccanica alla flessione di 120N/mm^2 ben oltre ai 45N/mm^2 del vetro comune.

Inoltre, la tempra comporta anche maggiori resistenze agli shock termici resistendo a differenze di temperature di 200°C ben superiori ai 30°C del vetro ricotto.

La rottura del vetro temprato è accompagnata da una liberazione di alta energia: questo origina dei frammenti di vetro molto piccoli e poco taglienti [Fig. 2.12].



Il vetro temprato trova utilizzo in svariate applicazioni civili, la frammentazione in piccoli pezzi infatti garantisce le persone dal taglio.

2.3.1.5. Vetri Autopulenti

I vetri autopulenti sono costituiti da un rivestimento di TiO_2 fotocatalitico che permette l'ossidazione dell'acqua e di gran parte delle sostanze organiche nel momento in cui è stimolato dalla luce solare. Questo effetto combinato con la presenza dell'ossido di silice rende la superficie superidrofila in presenza di luce. Conseguentemente si ottiene un lavaggio a doppio effetto fotocatalitico-superidrofilo che consente la decomposizione delle sostanze organiche ed il lavaggio con l'acqua stessa che colpisce il vetro.

2.3.2. Processi tipici per l'ottenimento dei vetri speciali

2.3.2.1. Tempra termica

La tempra termica è una tempra fisica del vetro e viene effettuata allo scopo di rendere la superficie del vetro in uno stato di compressione permettendone una maggior resistenza meccanica ad urti e sforzi.

Il processo prevede un riscaldamento ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa, questo causa sulla superficie una dilatazione maggiore che al cuore del pezzo; successivamente si forza un raffreddamento attraverso dei getti di aria superficiali che portano al raffreddamento della parte esterna in un primo momento e solo in un secondo momento al cuore. Questo raffreddamento differenziale fra esterno ed interno provoca uno stato di contrazione della parte interna, in questo modo la superficie risulta in compressione rispetto all'interno.

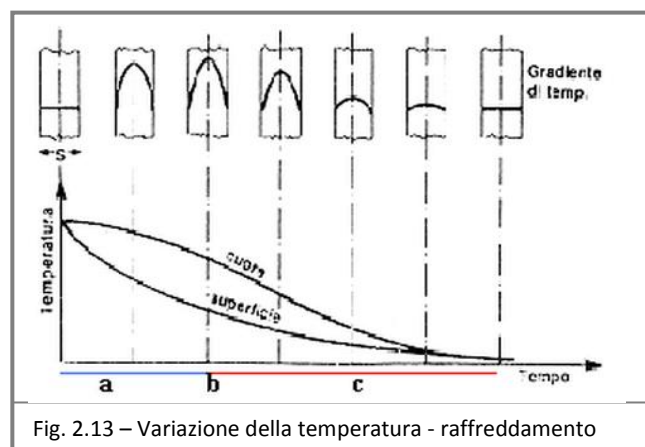
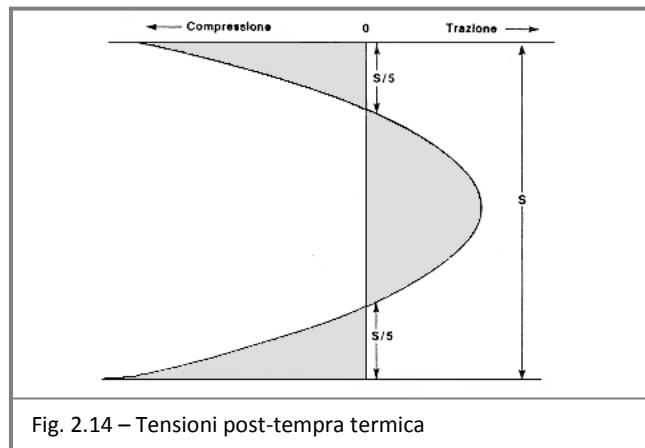


Fig. 2.13 – Variazione della temperatura - raffreddamento

Il profilo di tensione risultante è rappresentato in [Fig. 2.14], nel quale si nota la compressione superficiale che comporta sostanziali miglioramenti nel comportamento del vetro.



2.3.2.2. Tempra chimica

L'altro processo di rafforzamento superficiale del vetro è costituito dalla tempra chimica, la quale provoca una compressione della parte esterna del vetro a causa della diffusione di atomi di grosse dimensioni nella superficie del pezzo.

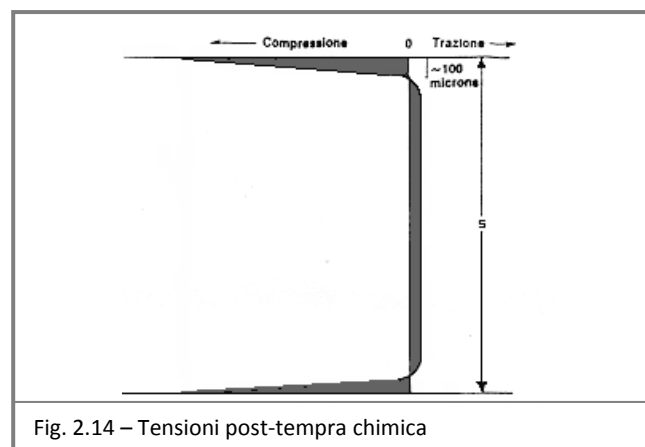
La compressione non è quindi legata all'effetto termico ma solamente alla introduzione nel vetro di atomi che inserendosi nella struttura chimica portano alla compressione superficiale del vetro. Il processo avviene attraverso l'immersione del componente vetroso in un bagno di sali fusi alla temperatura di circa 380°C.

Le differenze più sostanziali sono legate alle temperature ed alla profondità di tempra:

$T > T_g$ – tempra termica

$T \approx 380^\circ\text{C}$ – tempra chimica

La profondità di tempra raggiunge: il quinto dello spessore nella tempra termica, mentre nella tempra chimica è di circa 100μm [Fig. 2.15]



CAPITOLO 3

Tempra chimica a scambio ionico

3.1.Principio chimico della tempra a scambio ionico

Alla base del processo di tempra si trova la diffusione chimica che tende a spostare elementi chimici da zone ad alta concentrazione a zone nelle quali la concentrazione risulta nettamente inferiore.

Nella diffusione ionica non intercorre solamente lo scambio legato alla differenza di concentrazione degli due ioni ma anche al gradiente elettrico che si viene a creare fra il vetro ed il bagno.

3.1.1.La diffusione chimica

La diffusione è un fenomeno casuale di trasporto di molecole, atomi o ioni da una parte all'altra di un sistema. Il fenomeno è legato all'aumento di entropia totale del sistema, ciò non consente comunque di individuare una direzione preferenziale dello scambio.

Fick tramite l'analogia ricavata da Fourier del fenomeno diffusivo con la conduzione termica formulò la prima legge di Fick, per descrivere analiticamente il processo:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

L'equazione è valida nel caso in cui la concentrazione degli altri componenti, la temperatura e la pressione siano costanti nello spazio e nel tempo. La variazione della concentrazione (C) è relazionata al tempo secondo l'equazione differenziale chiamata seconda legge di Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Considerando il coefficiente di diffusione D costante, l'equazione diventa la seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

In realtà il coefficiente di diffusione non risulta costante, ma dipende dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

La diffusione nel vetro è stata scoperta da Warburg nel 1884: egli osservò lo spostamento degli ioni di sodio in un vetro Thüringer soggetto ad un campo elettrico. Warburg poté anche mostrare che lo spostamento ionico nel vetro avveniva allo stesso modo che in un cristallo di quarzo. La diffusione riguardante le specie ioniche nel vetro dipendono da molti fattori due dei

maggiori sono il raggio dello ione e la propria valenza. In generale più piccolo è il raggio ionico e più bassa la valenza maggiore risulta la velocità di diffusione.

3.1.1.1. Cinetica dello scambio ionico e inter-diffusione

La diffusione è descritta dalle leggi di Fick, gli ioni che intercorrono nello scambio ionico della tempra chimica hanno però differenti dimensioni e questo va a modificare la mobilità degli uni rispetto agli altri. Gli ioni aventi maggiore mobilità tendono a lasciare la propria posizione mentre gli altri tendono a restare immobili e ciò va a generare un campo elettrico che accelera la diffusione degli ioni più stabili e rallenta la diffusione degli ioni più mobili creando un equilibrio finale. Il flusso diffusivo dello ione i viene analiticamente espresso dalla equazione di Nernst-Planck:

$$J_i = \frac{u_i}{F} \left(RT \frac{\partial C_i}{\partial x} \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} + z_i C_i F E \right)$$

Da tale equazione si ricavano i flussi diffusivi delle due specie ioniche che in condizioni elettricamente neutre possono essere ricondotte alle leggi di Fick:

$$J_A = -\bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$J_B = -\bar{D} \frac{\partial C_B}{\partial x}$$

Il coefficiente di interdiffusione è espresso analiticamente in caso di stesso valore di valenza fra gli ioni A e B dalla equazione:

$$\bar{D} = \frac{1}{F} \frac{u_A u_B RT}{\gamma_A u_A + \gamma_B u_B} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A}$$

Nella quale γ_i indica la frazione di mole dello ione i .

È possibile trovare una relazione fra la mobilità e la diffusione dalla formulazione seguente:

$$u_i = \frac{F D_i}{RT}$$

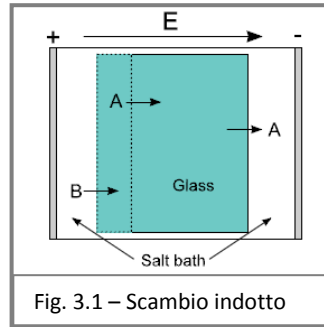
Ed il legame fra l'attività chimica e la concentrazione dalla seguente equazione:

$$a_i = C_i^n$$

L'esponente n è quindi definito analiticamente:

$$n = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i}$$

Weber nel 1965 mise il vetro ed il bagno salino sotto effetto di un campo elettrico esterno, questo influì nella mobilità ionica degli ioni presenti all'interno del vetro [Fig. 3.1]

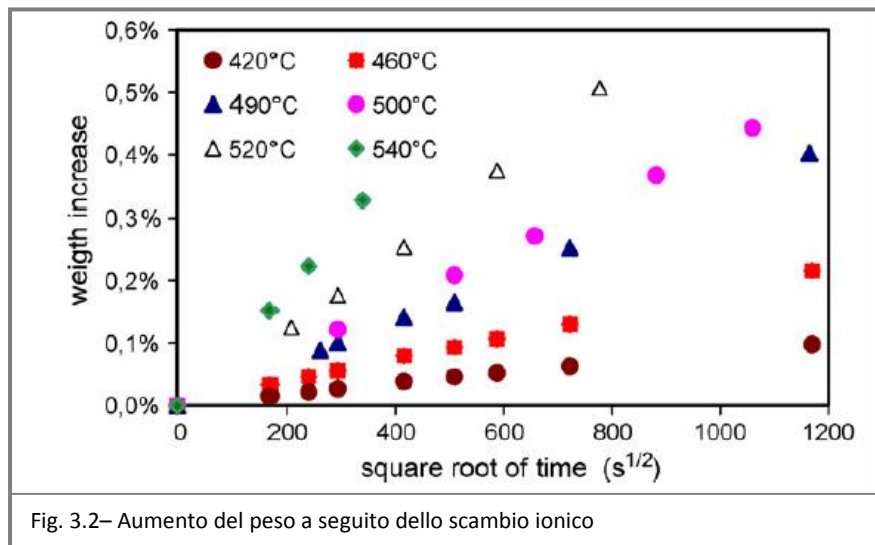


Analiticamente la variazione della concentrazione nel tempo viene espressa in tal caso dalla seguente equazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \bar{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - uE \frac{\partial C}{\partial x}$$

3.1.1.2. Inter-diffusione sodio-potassio – scambio ionico a basse temperature

Lo scambio ionico nel vetro SLS avviene attraverso una inter-diffusione fra gli ioni sodio (Na^+) del vetro e gli ioni potassio (K^+) del bagno salino. Il potassio è più pesante dello ione di sodio, quindi uno scambio ionico comporta un aumento del peso vetro sodico-calcico (SLS) di partenza [Fig. 3.2]



Dalla figura si nota la dipendenza della concentrazione degli ioni potassio all'interno del vetro dalla temperatura e del tempo nel quale avviene lo scambio.

Ad influire sulla concentrazione degli ioni di potassio oltre al tempo e alla temperatura concorre la profondità rispetto alla superficie di scambio. Considerando infatti un vetro avente uno spessore maggiore di due volte la profondità di tempra e trattandolo si osserva la dipendenza lineare della concentrazione del potassio; analiticamente si ritrova che:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_K}{1 - \alpha C} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1 - \alpha C} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \right]$$

Dove il fattore α :

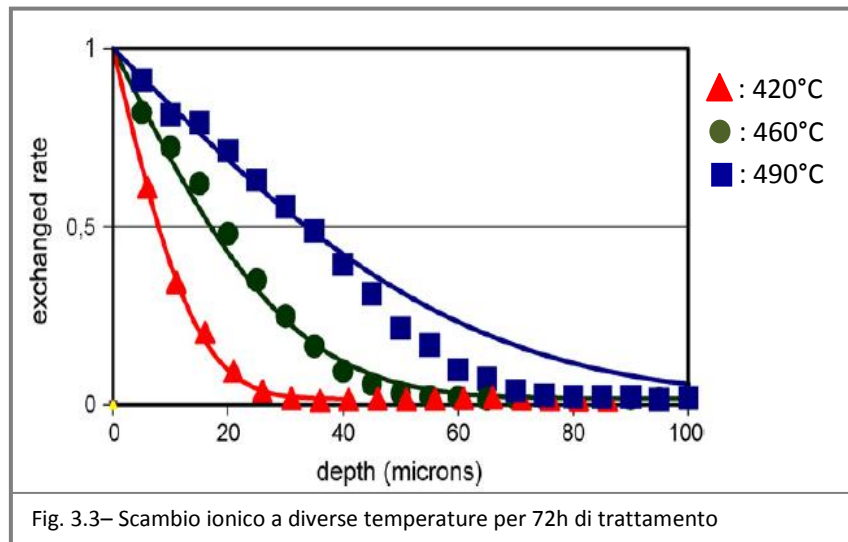
$$\alpha = 1 - \frac{D_K}{D_{Na}}$$

A questo punto le condizioni sono:

$$C(x, 0) = 0$$

Al tempo 0 ad ogni profondità la concentrazione è nulla, infatti lo scambio non si è ancora verificato; inoltre ad $x=0$ ossia in superficie la concentrazione degli ioni risulta pari ad 1 durante tutto lo scambio. Oltre a ciò ponendoci ad una profondità idealmente infinita troveremo una concentrazione degli ioni di potassio costante pari a 0, in quanto la diffusione non può avvenire fino a profondità troppo elevate. L'equazione risulta comunque complessa a causa della indeterminabilità di α , che dipende da vari fattori.

Nella [Fig. 3.3] si nota la variazione della concentrazione nella profondità di tempra, a seguito di processi di scambio avvenuti a temperature diverse.



Tuttavia per temperature e tempi inferiori di trattamento il profilo di concentrazione nella profondità è esprimibile tramite:

$$C(x, t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

D rappresenta il coefficiente di interdiffusione che quindi equivale al caso in cui $D_K=D_{Na}$, questo comporta un valore di $\alpha=0$ e l'indipendenza da C.

In realtà la concentrazione influisce sul coefficiente di diffusione, quindi non è chiaro il motivo per cui l'andamento del profilo di concentrazione abbia andamento pari alla funzione errore.

La profondità di tempra $x_e(t)$ è la profondità alla quale la concentrazione degli ioni potassio è pari a 0,005. Inoltre considerando valida l'ipotesi di inter-diffusione ($D_K=D_{Na}$) si ricava che la profondità di tempra è funzione del termine $(Dt)^{1/2}$ e all'aumento di peso del vetro.

Quest'ultimo risulta utile nella determinazione del coefficiente di inter-diffusione e della dipendenza dello stesso dalla temperatura:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

Per i vetri SLS il valore di E (energia di attivazione) è nell'ordine dei 150kJ/mol.

Questa approssimazione ci permette un calcolo semplificato della profondità di tempra alle diverse temperature e tempi di processo. La stima finale della profondità di tempra risulta sovrastimata per scambi ad alta temperatura o ad alta durata nel tempo.

3.1.1.3. Scambio ionico ad alte temperature

Il processo di scambio ionico ad alte temperature prevede la creazione di due strati nella superficie del vetro. La tecnica prevede l'immersione di un vetro allumino-silicato contenente Na₂O o K₂O in un bagno salino di litio a temperature comprese fra i 600-750°C (temperature di rammollimento e transizione vetrosa). Lo scambio ionico fra gli ioni Na⁺ o K⁺ del vetro e gli ioni Li⁺ avviene a tali temperature. Lo strato vetroso esterno a tal punto è composto di ioni di Li⁺, i quali conferiscono allo strato superficiale un coefficiente di espansione termico minore rispetto al cuore del pezzo. Quindi in seguito al raffreddamento, il cuore del componente tenderà a contrarsi in modo più efficiente in relazione alla superficie generando una compressione superficiale.

Finché il vetro contiene allumina continua la formazione di cristalli di β-spodumene (Li₂O-Al₂O₃-4SiO₂) o di β-eucryptite (Li₂O-Al₂O₃-2SiO₂) a basso coefficiente di dilatazione termico.

Questo metodo guida quindi alla creazione di due strati di rafforzamento, uno superficiale di cristalli di β-spodumene o di β-eucryptite, ed uno sottostante di meta silicati di litio.

Le tipologie di vetro sui quali si può applicare il trattamento ad alta temperatura devono avere una composizione simile a quella riportata in [Tab. 3.1]:

<i>Elemento</i>	<i>% min</i>	<i>% max</i>
SiO ₂	57,0	66,0
Al ₂ O ₃	13,5	22,0
Na ₂ O	8,0	11,0
Li ₂ O	10,0	13,0

Tab. 3.1– Composizione per il trattamento ad alta temperatura

Il bagno salino è costituito da LiCl, LiBr e solfati di litio.

Lo svantaggio del processo ad alta temperatura consiste nella grande differenza del coefficiente di dilatazione termica all'interfaccia fra i due strati a diversa composizione del vetro, che possono causare grandi deformazioni al vetro.

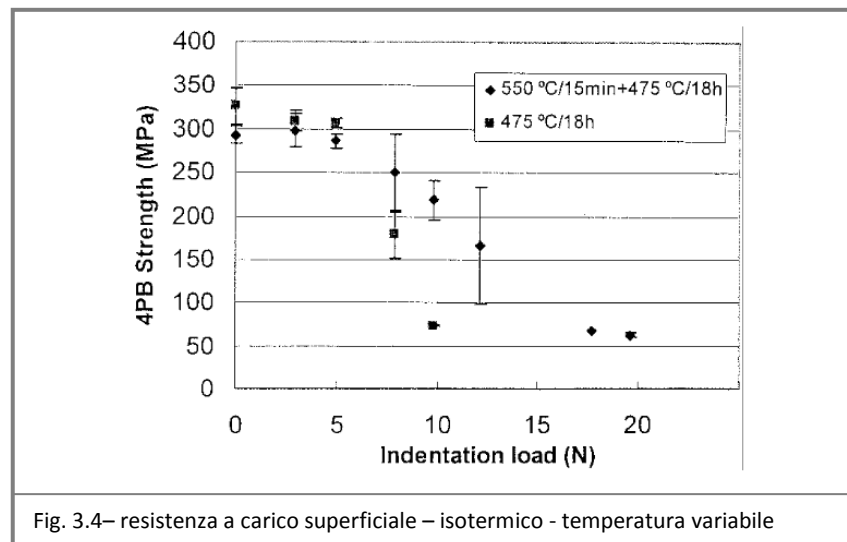
Tramite l'utilizzo della diffrazione dei raggi x nello studio dello scambio ionico nei vetri alluminosilicati, alcuni scienziati britannici hanno individuato che la causa della compressione superficiale è legata sostanzialmente all'abbassamento del coefficiente di dilatazione termica dovuto alla presenza dei cristalli di β -spodumene/ β -eucryptite che hanno dimensioni di 235-380 Å. La resistenza a flessione risulta invece proporzionale alla profondità dello strato cristallizzato, che è a sua volta proporzionale alla radice quadrata del tempo impiegato per la realizzazione del processo di tempra. Inoltre, l'aumento della resistenza risulta legato alla concentrazione di allumina nel vetro ed alla temperatura alla quale avviene lo scambio ionico. Il processo di tempra ad alta temperatura risulta più efficiente rispetto al processo di tempra chimica a bassa temperatura, per contro però il risultato della tempra ad alta temperatura crea una minima deformazione nel vetro che rende perciò la tecnica dello scambio ionico a basse temperature la più utilizzata a livello industriale.

3.1.1.4. Influenza di tempo e temperatura nello scambio ionico

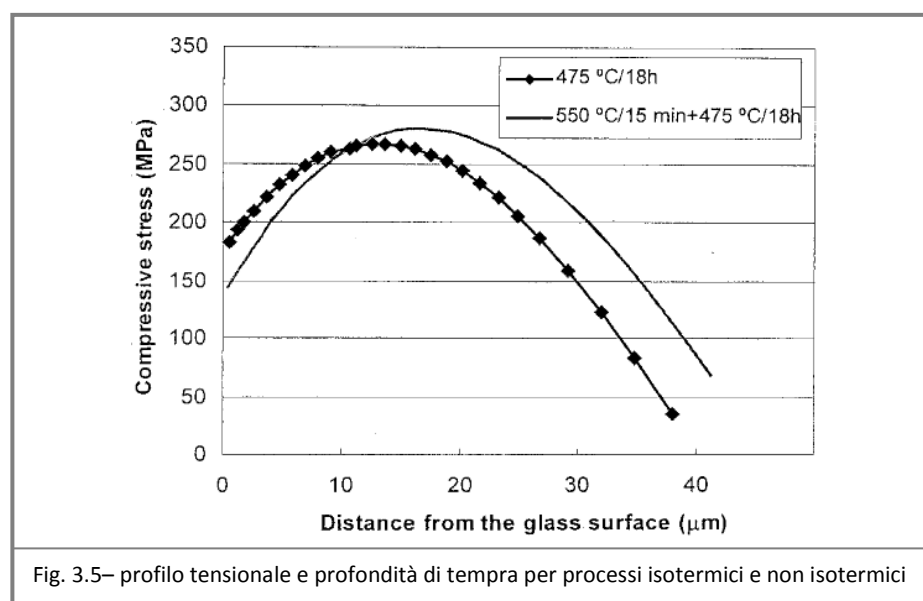
Le variabili di maggiore incidenza sullo scambio e quindi sul risultato finale sono: tempo e temperatura. Un esperimento tenuto dall'università di Park in Pennsylvania ha verificato le variazioni ottenute nel vetro trattato a seguito di differenti condizioni nelle quali avviene il processo di scambio.

L'influenza del tempo a temperatura costante viene realizzata immergendo il vetro all'interno di un bagno salino di KNO_3 per diversi periodi ed ad una temperatura pressoché costante (450°/48h) e (475°C/18h). Per valutare l'influenza della temperatura invece lo scambio ionico viene realizzato immergendo il vetro a 550°C per 15,30 e 45 minuti e solo successivamente immerso e mantenuto per 18 ore nel bagno salino a 450/475°C.

Dalla condizione isoterica risulta che eseguendo uno scambio ionico alla temperatura di 475°C, all'aumentare del tempo di permanenza la resistenza alla flessione a 4 punti diminuisce così come la deviazione standard sui campioni testati. Dalla sottoposizione del campione ad una temperatura più elevata nella prima fase di scambio ionico (15-30-45min) a 550°C si rileva che all'aumentare del tempo di permanenza alle alte temperature comporta un abbassamento della resistenza con deviazione standard pressoché costante. Sottoponendo i campioni così ottenuti a prove di durezza per valutare la resistenza superficiale si vede [Fig.3.4] come dal processo a temperatura variabile la resistenza superficiale risulti più elevata, in quanto la resistenza nel vetro trattato iso-termicamente decade più velocemente all'innalzarsi del carico.



Valutando ora la profondità di tempra nel caso di processo a temperatura isoterma e a temperatura variabile, si può notare come nel caso di scambio ionico a temperatura variabile con immersione per 15min a 550°C prima del trattamento isoterma a 475°C per 18h risulti più efficace e con valori di compressione più elevati [Fig 3.5].



Si osserva inoltre come i 15 minuti iniziali a temperatura di 550°C permettano di ottenere una profondità di tempra di 5μm maggiore rispetto al processo isotermico.

Conoscendo la distribuzione delle cricche nel vetro è possibile prevedere la tensione di rottura, ipotizzando quindi che la distribuzione di un vetro trattato a scambio ionico sia la stessa di un vetro ricotto (stessi procedimenti termici). Si può quindi giungere ad una tensione di rottura prevista da confrontare con i risultati ottenuti sperimentalmente [Tab. 3.2]:

	550°C/15 min and 475°C/18 h		475°C/18 h	
	Strength (MPa)	Strength standard deviation (MPa)	Strength (MPa)	Strength standard deviation (MPa)
Measured	293	9.6	330	21
Predicted	318	8	333	18

Tab. 3.2– confronto fra tensioni di rottura e deviazioni standard delle misure

Dalla tabella si nota come la deviazione standard nei campioni trattati in condizioni non-isoterme risulti molto più bassa, nonostante il valore della tensione di rottura sia leggermente inferiore.

Quindi una prima fase di scambio ionico a 550°C permette di ottenere dei risultati più omogenei, una durezza superficiale maggiore ed una profondità di tempra più elevata rispetto ad una tempra a temperatura isoterma.

3.1.2.Elementi chimici utilizzati e proprietà

Alla base dell'aumento di resistenza del vetro nella tempra chimica a bassa temperatura vi è una compressione dello strato superficiale dovuto all'inserimento nella struttura vetrosa di un elemento di dimensioni più grandi, che tende a comprimere la struttura amorfa dello stesso sostituendosi allo ione contenuto nel vetro originale avente dimensioni minori.

3.1.2.1. Ione sodio

Lo ione sodio deriva dalla perdita di un elettrone da parte dell'atomo fondamentale di sodio (Na) di partenza il cui numero atomico è pari ad 11. Lo ione presenta un raggio ionico di 0.095nm ed una massa atomica di 22.98. Si tratta di un elemento metallico alcalino.

3.1.2.2. Ione potassio

Questo ione potassio a sua volta deriva dalla perdita di un elettrone da parte dell'atomo di potassio (K) il cui numero atomico è pari a 19. Lo ione presenta invece un raggio ionico di 0.133nm ed una massa atomica di 39.10. Anch'esso è un metallo alcalino.

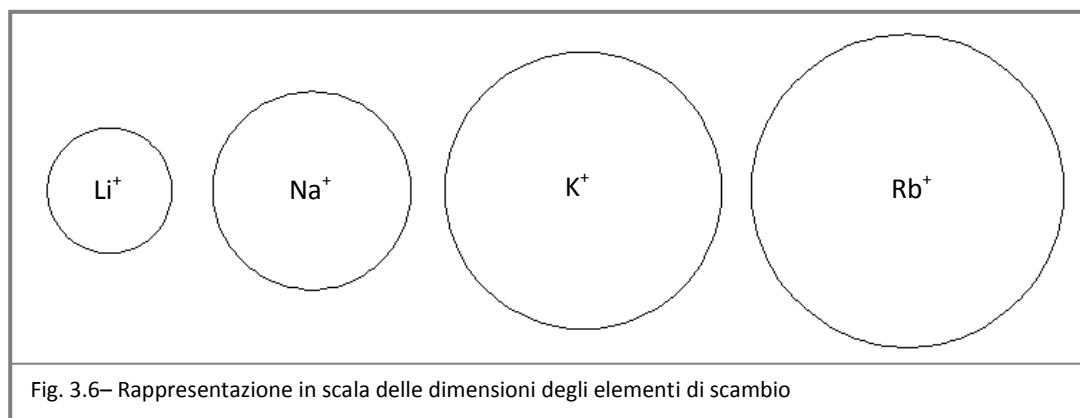
3.1.2.3. Ione litio

Lo ione di litio è invece derivato dalla perdita di un elettrone da parte dell'atomo di litio (Li) con numero atomico 3. Lo ione presenta un raggio ionico di 0.06nm ed una massa atomica di 6.49, quindi inferiore agli altri due ioni descritti in precedenza. Anche il litio fa parte della famiglia dei metalli alcalini.

3.1.2.4. Ione rubidio

Questo ione di rubidio è meno utilizzato dei precedenti e deriva dalla perdita di un elettrone da parte dell'atomo di rubidio di numero atomico 37. Lo ione ha un raggio atomico di 0.15nm

ed è quindi il più grande degli elementi utilizzati, la sua massa atomica è di 85.46. E' sempre un metallo alcalino.



3.1.2.5. Altri elementi ottenuti nel processo ad alta temperatura

A seguito del processo ad alta temperatura c'è la creazione di uno strato superficiale di β -spodumene/ β -eucryptite cristalli di forma tetragonale che si ottengono in genere a temperature di circa 900°C.

3.1.3. Tipologie di vetri trattati

3.1.3.1. Scambio ionico nei vetri SLS

Dalla composizione chimica di base di un vetro SLS [Tab. 3.3], si nota come l'alta concentrazione di Na_2O renda il vetro adatto al trattamento per scambio ionico con potassio o rubidio, in quanto l'introduzione superficiale dei due ioni visti sopra crea una compressione superficiale nel vetro.

Vetro SLS		
Elemento	% min	% max
SiO_2	70,0	74,0
Na_2O	12,0	15,0
K_2O	0,1	1,0
Al_2O_3	0,1	2,0
CaO	7,0	10,0
MgO	3,0	6,0

Tab. 3.3– composizione tipica (% di peso) di un vetro SLS

3.2. Meccanica della tempra a scambio ionico

3.2.1. Tensioni strutturali indotte

L'inserimento degli ioni nella struttura vetrosa genera, a causa della diversa dimensione ionica, delle tensioni di compressione che sono le responsabili della maggiore resistenza del vetro sotto sollecitazione.

3.2.1.1. LNDC - Linear network dilation coefficient

In seguito al processo di scambio ionico fra gli ioni del vetro e del bagno salino, si crea una compressione a livello superficiale, funzione della profondità dalla superficie del pezzo vetroso:

$$(3.1) \quad \sigma(z) = -\frac{BE}{1-\nu} [C(z) - C_{avg}]$$

In tale equazione E è il modulo di Young, ν il coefficiente di Poisson e $C(z)$ rappresenta la concentrazione dello ione che dal bagno salino va all'interno del componente.

Integrando $\sigma(z)$ nell'intero spessore di vetro, questo deve risultare nullo per soddisfare l'equilibrio delle forze. Il parametro B è definito LNDC (linear network dilation coefficient) e può esser considerato alla stregua del coefficiente di dilatazione termica:

$$(3.2) \quad B = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial C} \right) = \frac{1}{3} \frac{\partial \ln V}{\partial C}$$

Dove V è il volume molare del vetro; la deformazione derivata dall'introduzione dello ione del bagno salino dipende dalla composizione chimica del vetro e viene poi ricondotta alla tensione tramite il termine $(E/(1-\nu))$. Calcolando il valore del coefficiente B come differenza fra il volume molare del vetro fuso iniziale e quello ottenuto a seguito del processo di scambio ionico si verifica una sovrastima del valore di B, il quale risulta dalle 2 alle 4 volte maggiore rispetto a quello ottenuto misurando $E, \sigma(0), \nu, C(0)$ e C_{avg} . Questo fenomeno viene chiamato "network dilation anomaly" e si verifica anche a seguito di un processo a basse temperature e a poco tempo di permanenza, quindi non può esser legato a fenomeni di rilassamento delle tensioni.

Tale dilatazione anomala risulta correlabile alla diversa occupazione all'interno del reticolo degli ioni in un vetro colato rispetto a quello trattato mediante lo scambio ionico. Infatti, quando uno ione di potassio (bagno salino di KNO_3) invade la superficie vetrosa va ad occupare un sito precedentemente occupato dallo ione di sodio e non riesce a modificare la struttura reticolare del vetro per trovarsi nello stato più adatto.

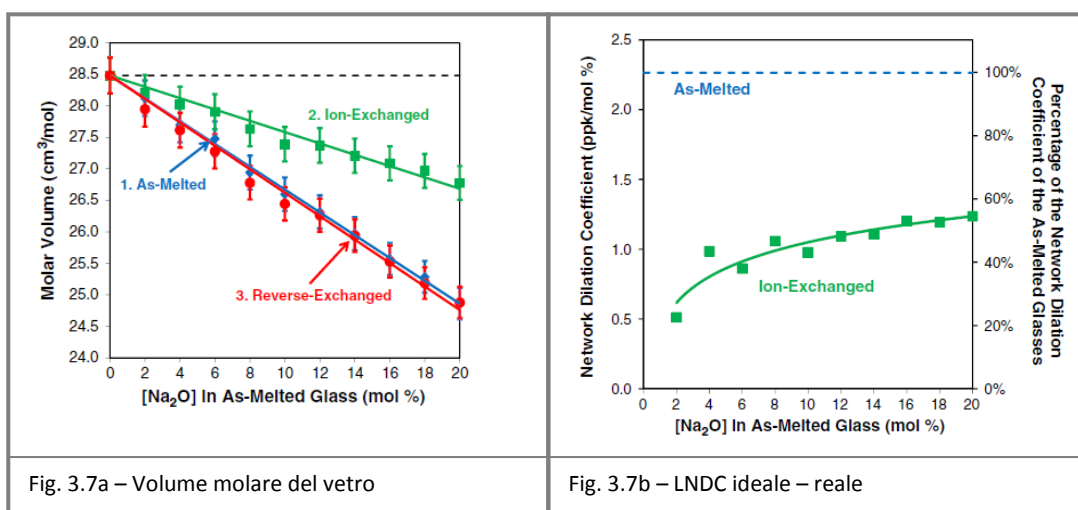
La deformazione indotta dallo scambio ionico è di natura ignota. Nell'articolo "Elasticity of ion stuffing in chemically strengthened glass", pubblicato nel "Journal of Non-Crystalline Solids" il 10 maggio 2012, tuttavia viene presentata una simulazione dinamica molecolare di scambio ionico inverso per quantificare la plasticità indotta dal processo. Nel processo inverso gli ioni presenti nel vetro rinforzato vengono sostituiti dagli ioni presenti nel vetro non trattato. In

seguito al completo processo di scambio ionico inverso la variazione di volume risulta nulla. Questo, definisce la natura della deformazione indotta dal processo puramente elastico. La “network dilation anomaly” risulta quindi di natura totalmente elastica. A causa della composizione chimica non lineare e della dipendenza dalla stessa della deformazione elastica si ottiene che la dilation anomaly è un fenomeno di elasticità non lineare.

In particolare in [Fig. 3.7a] si nota come la variazione del volume molare nel vetro ottenuto per fusione sia di tipo decrescente lineare con la concentrazione di ioni alcalini all’interno, questo identifica un LNDC costante [Fig. 3.7b] calcolabile mediante l’equazione (3.2). Tale coefficiente è ottenuto considerando nulla l’influenza della “network dilation anomaly”. Inoltre il volume molare finale risulta fortemente influenzato dalla composizione iniziale del vetro da trattare.

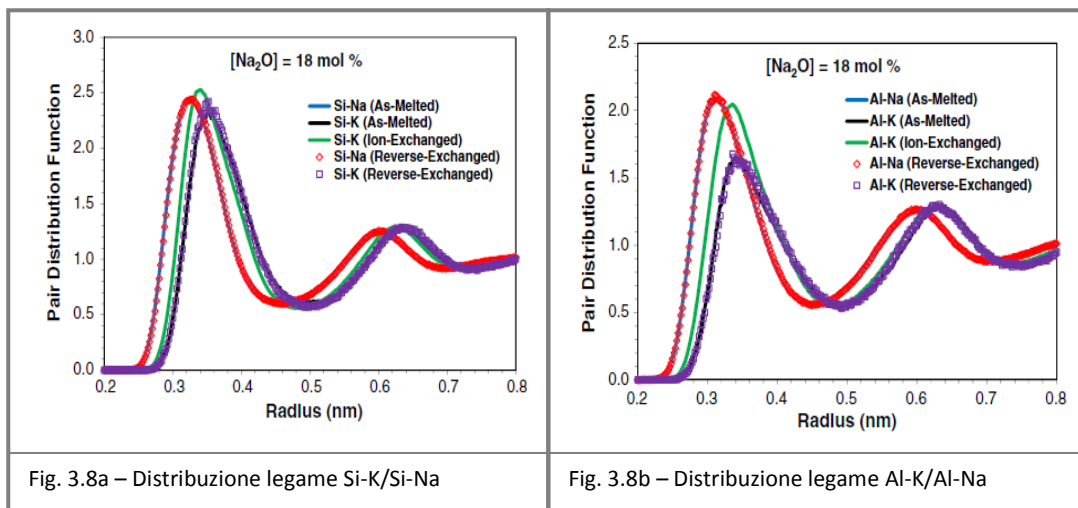
Questo porta a definire l’andamento reale del coefficiente LNDC che si vede in [Fig. 3.7b] dove si può notare come il coefficiente vari fra valori del 23-55% del valore teorico.

Dall’analisi della [Fig. 3.7a] si può anche rilevare come il tra il processo di scambio ionico inverso ed il vetro originale il volume molare non cambi, questo dimostra la deformazione elastica indotta dal processo di scambio ionico.

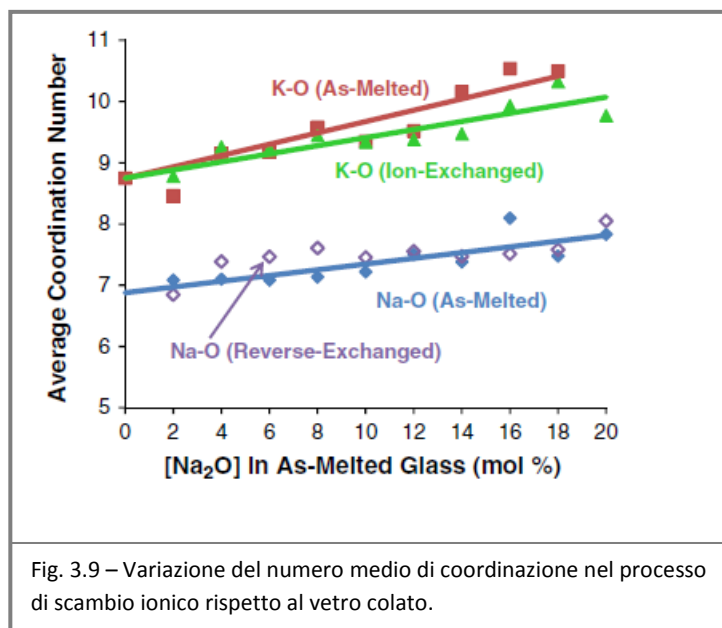


La completa elasticità del processo indica la possibilità di recuperare la deformazione indotta dallo scambio ionico ottenendo la struttura iniziale del vetro trattato con un processo di scambio ionico inverso.

Questo risultato viene rafforzato dall’analisi della funzione di distribuzione degli ioni Si-K/Si-Na in un vetro 18mol% Na₂O [Fig. 3.8a].



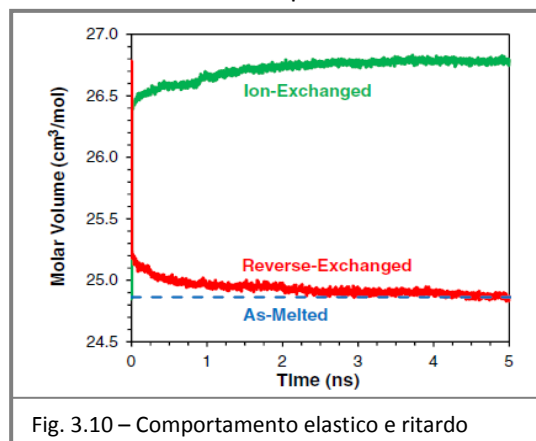
Come si vede il legame Si-Na del vetro originale e del vetro ottenuto per scambio ionico inverso risulta lo stesso (completa elasticità del processo); le stesse considerazioni si ottengono analizzando il legame Si-K. La distanza del legame Si-K ottenuto mediante scambio ionico invece non risulta alla distanza pari a quello del vetro Si-K ottenuto dalla fusione ma ad un livello intermedio che quindi conferma l'ipotesi che il potassio non si trovi posizionato nella sua condizione ottimale, ma in uno stato intermedio. Tale fenomeno lo si osserva anche dall'analisi della distribuzione media del numero di coordinazione del legame K-O nel vetro trattato mediante scambio ionico, il quale raggiunge valori intermedi fra la media del numero di coordinazione K-O del vetro colato e del valore medio del numero di coordinazione Na-O del vetro ottenuto dalla fusione. Allo stesso modo un processo di scambio ionico inverso ristabilisce il numero di coordinazione iniziale annullando l'effetto del processo di tempra [Fig.3.9].



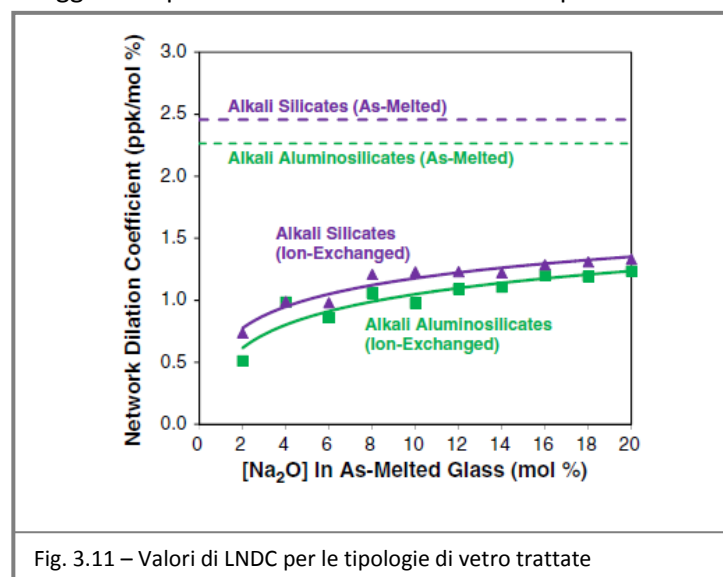
Il numero di ossigeni non pontanti invece risulta indipendente dalla concentrazione iniziale di ioni alcalini e non comporta variazioni meccaniche sostanziali al seguito del trattamento di scambio ionico nella struttura vetrosa.

Tali considerazioni portano a confermare il comportamento totalmente elastico della “network dilation anomaly”; ciò nonostante il fenomeno di deformazione plastica resta di interesse per il processo di scambio ionico, essendo legato al rilassamento delle tensioni in caso di trattamenti prolungati nel tempo.

Il comportamento elastico viene rilevato confrontando la variazione del volume molare durante lo scambio ionico (Na^+ sostituito da K^+) ed il processo inverso [Fig. 3.10]: dalla figura si nota come in entrambi i processi ci sia una elasticità praticamente istantanea fino all’85% della variazione del volume molare finale sia in uno che nell’altro processo di scambio. Il restante 15% di variazione viene realizzato tramite un tempo di ritardo elastico.



I risultati ottenuti per il vetro allumino-silicato sono comparati ai risultati ottenuti in un vetro tetra silicato, dalla [Fig. 3.11] si nota come LNDC di un vetro tetra silicato sia maggiore rispetto ad un vetro alluminosilicato, indice che in un vetro tetra silicato la tensione di compressione risultante è di valore maggiore rispetto al vetro allumino-silicato a parità di scambio ionico.



3.2.1.2. Propagazione della cricca in un vetro temprato

In un vetro l'influenza dei difetti superficiali gioca un ruolo di fondamentale importanza nel comportamento a rottura del componente. Nell'articolo "Prediction of crack propagation and fracture in residually stressed glass as a function of the stress profile and flaw size distribution" pubblicato nel "Journal of the European Ceramic Society" nel 2006, viene valutata l'influenza dei difetti superficiali in un vetro a seguito di diversi trattamenti di scambio ionico. Nell'articolo si parla di un esperimento nel quale la condizione superficiale di un vetro non trattato (scambio ionico) viene lavorata, creando una differente finitura superficiale. In questi campioni viene ricavata la tensione media di rottura [Tab. 3.4]:

Vetri non trattati					
Finitura superficiale	Levigatura	Tensione media di rottura	dev. Standard	Dimensione della cricca (semicircolare)	Dimensione della cricca (in profondità)
		[MPa]	[MPa]	[μm]	[μm]
Ruvido	12,5-17 μm SiC	98,4	7,5	24,3-46,5	9,9-18,9
Media	1,5-5 μm SiC	113,7	11,7	17,9-38,8	7,3-15,8
Liscia	0,3 μm Al_2O_3	119,5	6,8	17,4-25,7	7,1-10,4

Tab. 3.4– Influenza della condizione superficiale sulla tensione media di rottura del vetro non trattato

Dalla tabella si nota la chiara influenza della tensione di rottura media dalla finitura superficiale e quindi dalla distribuzione delle cricche. Tale influenza viene amplificata a seguito di un trattamento a scambio ionico [Fig. 3.12], mentre risulta praticamente nulla se al primo scambio ionico (450°C-48h) viene eseguito un ulteriore trattamento (400°C – 30 minuti) in un bagno composto in rapporto molare da (1.68 KNO_3 :1 NaNO_3).

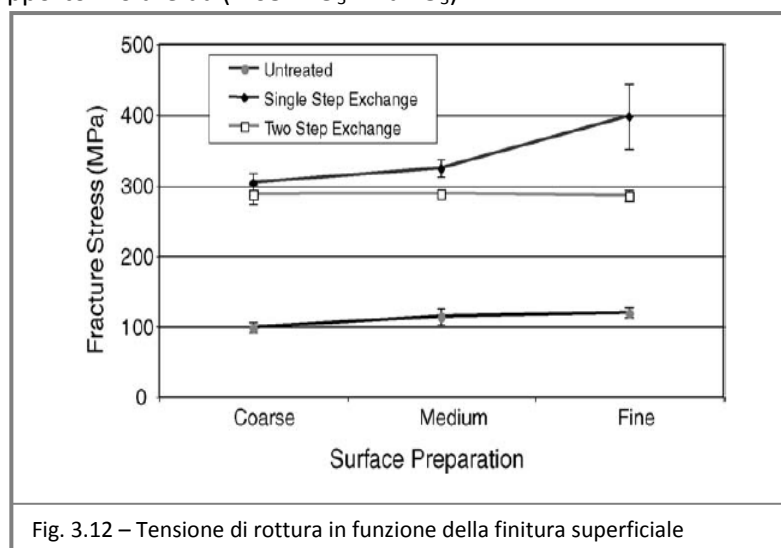
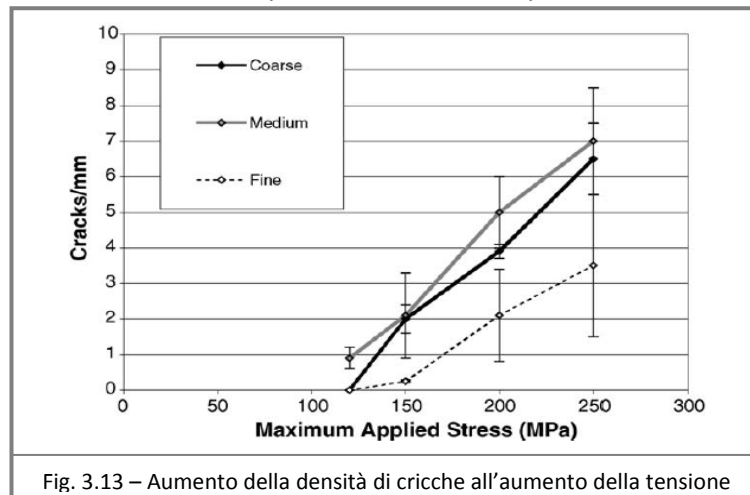


Fig. 3.12 – Tensione di rottura in funzione della finitura superficiale

L'insensibilità del vetro trattato per due volte a scambio ionico dalla finitura iniziale è caratteristica propria del vetro definito ESP.

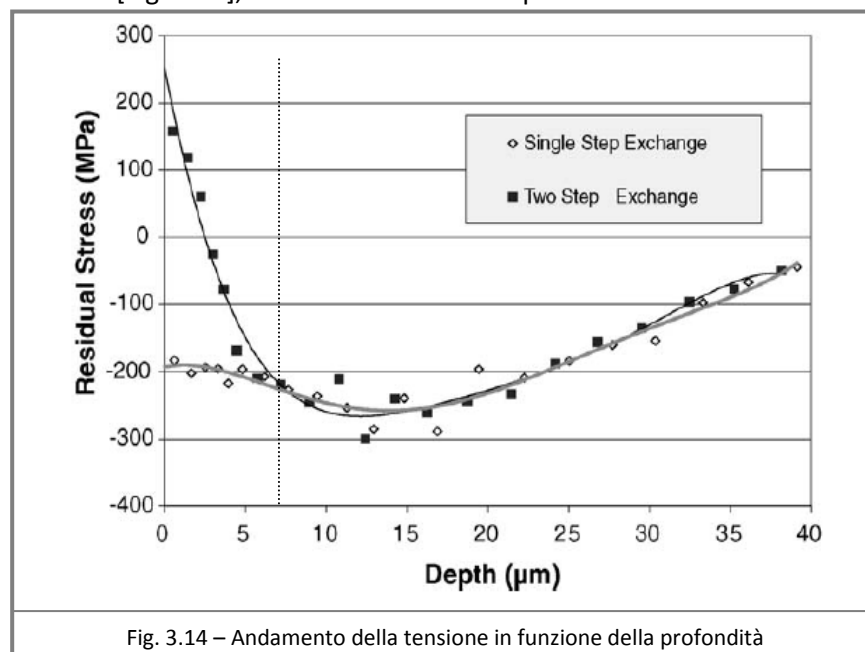
In seguito alla prova di flessione a quattro punti, nel vetro trattato con un doppio processo di scambio ionico, si presentano cricche superficiali che nel vetro ottenuto mediante singolo scambio ionico non appaiono.

Inoltre il numero di cricche aumenta all'incremento del carico applicato [Fig. 3.13], in modo diverso a seconda della differente finitura superficiale del vetro di partenza.



Dal grafico si nota che l'aumento della tensione aumenta la densità di cricche, in particolare con l'aumento della tensione si rivede chiaramente l'influenza della condizione superficiale del vetro di partenza. Questo comporta la probabilità che le cricche si trovino al di sotto dello strato superficiale del vetro e che con l'aumento della tensione la propagazione delle cricche avvenga verso la superficie.

Osservando il profilo di compressione lungo la profondità della superficie trattata sotto sforzo si ricava l'andamento [Fig. 3.14], che è la causa del comportamento anomalo dei vetri ESP alla frattura.

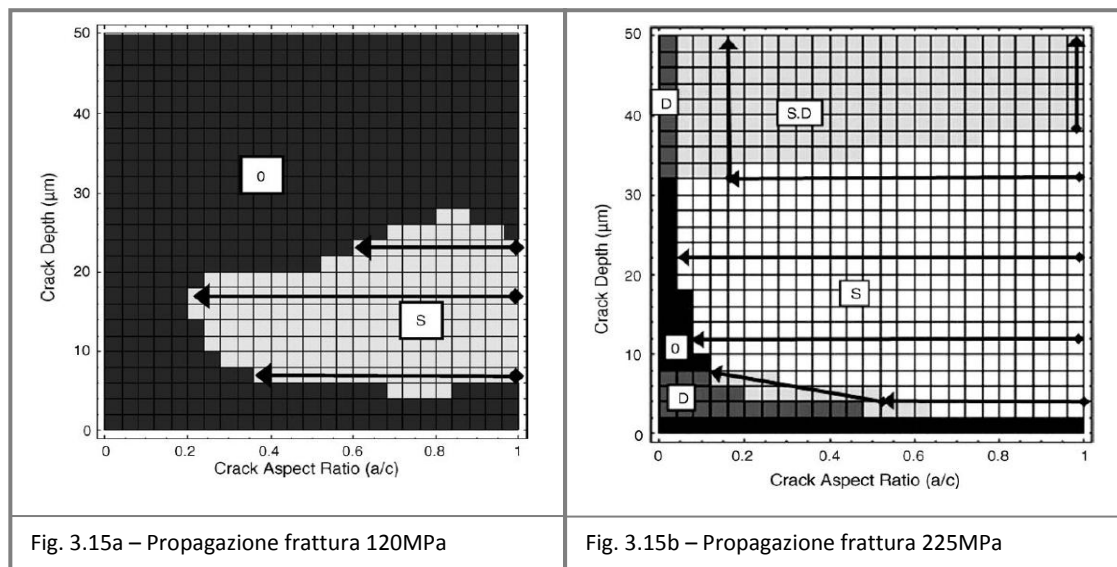


Dalla figura si vede come nel secondo scambio ionico gli ioni di potassio vengono sostituiti nuovamente dagli ioni di sodio per una profondità di circa 7μm, ossia nella regione dove si verifica il rilassamento termico. Questo strato infinitesimo superficiale di tensione risultante comporta sotto sforzo di tensione la presenza nei due strati adiacenti di tensione-compressione, che causano la stabilizzazione della crescita dei difetti superficiali.

Tramite l'utilizzo dell'equazione dello stress intensity factor [y =profondità; a =profondità della cricca; α =aspect ratio (a/c)]:

$$K = \int_0^a \sigma(y) m(y, a, \alpha)$$

si ricavano [Fig. 3.15a-3.15b], dove si vede il controllo della propagazione della cricca in base alla tensione applicata, all'aspetto della cricca e alla profondità della stessa:



Dalla figura di sinistra si osserva che in presenza di una tensione di 120 MPa la crescita della cricca avviene secondo la frecce (in funzione del rapporto di aspetto della cricca: a/c), arrivando alla condizione di stabilità al contatto con la zona di equilibrio (0); allo stesso modo si diagramma la propagazione della cricca teorica nel caso di una tensione applicata di 225 MPa: si deve notare in questo caso come una cricca superficiale di profondità superiore ai 35μm porti alla frattura del pezzo. Combinando questi risultati per ogni livello di tensione applicata si ottiene la [Fig. 3.16]:

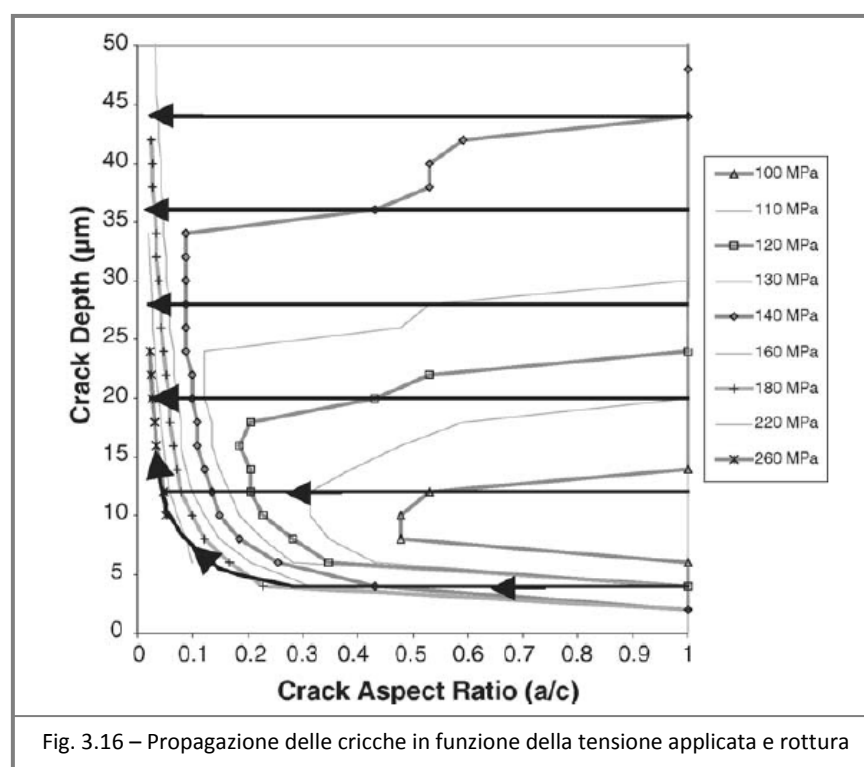


Fig. 3.16 – Propagazione delle cricche in funzione della tensione applicata e rottura

Dalla figura si nota come la tensione di rottura finale per cricche di profondità compresa fra i 2-22 μm risulti la stessa: questo indica l'indipendenza della resistenza del vetro dalla dimensione del difetto, tipico comportamento del vetro ESP. D'altra parte però si nota come per difetti di profondità maggiori ai 22 μm la tensione di rottura a seguito della propagazione incontrollata dei difetti risulti via via inferiore.

La prima frattura avviene quindi a sforzo costante contemporaneamente ad una propagazione della cricca stabile. Il secondo processo di frattura avviene invece inizialmente con crescita stabile a carico costante, per poi diminuire progressivamente durante il fenomeno di crescita instabile della cricca.

Tramite un calcolo analitico si ricava per i vetri ESP una tensione alla quale compaiono le cricche e tale tensione viene paragonata a quella misurata sperimentalmente [Tab. 3.5]:

Vetri ESP				
<i>Finitura superficiale</i>	<i>Tensione teorica</i>	<i>Tensione sperimentale</i>	<i>Errore di misura</i>	<i>Errore</i>
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]
Ruvido	120	139,9	3,4	14
Media	120	127,5	1,8	6
Liscia	120	147,1	4,6	18

Tab. 3.5– Tensione di comparsa delle cricche superficiali teoriche e reali

Dalla tabella si vede come il valore teorico sottostimi il valore reale misurato e questo deriva probabilmente dal numero finito di cricche presenti nei campioni.

Nella [Tab. 3.6] viene invece confrontato il comportamento teorico/reale nel caso di differenti tipologie di cricche per un vetro trattato a singolo e doppio scambio ionico:

Surface finish and process	Experimental fracture strength ^a (MPa)	Predicted fracture strength, semi-circular flaws ^a (MPa)	Percent error (%)	Predicted fracture strength, through-thickness flaws ^a (MPa)	Percent error (%)
Single-step exchange					
Coarse	303.4 ± 14.1	286.7 ± 33.3	-5.5	330.7 ± 3.2	+9.0
Medium	324.4 ± 12.3	315.8 ± 28.1	-2.7	334.4 ± 3.7	+3.1
Fine	397.3 ± 45.6	328.1 ± 5.5	-17.4	335.2 ± 3.9	-15.6
Two-step exchange					
Coarse	287.6 ± 13.9	237.9 ± 23.7	-17.3	280 ± 0.0	-2.6
Medium	288.3 ± 5.1	266.3 ± 23.7	-7.6	280 ± 0.0	-2.9
Fine	285.4 ± 8.1	275.6 ± 6.8	-3.4	280 ± 0.0	-1.9

^a ± values represent one standard deviation above and below the mean value.

Tab. 3.5– Tensioni di rottura rilevate e teoriche per diversi trattamenti e diverse condizioni superficiali iniziali

Si nota come nel caso di cricche superficiali il valore teorico resti lo stesso per i vetri trattati a doppio scambio ionico, a seguito del comportamento di crescita stabile delle cricche superficiali. Questo fenomeno porta ad errori tra valori teorici e reale di un 3%, molto inferiore che nei vetri a singolo scambio ionico. È evidente però che il valore della tensione di rottura resta più elevato a seguito del singolo trattamento.

3.2.2. Variazione delle proprietà del vetro a seguito del trattamento

3.2.2.1. Durezza

Lo scambio ionico può esser utilizzato con l'obiettivo di aumentare la durezza superficiale del vetro: questo lo si ottiene tramite uno scambio ionico ad alta temperatura (600°C – 1h) in un bagno salino di litio, che riduce il numero di difetti superficiali nel vetro (ad eccezione dei difetti aventi dimensioni maggiori ai 5µm). In [Fig. 3.17] si vede l'effetto del trattamento di finitura superficiale, realizzato mediante lo scambio ionico nei confronti del vetro di partenza lucidato tramite azione meccanica.

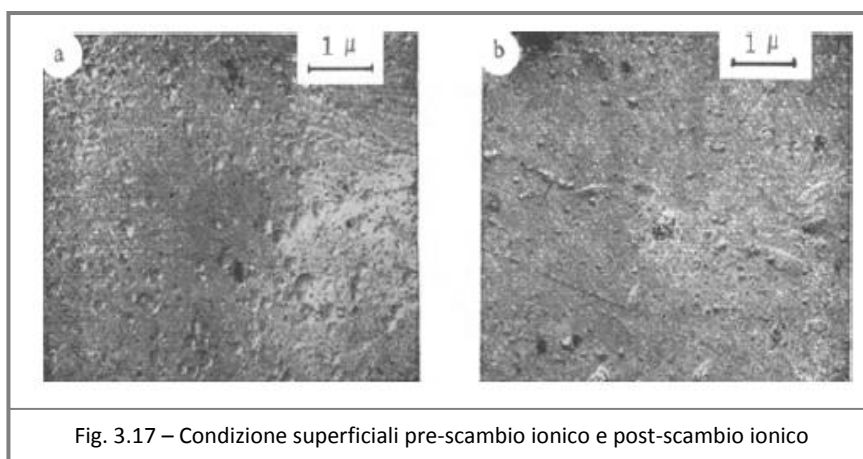


Fig. 3.17 – Condizione superficiali pre-scambio ionico e post-scambio ionico

La lucidatura avviene mediante un preriscaldamento del vetro, una immersione per un ora nel bagno salino ed un successivo raffreddamento controllato.

Questo comporta un aumento della microdurezza superficiale, dal valore iniziale di 487 Kg/mm² ai 568 Kg/mm² alla fine del trattamento, che se viene a sua volta seguito da una ricottura dai 480°C aumenta ulteriormente fino ai 602Kg/mm².

L'aumento delle proprietà però dipende dalle temperature del processo: temperature troppo elevate o tempi di processo troppo lunghi comportano infatti una diminuzione della durezza e della resistenza del vetro.

3.2.2.2. Influenza sulla resistenza - modulo di Weibull

Attraverso delle analisi statistiche si verifica che il vetro non varia in modo significativo il proprio modulo di Weibull se trattato a un singolo processo di scambio ionico.

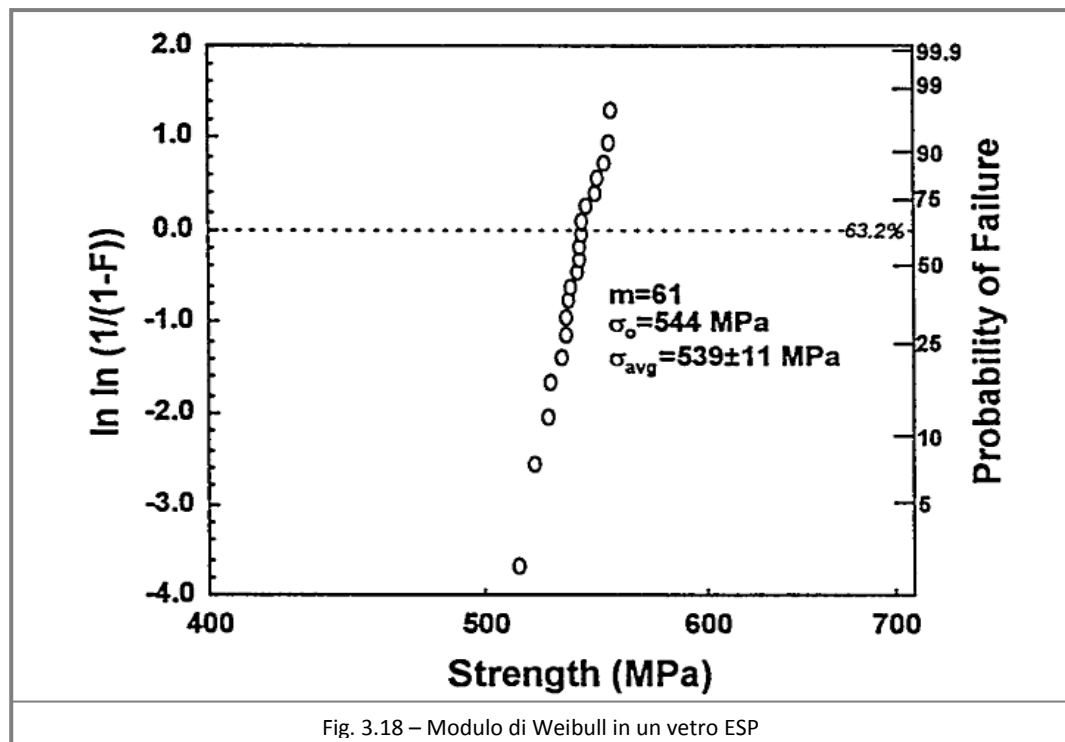
Tramite un doppio scambio ionico (ESP glass) è invece possibile modificare in modo sostanziale il modulo di Weibull, che da valori tipici di 10 raggiunge valori di 60-70.

Ricordando la formulazione della probabilità di sopravvivenza:

$$P_s = e \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

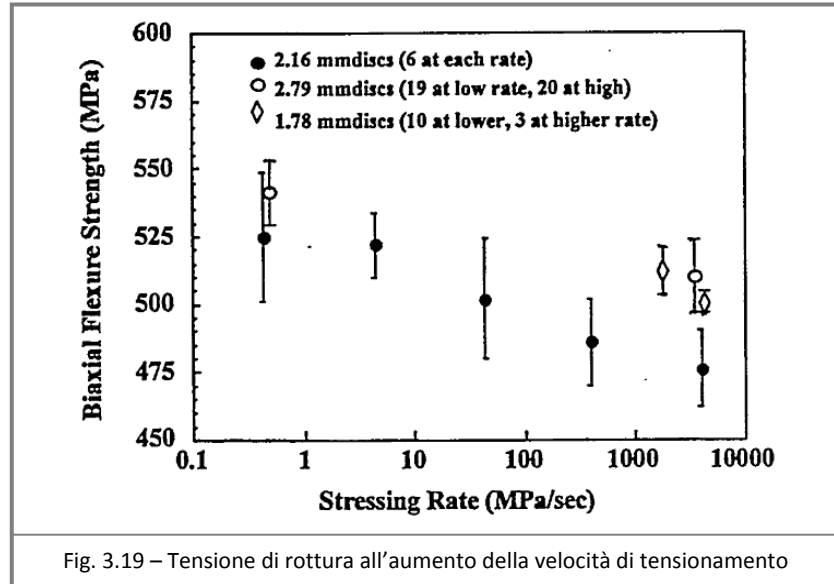
risulta ovvio che un valore più grande conferisce al vetro maggiore probabilità di sopravvivenza e quindi un utilizzo dello stesso in ambiti dove prima non era mai stato utilizzato per la scarsa affidabilità.

Eseguendo un'analisi su dei provini infatti si è ottenuto il seguente risultato [Fig. 3.18], nel quale si vede come il modulo di Weibull raggiunge valori di 61 con una tensione caratteristica di 544MPa.



Tali risultati sono stati ottenuti su dei dischi di vetro dello spessore di 2.79mm applicando un tensionamento crescente (0.4MPa/sec).

Inoltre rilevando le tensioni di rottura sulla stessa tipologia di campione e aumentando la velocità di tensionamento si ricava un andamento decrescente del valore di rottura del componente [Fig.3.19]:



A seguito della diminuzione dello spessore la tensione di rottura dovrebbe risultare minore e questo si verifica a causa dell'equilibrio delle forze. Dalla figura si vede chiaramente come questo fenomeno viene rispettato per gli spessori sopra i 2mm, mentre per lo spessore più piccolo si verifica una controtendenza, legata probabilmente ad una deformazione eccessiva del pezzo o alle diverse condizioni alle quali è avvenuto il processo di scambio ionico.

3.2.2.3. Coefficiente di dilatazione termica

Come visto in precedenza il coefficiente di dilatazione termica gioca un ruolo di fondamentale importanza nel trattamento a scambio ionico ad alta temperatura, nel quale gli ioni che vanno a sostituire quelli presenti nella matrice vetrosa non hanno dimensione più grande da indurre tensioni di compressione. Questa tempra si realizza dunque proprio grazie all'abbassamento del coefficiente di dilatazione termica della superficie rispetto al cuore del pezzo. Gli ioni impiegati per realizzare questo effetto sono il Li^+ oppure H^+ .

3.2.2.4. Proprietà ottiche

Le proprietà del vetro trattato cambiano a causa dello scambio ionico, in quanto varia la composizione chimica a livello superficiale, oltre che la tensione di compressione indotta dall'introduzione degli atomi di dimensioni maggiori nella matrice vetrosa.

Huggins formulò un modello empirico per calcolare la variazione sull'indice di rifrazione legato allo scambio di uno ione con l'altro. Questo modello enfatizza il ruolo dell'ossigeno nel vetro e la distanza fra cationi ed ossigeni in relazione alla dimensione del catione stesso.

Da ciò si ricava infine la proporzionalità diretta fra la frazione di ioni scambiati e la variazione dell'indice di rifrazione:

$$\Delta n \cong \frac{\chi}{V'} \left(\Delta R' - \frac{R' \Delta V'}{V'} \right)$$

In particolare in uno scambio fra gli ioni di Na^+ con degli ioni Li^+ si nota che $\Delta R'$ (rifrazione molare) risulta negativo, in quanto gli atomi di litio hanno una polarizzazione più bassa rispetto al sodio; allo stesso modo però $\Delta V'$ (variazione volumetrica) è negativo in quanto gli atomi di litio sono più piccoli degli ioni di sodio: questo comporta un aumento nel risultato finale dell'indice di rifrazione del vetro stesso.

Inoltre, nel caso di introduzione di ioni di dimensioni maggiori (es. K^+) ad una temperatura ben sotto a quella di rammollimento induce a livello superficiale una variazione volumetrica (responsabile della compressione superficiale). Questa variazione comporta un cambiamento dell'indice di rifrazione indipendente dalla polarizzazione vista in precedenza, analiticamente:

$$\Delta n_{sTE} = \Delta n + C_1 \sigma_y + C_2 (\sigma_x + \sigma_z)$$

$$\Delta n_{sTM} = \Delta n + C_1 \sigma_x + C_2 (\sigma_y + \sigma_z)$$

I coefficienti C, sono coefficienti elasto-ottici propri del vetro.

Ion	Ionic radius [Å]	Electronic polarizability α [Å ³] [104] ([105])	Salt	Melting (decomp.) point [°C]	Refractive index change Δn	Birefringence $\delta n \times 10^4$	Propagation loss [dB/cm]	Comments
Li^+	0.65	0.03 (0.029)	LiNO_3	264 (600)	0.012	2	>1	Tensile stresses and surface crystallization
Na^+	0.95	0.41 (0.24)	NaNO_3	307 (380)	-0.02 - 0.002	-	-	-
K^+	1.33	1.33 (0.9)	KNO_3	334 (400)	0.009	2-20	<0.2	Compressive stresses
Rb^+	1.49	1.98 (1.4)	RbNO_3	310 (-)	0.015 - 0.02	2-10	>1	Expensive

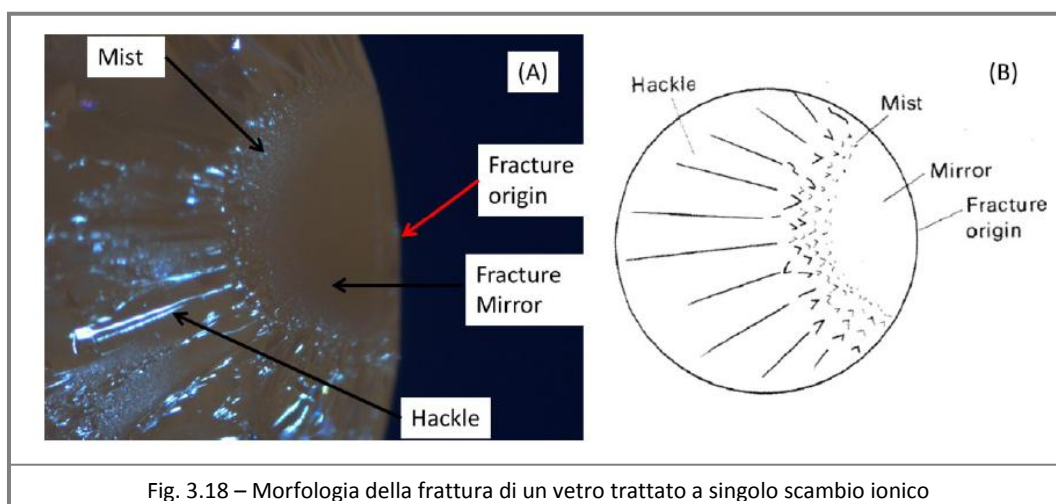
Tab. 3.6– Valori di interesse per le tipologie fondamentali di ioni utilizzati per lo scambio ionico

Dalla [Tab. 3.6] si vede come l'indice di rifrazione resti comunque praticamente invariato a seguito di un trattamento di scambio ionico.

3.2.2.5. Frattografia

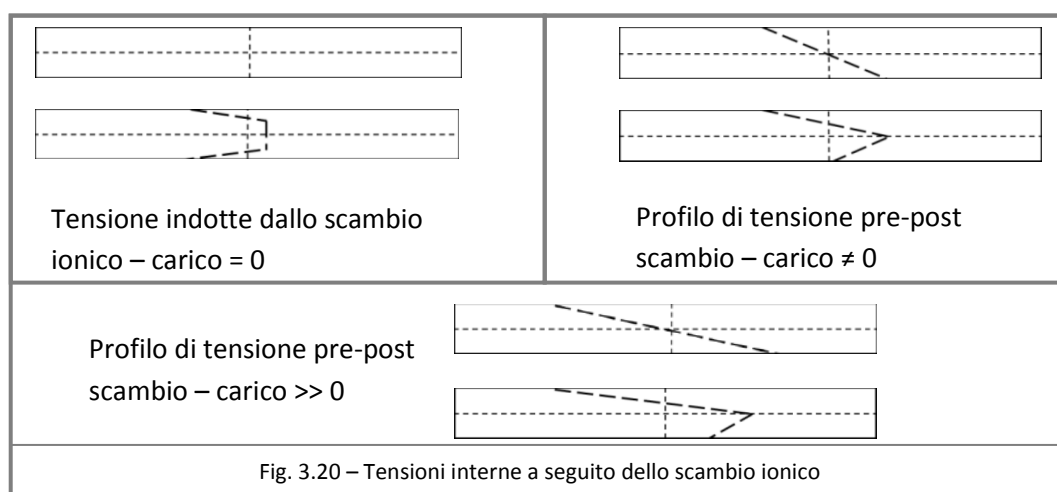
La frattografia permette di relazionare la morfologia della superficie a rottura con il carico applicato. Ora vedremo come questo vari a seguito di un trattamento a scambio ionico singolo ed un trattamento a scambio ionico doppio (ESP).

In un vetro a singolo scambio ionico la frattura presenta a livello microscopico quattro regioni [Fig. 3.20], le quali distinguono ogni fase della propagazione della cricca:

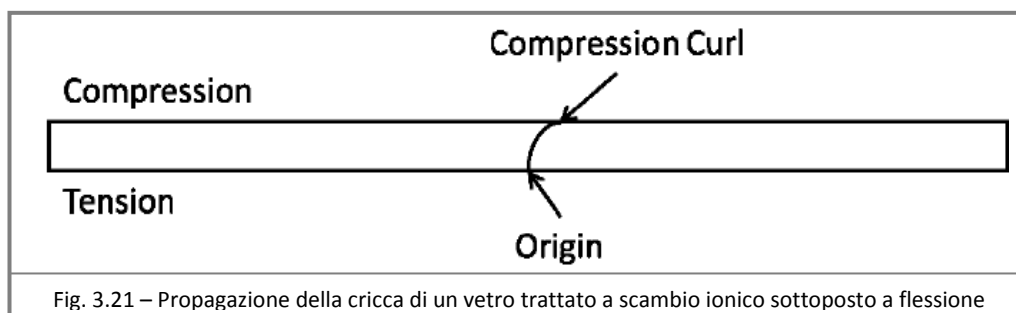


In tale figura si distingue la zona dove la frattura ha origine, la zona definita specchio di frattura all'apparenza liscia (mirror), la zona adiacente leggermente più ruvida (mist) ed infine un'altra zona molto più ruvida (hackle). Tali zone sono riconducibili alla velocità di frattura: in particolare alla zona "mirror" corrisponde una lenta propagazione della frattura, seguita poi da una brusca accelerazione che porta alla formazione delle zone vicine.

Nel caso di rottura a flessione questo comportamento è dovuto al profilo tensionale risultante dal trattamento di scambio ionico [Fig. 3.21].



Come si vede la zona sottoposta a trazione nel caso di una flessione (carico sulla parte superiore) deve annullare la tensione di compressione indotta dal trattamento di scambio ionico prima di giungere alla tensione di rottura. Questo implica al momento della creazione della cricca superficiale la propagazione della stessa in una zona in cui la tensione di trazione diminuisce progressivamente ed aumenta la compressione. Si vede come la frattura si allinea alla sollecitazione di compressione, risultando nella superficie superiore parallela alla stessa [3.21].



La frattografia su di un vetro ESP viene invece trattata nell’articolo “In situ observation of crack propagation in ESP glass”, pubblicato nel 2007 in “Engineering Fracture Mechanics”, dove viene comparata la morfologia delle cricche durante la loro propagazione in vetri aventi subito diversi trattamenti di scambio [Tab. 3.7 -3.8].

caratteristiche dei campioni									
	Composizione (mol. %)							T _g	Tratt.
Campione	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Altri	°C	
S	71,0	4,0	1,0	0,0	10,0	13,0	1,0	557	1
P	67,0	9,0	5,0	4,0	0,0	14,0	1,0	585	2
C	62,0	3,0	16,0	4,0	0,0	13,0	2,0	630	3

Tab. 3.7– Composizione dei vetri sottoposti al trattamento

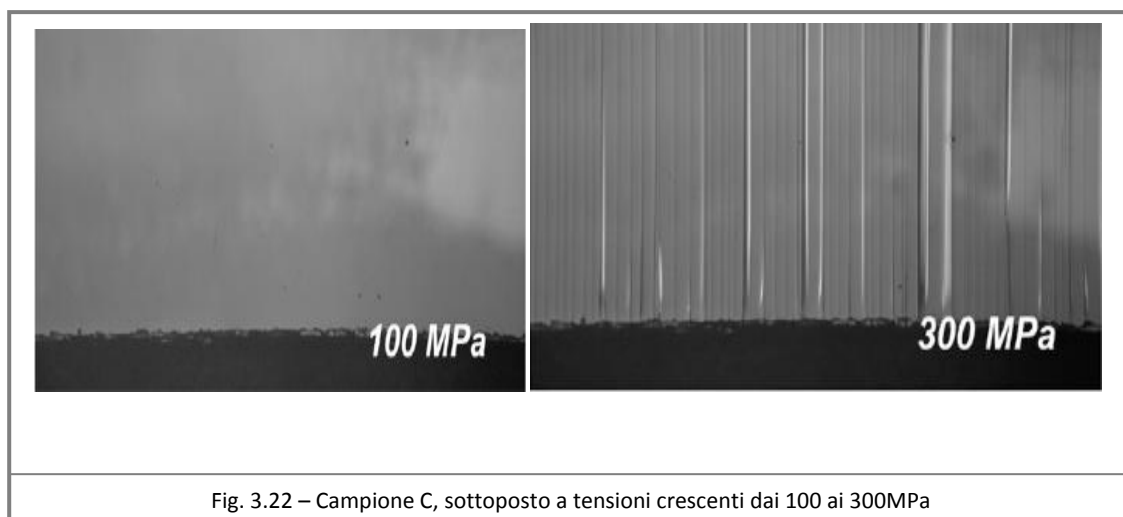
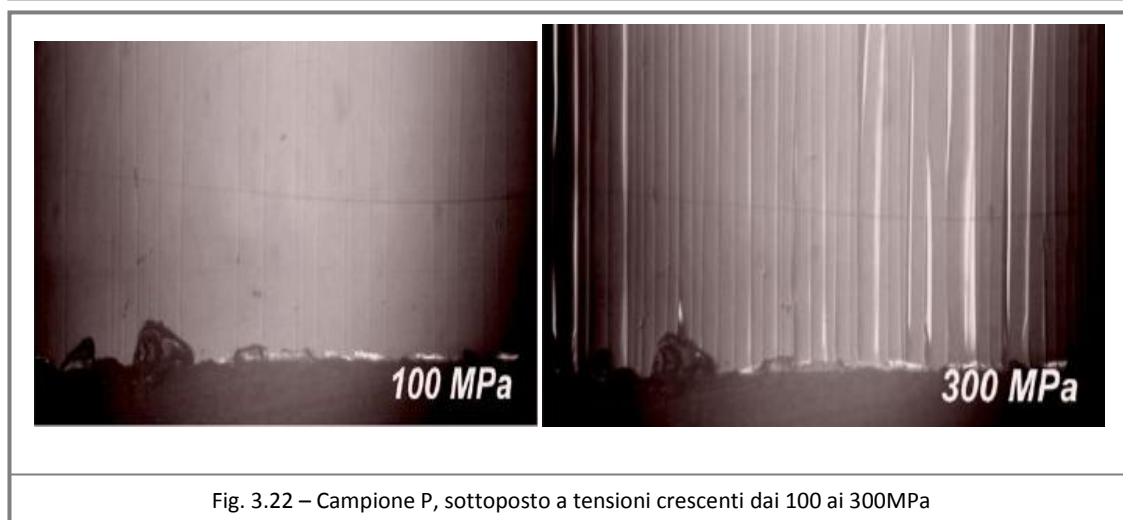
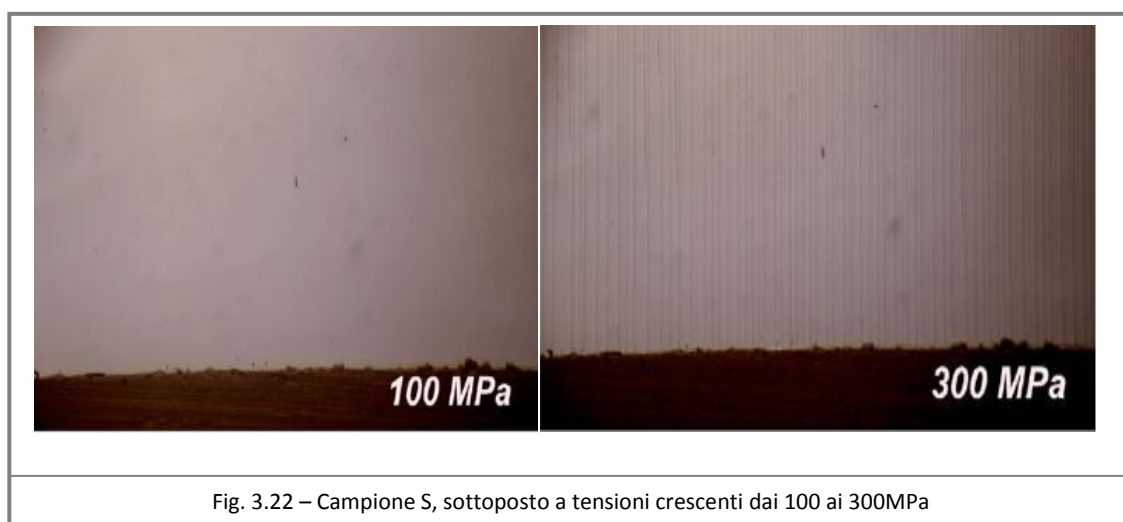
Tratt.	KNO ₃		70% KNO ₃ - 30% NaNO ₃	
	Temp.	tempo	Temp.	tempo
	°C	h	°C	min
1	450	48	400	30
2	450	24	400	30
3	500	24	400	30

Tab. 3.8– Trattamenti di scambio ionico eseguiti

Sotto carichi crescenti si vede l’innesco di cricche superficiali, perpendicolari alla direzione di tensione applicata, su superfici apparentemente prive di difetti macroscopici.

Inoltre le cricche non appaiono sempre allo stesso carico applicato e questo deriva dalla dipendenza dall’ambiente nella quale viene svolta la prova: un aumento di umidità, ad esempio, fa diminuire il carico di rottura.

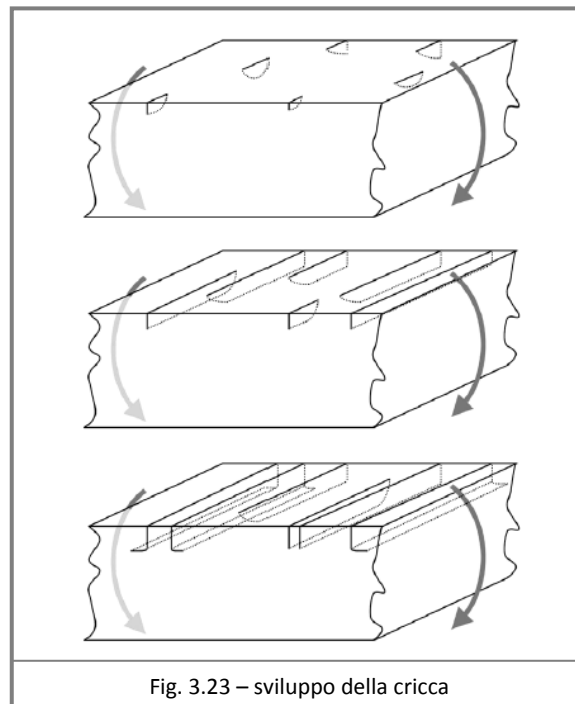
In generale, all’aumento del carico applicato aumentano il numero di cricche superficiali; inoltre compaiono sulla superficie delle bande riflettenti, che indicano il cambio della morfologia della cricca (cambiano le proprietà all’attraversamento del fascio luminoso), come si vede in [Fig. 3.22]



In particolare nei vetri P la comparsa delle bande “brillanti” avviene ai 180-190MPa, mentre nei campioni di tipo C ai 270-280MPa. Tale comportamento è legato all’interferenza delle superfici di rottura con il fascio luminoso che attraversa lo strato vetroso. La crescita delle

cricche può portare all'interferenza fra le stesse con conseguente stabilizzazione della crescita della cricca, fino ad un aumento ulteriore del carico.

La propagazione della cricca avviene quindi prima mediante uno sviluppo trasversale al carico applicato e solo ad un certo punto cambia direzione, ponendosi parallela alla superficie del campione [Fig. 3.23]: questo causa il disturbo del fascio luminoso creando le bande "luminose".



Quindi la morfologia della frattura originatosi dalle cricche superficiali su di un vetro ESP differisce dalla geometria presentata in precedenza per un vetro non trattato o avente subito un trattamento di singolo scambio ionico.

3.3. Altri parametri di influenza sulla tempra

3.3.1. Composizione del bagno chimico

L'influenza dalla composizione del bagno chimico di KNO_3 viene valutata trattando campioni di vetro [Tab. 3.9] in 3 bagni aventi concentrazioni diverse:

- A: chimicamente puro (>99.9%) KNO_3
- B: puro per uso industriale (>99%) KNO_3
- C: bagno utilizzato per 1000h di trattamenti di tempra chimica

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	CaO	MgO	other
72	1	13	9	4	1

Tab. 3.9– Composizione chimica (%wt) dei campioni di vetro utilizzati

I campioni vengono preriscaldati per 20 minuti, successivamente temprati nei bagni a 450°C per 4 o 24 ore e in seguito raffreddati.

La resistenza dei campioni viene poi misurata tramite una prova di flessione biassiale, ricavando i risultati illustrati in [Tab. 3.10].

Tensioni di rottura ricavate					
Bagno	tempo	tensione media	Dev. Stand	Tens. Max	Tens. Min
	[ore]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
/	/	257	47	140	346
A	4	331	71	158	365
	24	312	62	155	476
B	4	341	103	114	558
	24	304	63	151	437
C	4	441	155	131	505
	24	593	148	185	701

Tab. 3.10– Tensioni di rottura ricavate nei campioni trattati e nel vetro originale

Dalla tabella si nota come a seguito del trattamento a scambio ionico la deviazione standard aumenta, in special modo nel caso di utilizzo di un bagno a bassa concentrazione di KNO_3 (C) rispetto agli altri. Ciononostante la tensione media di rottura aumenta a seguito della diminuzione della concentrazione di KNO_3 ; nel bagno C infatti si ottiene una tensione media di rottura circa doppia della tensione del vetro originale.

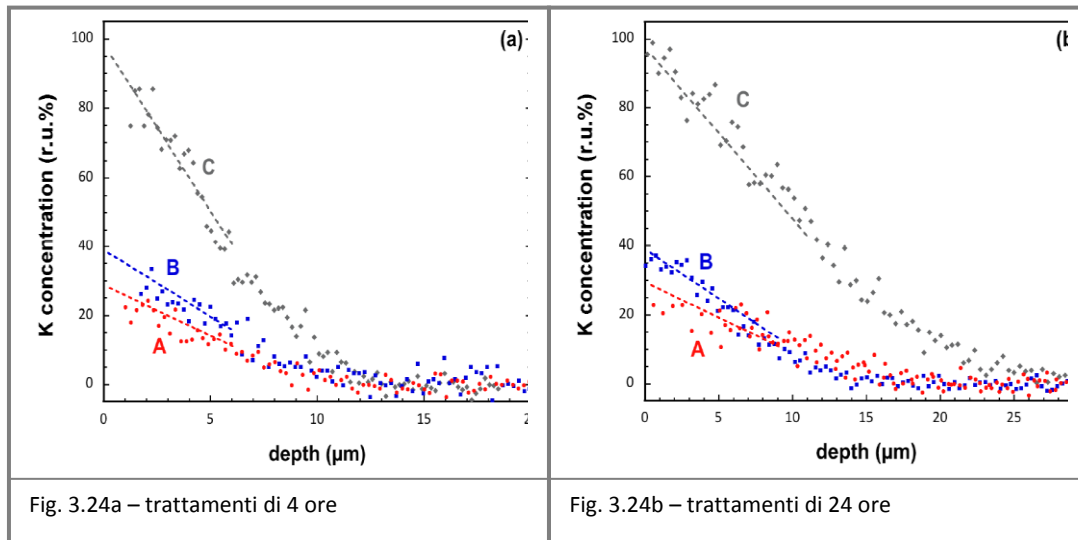
Conseguentemente all'aumento della deviazione standard corrisponde una diminuzione del modulo di Weibull [Tab. 3.11], ottenendo quindi una maggior tensione di rottura ed una minore affidabilità.

Valori di m (Weibull)				
tempo	A	B	C	/
[ore]				
4	5	3,5	3,3	5,8
24	5,3	5	3,9	

Tab. 3.11– Moduli di weibull a seguito del trattamento

Si noti come nei trattamenti brevi (4 ore) il modulo subisca variazioni più sostanziali rispetto ai trattamenti più lunghi.

Eseguendo un'analisi della concentrazione degli ioni K^+ in funzione della profondità dalla superficie si ricavano i seguenti risultati [Fig. 3.24a – 3.24b]:



Come si nota a livello di profondità di tempra, la concentrazione non influisce in modo sostanziale per quel che riguarda i trattamenti eseguiti nei bagni A-B. Ciò che invece si vede è la più alta concentrazione degli ioni di potassio nel caso di tempra in un bagno a bassa concentrazione.

Questo effetto implica una maggiore inter-diffusione (K^+-Na^+) nel bagno C, legato alla presenza degli ioni di sodio nel bagno [Tab. 3.12], i quali favoriscono l'interdiffusione rendendo più efficace lo scambio.

	A	B	C
Na	40±5	1100±50	5200±50
Ca	<1	<1	15±5
Cr			30±5
Zn	<1	<1	2±1

Tab. 3.12– Ioni metallici all'interno dei tre bagni in ppm

Dai dati sopra riportati si verifica dunque come un bagno a bassa concentrazione di KNO_3 ed in particolare avente ioni Na^+ all'interno, renda il processo di scambio ionico più efficiente, realizzando una maggiore compressione a livello superficiale ed una profondità di tempra più elevata nel caso di un trattamento di 24 ore. Da notare però il minor valore del modulo di Weibull che implica minor affidabilità.

3.3.2.Limite alla compressione per vetri sottili

A seguito di uno scambio ionico la resistenza del vetro aumenta come visto in precedenza.

Per spessori relativamente piccoli si deve però tenere in considerazione che la compressione indotta nello strato superficiale deve esser bilanciata dalla tensione dello strato interno per l'equilibrio globale delle forze. Questa tensione può raggiungere quindi livelli critici, che portano nel peggior dei casi alla frattura. Un recente studio eseguito su dei campioni di vetro dello spessore di 0.7mm [Tab. 3.13-3.14] ha descritto il limite entro i quali la tempra chimica non causa la rottura del vetro.

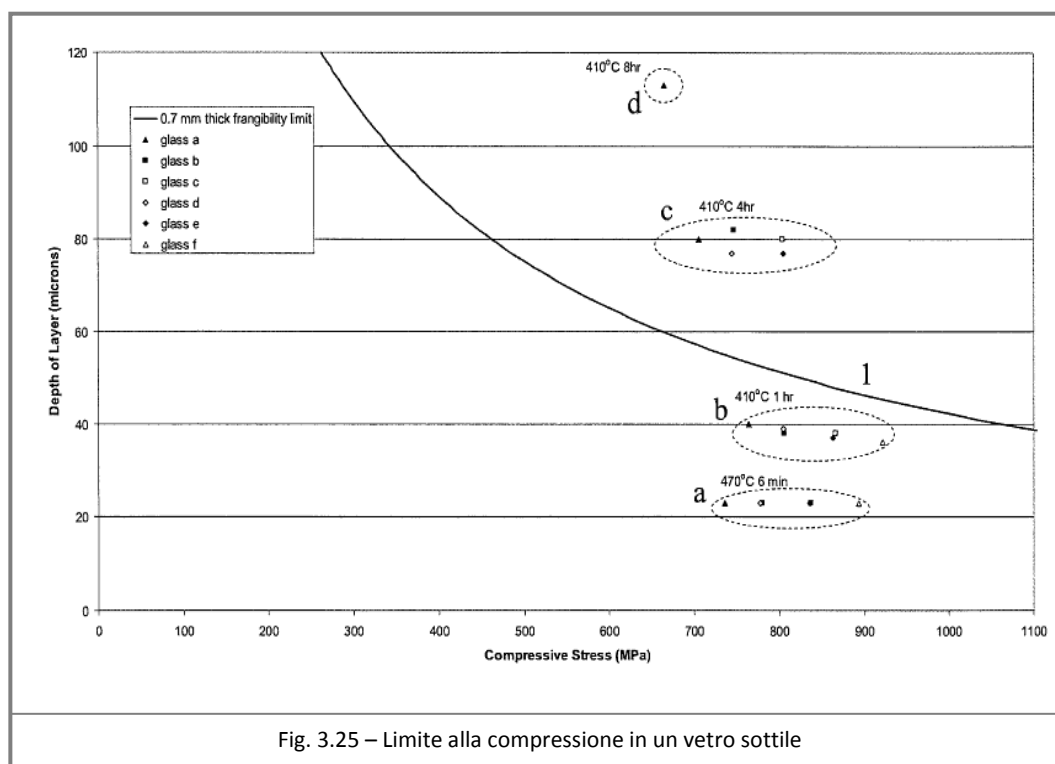
caratteristiche dei campioni								
	Composizione (mol. %)							Densità
Categoria di vetro	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	ZnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	[g/cm ³]
a	61,0	0,0	15,5	0,0	0,0	16,5	7,0	2,388
b	59,0	0,0	16,5	0,0	0,0	17,5	7,0	2,401
c	57,0	0,0	17,5	0,0	0,0	18,5	7,0	2,412
d	62,0	0,0	15,5	0,0	0,0	16,5	6,0	2,393
e	60,0	0,0	16,5	0,0	0,0	17,5	6,0	2,406
f	58,0	0,0	17,5	0,0	0,0	18,5	6,0	2,416

Tab. 3.13 – Composizione dei campioni di vetri utilizzati per la prova

Parametri del trattamento di scambio ionico								
Glass' Category	410°C -8h		410°C -4h		410°C -1h		470°C -6 minuti	
	Compression	depth	Compression	depth	Compression	depth	Compression	depth
	[MPa]	[μm]	[MPa]	[μm]	[MPa]	[μm]	[MPa]	[μm]
a	665	113	706	80	764	40	736	23
b			747	82	806	38	780	23
c			804	80	866	38	837	23
d			745	77	805	39	778	23
e			805	77	863	37	836	23
f					922	36	894	23

Tab. 3.14 – Parametri indotti dal processo di tempra

Dai seguenti risultati si vede come lo scambio ionico si verifica in tempi piuttosto brevi: infatti un trattamento a 410°C di 4 ore corrisponde una tensione troppo elevata, con conseguente superamento del limite di frattura come si nota anche dalla [Fig. 3.25].



I trattamenti dei vetri sottili devono dunque avvenire in tempi brevi per rimanere al di sotto del limite di frattura del vetro.

3.3.3. Confronto con tempra termica

Il confronto fra la tempra termica e chimica viene realizzata su dei campioni di vetro SLS dalla composizione riportata in [Tab. 3.15]:

	Composizione (wt. %)						Densità	E	T _g
Tipologia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	g/cm ³	Gpa	°C
SLS	72,0	1,1	8,6	5,5	0,2	12,6	2,5	73	550

Tab. 3.15 – Composizione dei campioni di vetro

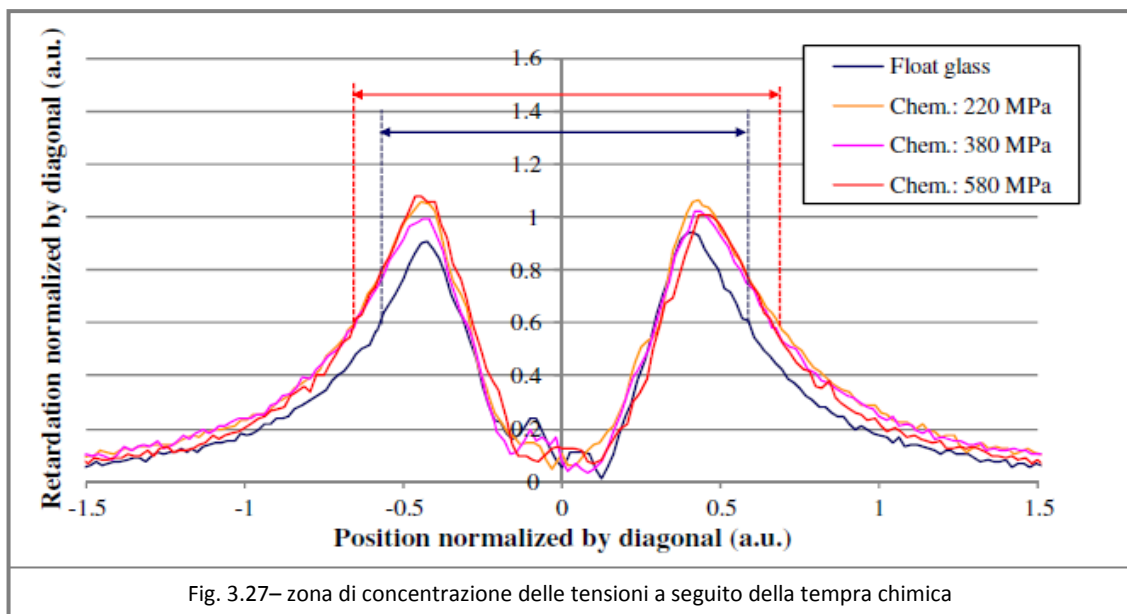
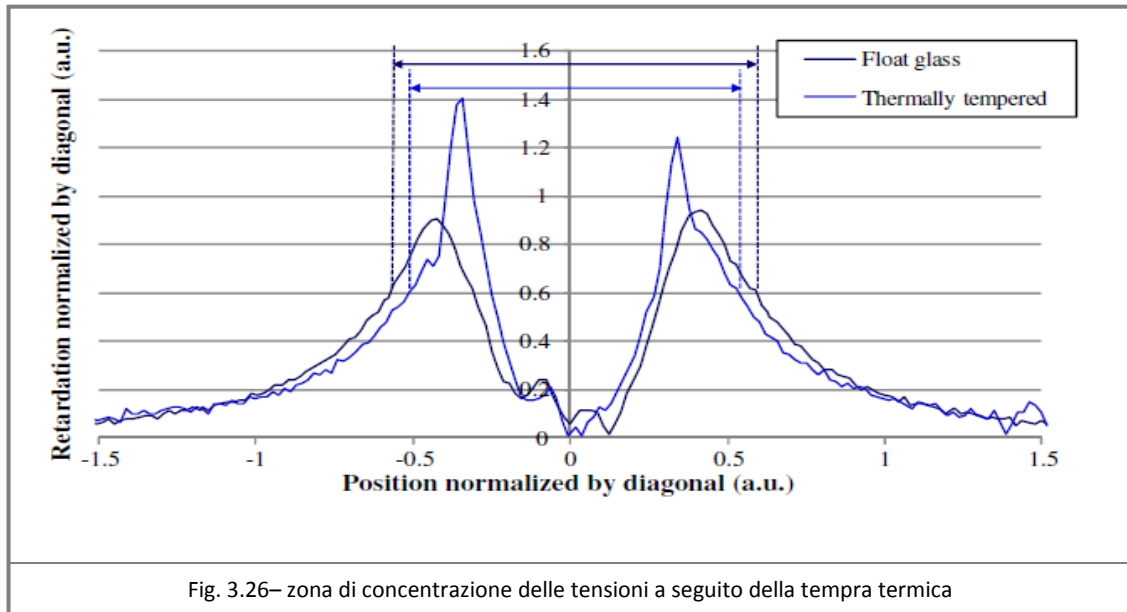
Tali campioni vengono trattati in quattro diverse modalità, per valutare l'effetto della tempra termica e chimica. In particolare quest'ultima viene realizzata ottenendo 3 stati di compressione superficiali diversi [Tab. 3.15]:

Tempra	Temp.	Tempo	Compressione	Profondità
Tipologia	°C	ore	MPa	μm
termica			120	500
Chimica A	425	20	220	15
Chimica B	425	20	380	16
Chimica C	425	20	580	20

Tab. 3.15 – Composizione dei campioni di vetro

Sui campioni trattati viene fatta una prova Vickers, allo scopo di individuare il carico di comparsa della cricca in relazione allo stato superficiale ottenuto. Per misurare la concentrazione delle tensioni, dovuta alla penetrazione del penetratore, i campioni vengono fatti attraversare da un fascio luminoso (546 nm), tramite il quale viene ricavato il ritardo del fascio e quindi la distribuzione delle tensioni residue a livello superficiale.

Si ricavano normalizzando secondo la dimensione dell'impronta [Fig. 3.26 -3.27] i seguenti risultati:



Da questi grafici si nota come nel caso di una tempra termica il campo di concentrazione delle tensioni si restringe rispetto al vetro pre-trattato, mentre nel caso di una tempra chimica si allarga conseguentemente alla struttura amorfa compressa creata dallo scambio ionico.

Si ricava inoltre che in un vetro temprato chimicamente il carico di comparsa della cricca superficiale risulta minore (con compressioni limitate) rispetto al carico necessario al vetro che non ha subito il trattamento [Fig 3.28], nonostante la durezza superficiale risulti maggiore [Tab. 3.16].

Tempra	Compressione	Profondità	Durezza Vickers
Tipologia	MPa	μm	Gpa
/	/	/	5,50
termica	120	500	5,17
Chimica A	220	15	5,94
Chimica B	380	16	6,17
Chimica C	580	20	6,25

Tab. 3.16 – Durezze Vickers a confronto

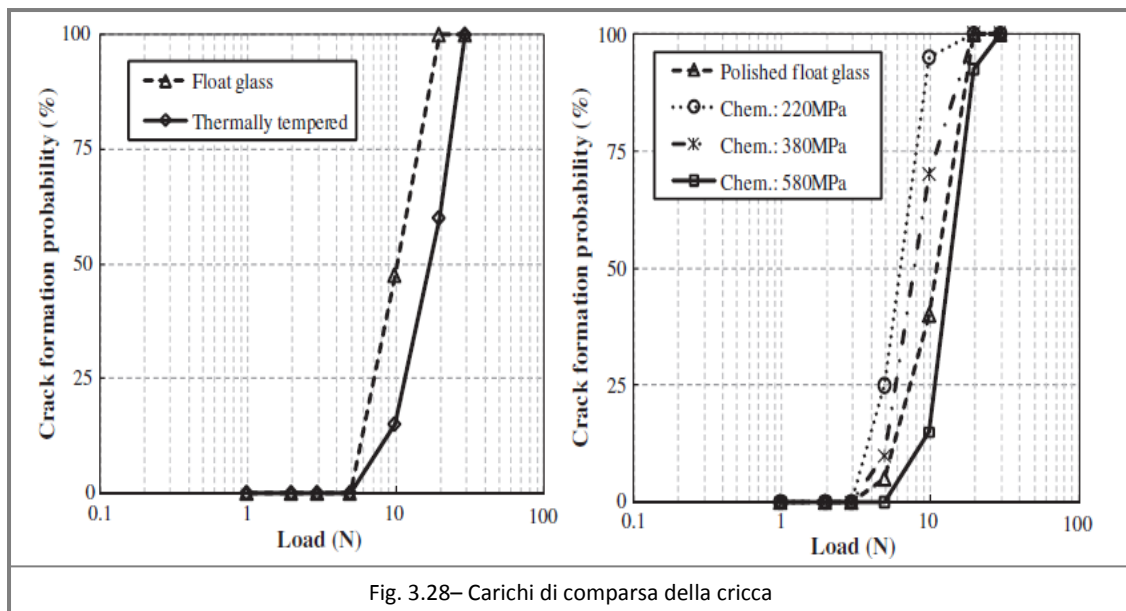


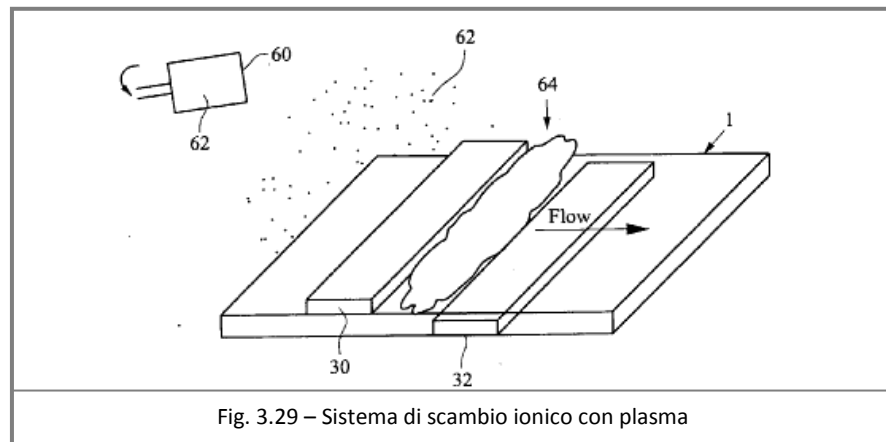
Fig. 3.28– Carichi di comparsa della cricca

Questo implica che a seguito di una tempra chimica il vetro risulta più fragile e presenta una maggiore zona di tensioni residue che sono soggette al ritorno elastico. Nel caso di una tempra termica invece la durezza superficiale diminuisce leggermente, pur restando alto il carico di comparsa della cricca rispetto al vetro originale.

3.3.4.Scambio ionico tramite l'uso del plasma

Il plasma è un gas ionizzato globalmente neutro costituito da un insieme di elettroni e ioni; si tratta del quarto stadio della materia. La presenza di ioni ed elettroni scissi lo rende particolarmente interessante per quanto riguarda il potenziale utilizzo nel campo dello scambio ionico dei vetri. Un recente studio del marzo del 2013 di Veerasamy *et al* ha valutato le possibili opzioni per utilizzare il plasma nel processo di scambio ionico e le caratteristiche principali che lo accompagnano.

In [Fig 3.29] viene illustrato un metodo per l'ottenimento del rafforzamento superficiale del vetro tramite lo scambio ionico indotto dal plasma:



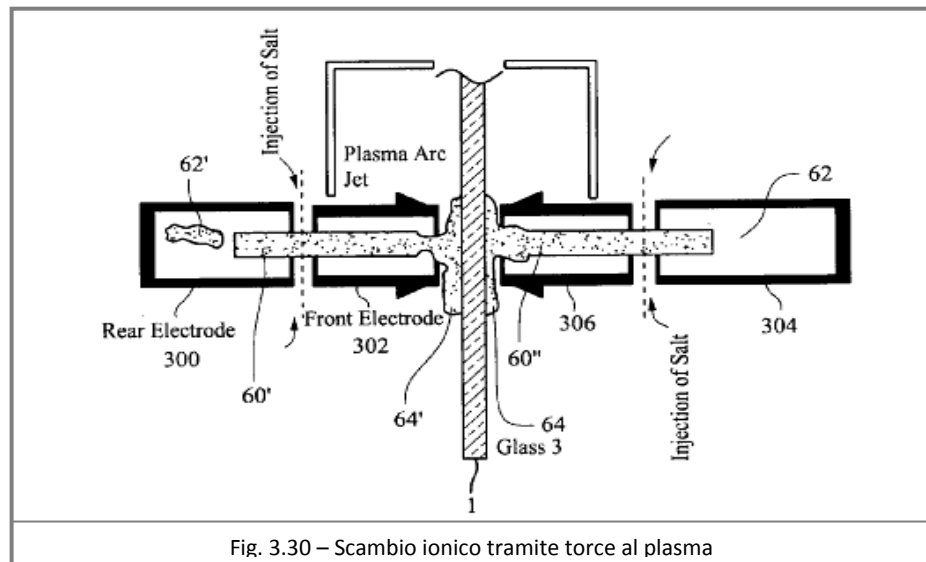
In figura si vedono gli elettrodi (30-32), i quali operano a seconda del trattamento che si vuole compiere. Una sorgente di plasma (60) permette la vaporizzazione dalla miscela (62), la quale deve contenere elementi tali che a seguito della ionizzazione creino ioni liberi (Li^+ , K^+ , ecc).

In alcuni casi gli stessi elettrodi generano un campo elettrico che danno origine al plasma stesso (64) vaporizzando la miscela contenente gli ioni di sostituzione. Il vetro è posizionato fra i due elettrodi e quindi la natura dielettrica del vetro crea degli strati positivi e negativi a seconda della superficie sulla quale si trova. Lo stesso campo elettrico, se sufficientemente alto, forza gli ioni che si trovano nel film disposti sulla superficie e/o quelli contenuti nel plasma ad introdursi nel vetro, sostituendosi agli ioni di sodio indotti ad uscire dalla superficie vetrosa.

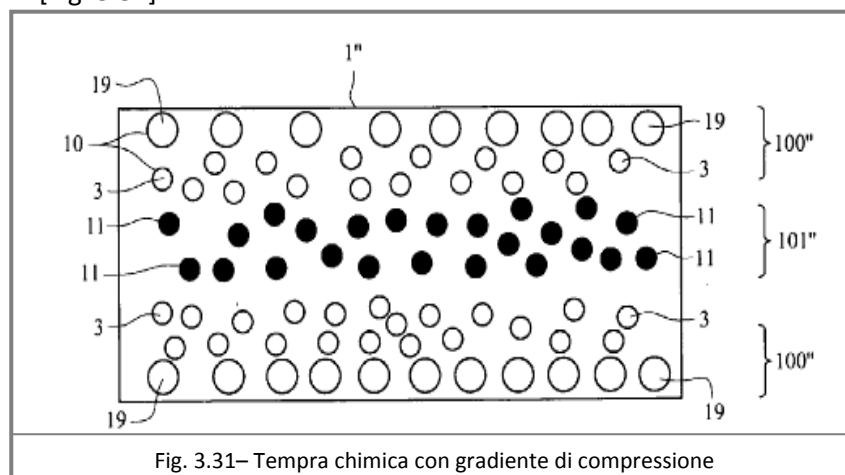
Inoltre, usando una corrente alternata gli elettroni del plasma neutralizzano gli ioni in movimento nella superficie vetrosa, evitando che gli stessi si riducano o che formino dei nano cristalli.

In alcuni casi, lo scambio viene eseguito in due passi: nel primo passaggio (vetro si comporta da isolante) vengono depositati gli ioni positivi più lenti, mentre in un secondo passaggio avviene la deposizione degli elettroni. Così gli ioni di scambio cadono sulla superficie dalla quale, a seguito del campo elettrico, si introducono nel substrato vetroso rapidamente.

Tramite questa tipologia di scambio si possono raggiungere diverse profondità di tempra fino ai 900 μm ; in particolare la profondità dipende dalla tensione applicata agli elettrodi e dalla intensità degli impulsi applicati. La compressione superficiale risultante può giungere fino agli 800 MPa. Il processo in termini di tempo si svolge in mezz'ora, riducendo i tempi visti in precedenza per lo scambio ionico ad immersione nel bagno salino. Nella [Fig. 3.30] invece viene visto un ulteriore sistema per sfruttare il plasma nel rafforzamento del vetro:



Tale sistema è composto di torce al plasma (60'-60'') che originano il plasma. Inoltre ci sono due elettrodi uno anteriore ed uno posteriore, da una parte o da entrambe le parti del vetro. Si vedono anche i precursori (gas inerti) del plasma (62'-62) ed il risultato della vaporizzazione vera e propria derivato dalla iniezione fra i due elettrodi dei sali contenenti gli ioni di scambio. Successivamente entra in contatto con le superfici del vetro stesso (64-64'). A questo punto gli ioni del plasma finale vengono indotti allo scambio con la superficie vetrosa. In alcuni casi gli ioni vengono accelerati tramite l'ugello della torcia al plasma, applicando un campo elettrico attraverso i due elettrodi. Questo permette agli ioni di penetrare nella superficie per profondità dell'ordine dei 100 μm . Come nel sistema visto sopra la profondità dello scambio è legata all'intensità degli impulsi di tensione negli elettrodi. Tale scambio viene realizzato in tempi fra i 30 secondi ed i 30 minuti. Tramite questo sistema si riesce però a realizzare uno scambio ionico graduale nella profondità. Si può infatti realizzare un primo scambio ionico con una tipologia di ione o una determinata tipologia di torcia (ad una specifica tipologia di gas) e successivamente cambiare uno dei parametri e realizzare il secondo scambio ottenendo un profilo come in [Fig. 3.31].



La figura mostra come gli ioni di sodio (11) siano nello strato più interno (101''). La regione superficiale invece (100'') include gli ioni che hanno eseguito lo scambio ionico, gli ioni (3) che possono essere di diverso tipo (ad esempio K^+), che hanno raggiunto una profondità superficiale più consistente e gli ioni (19) di dimensioni maggiori, che sono penetrati nella superficie durante il secondo trattamento di scambio ionico realizzato cambiando torcia o sale.

Un ulteriore sistema per rafforzare il vetro tramite l'uso del plasma è quello che si vede in [Fig. 3.32]:

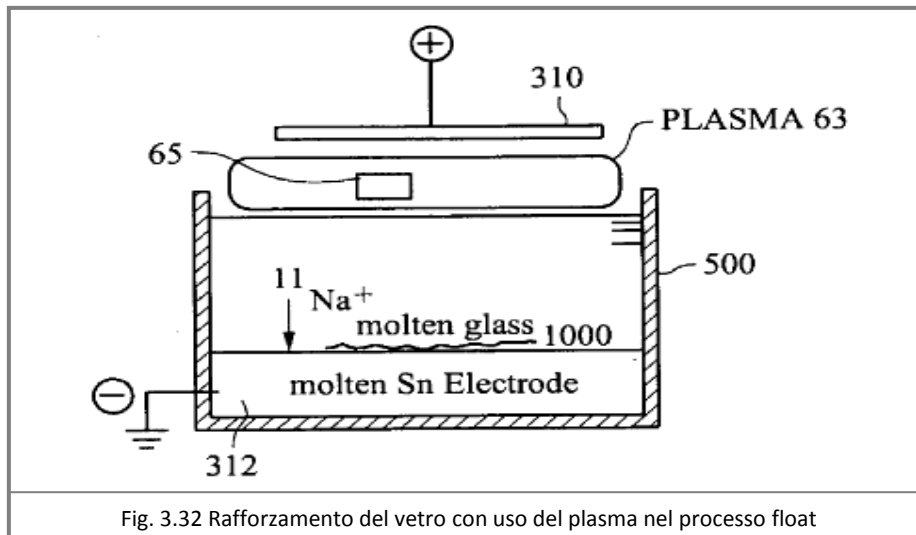


Fig. 3.32 Rafforzamento del vetro con uso del plasma nel processo float

Tramite il seguente schema gli ioni di sodio presenti nel vetro sono indotti ad uscire dallo stesso, andando a far parte del bagno di stagno fuso e creando un vetro a bassa concentrazione di sodio. Le vacanze lasciate dagli ioni di sodio vengono riempite in qualche caso dai gas presenti nell'atmosfera. Nello schema riportato in figura i due elettrodi sono il plasma ed il bagno di stagno sottostante. Questo processo può portare alla diversa concentrazione degli ioni di sodio e quindi ad una diversa distribuzione delle proprietà fra le due superfici (superiore/inferiore) del vetro. Nel caso di un utilizzo di argon o gas inerti puri (65) gli stessi ioni si introducono nella matrice vetrosa, comportando non tanto una compressione ma un vetro con una matrice ad alta concentrazione di silice, con conseguenti tensioni di rottura risultanti molto elevate. Tale trattamento viene eseguito in tempi compresi fra 1 e 1200 secondi.

La presenza invece di (Li^+ , K^+ , ecc.) all'interno del plasma comporta, come visto in precedenza, lo scambio ionico che in questi casi può però giungere alla sostituzione lungo tutto lo spessore comportando un effetto nullo a livello superficiale.

3.4.Processo industriale

3.4.1.Generalità sugli impianti di produzione

I forni per la tempra chimica variano dalle dimensioni più piccole a quelle più grandi. Le dimensioni cambiano a seconda della necessità di produzione e dei prodotti da temprare.

Si va dagli impianti di potenze di pochi Watt (inferiori al kW) fino a raggiungere impianti di potenze nell'ordine dei 150kW.

Vengono impiegati per la realizzazione di lenti per occhiali e per la produzione di vetri sottili, utilizzati negli apparecchi tecnologici quali smartphone, tablet, TV e tanti altri.

Il limite della tempra consiste nel tempo del trattamento, che per un ciclo tipico si aggira sulle 16-17 ore. Questo va ad influire molto sulle dimensioni, che devono esser grandi per far fronte alla scarsa produttività.

I carichi di sale vanno dalle macchine più piccole, in cui la vasca per il sale è di appena 6kg, alle macchine più grandi, nelle quali si arriva ad avere carichi di sale di 13500kg.

In generale, gli impianti per la realizzazione della tempra chimica risultano più grandi rispetto a quelli a tempra termica (dove si raggiungono produttività di 1000 pezzi ora per spessori di 1.5mm) a causa della scarsa produttività.

CONCLUSIONE

Nella tesi vengono riportati i più recenti sviluppi del processo di tempra a scambio ionico. In particolare si illustrano le limitazioni legate al trattamento su vetri sottili, nei quali lo strato di compressione può portare se eseguito in determinate condizioni alla rottura del pezzo. Questa limitazione risulta di importante interesse per il trattamento di vetri utilizzati negli apparecchi elettronici di ultima generazione, nei quali lo spessore del vetro non supera il mm.

Inoltre, vengono illustrate le nuove tecnologie di produzione, ad esempio con l'uso del plasma, che permette uno scambio ionico in tempi più brevi ed un risultato più mirato. Questa tecnologia può essere un passo avanti nella realizzazione della tempra chimica, infatti consentirebbe di creare strati superficiali con profili di compressione "ingegnerizzati" a seconda della necessità.

Per quel che riguarda il classico processo di scambio ionico invece si valuta l'influenza della composizione del bagno salino ed in particolare dalla concentrazione del sale e degli ioni metallici.

Per la progettazione, di rilevante interesse è la miglior affidabilità legata al trattamento a doppio scambio ionico che permette di ottenere una stabilizzazione nello sviluppo della cricca. Questo trattamento rende il vetro insensibile ai difetti superficiali di partenza e quindi di individuare con maggior precisione la tensione di rottura del componente vetroso. Questo viene quantificato in un innalzamento del modulo di Weibull da valori tipici di 5-10 a valori di 60-70. Il vetro trattato a doppio scambio ionico viene chiamato ESP (Engineered stress profile) e permette un utilizzo del vetro in campi nei quali non poteva esser utilizzato precedentemente a causa della scarsa affidabilità. Tramite un'analisi della morfologia dello sviluppo della cricca dei vetri ESP è possibile individuare lo stato di accrescimento della cricca e quindi di tensionamento del vetro. Questo, porta nel caso di utilizzo del vetro ESP ad un segnale di avviso di imminente rottura del vetro che quindi evita la rottura del pezzo ed una sostituzione prima del cedimento.

La tecnologia dello scambio ionico rappresenta quindi una realtà sempre più concretizzata nel trattamento di rafforzamento del vetro, a causa delle notevoli capacità di controllo nella profondità di tempra e nella entità di compressione rispetto alla classica tempra termica. Rispetto ad una tempra termica quella chimica permette di ottenere profondità di tempra più limitate e maggiori livelli di compressione con conseguente aumento della durezza superficiale. Inoltre, l'effetto sulle proprietà ottiche del vetro risultano molto inferiori rispetto ai disturbi creati a seguito della tempra termica.

Queste considerazioni spiegano il sempre più frequente utilizzo del processo di scambio ionico per il rafforzamento dei vetri. La tempra chimica rappresenta e rappresenterà un passo di fondamentale importanza per l'industria del vetro dovuta anche alla sempre più grande richiesta di vetri con caratteristiche avanzate.

BIBLIOGRAFIA

1. Adama Tandia, K. Deenamma Vargheese, John C. Mauro, 2012, "Elasticity of ion stuffing in chemically strengthened glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, pp1569-1574
2. Akio Koike, Shusaku Akiba, Takahiro Sakagami, Kazutaka Hayashi, Setsuro Ito, 2012, "Difference of cracking behavior due to Vickers indentation between physically and chemically tempered glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, pp3438-3444
3. Ayben Kilislioglu, Vincenzo M. Sglavo et al, 2012, *Ion Exchange technologies, cap.12*: "Influence of KNO_3 bath composition on ion exchange process of commercial Soda Lime Silicate float glass", INTECH
4. Bedon Chiara, 2011, *Problemi di stabilità negli elementi in vetro strutturale e studio innovativo di facciate in vetro acciaio sottoposte a carico da esplosione*. Dottorato di ricerca in ingegneria civile ed ambientale, Università degli studi di Trieste.
5. Jan Marc Lehky, 2006, *Optical waveguides with copper film ion-exchange in glass*. Dottorato di ricerca, Swiss Federal Institute of technology Zurich.
6. Joachim Bretschneider, Hubert Drexler, 2001, "Soda Lime Silicate glass Composition" United States Patent US6,218,323 B1.
7. Junwu Shen and David J. Green, 2003, "Variable Temperature Ion-Exchanged Engineered Stress Profile (ESP) Glasses" *Journal Am. Ceramic Society* 86, pp 1979-1981
8. Karlsson Stefan, 2012, *Modification of float glass surfaces by ion Exchange*. Dottorato di ricerca in Ingegneria, Linnaeus University.
9. Matthew B. Abrams, David J. Green, 2005, "Prediction of crack propagation and fracture in residually stressed glass as a function of the stress profile and flaw size distribution", *Journal of the European Ceramic Society* 26, pp 2677-2684
10. Matthew B. Abrams, 2004, *Crack propagation and fracture in engineered stress profile glass*, tesi in materials science and Engineering, The Pennsylvania State University
11. Renè Gy, 2007, "Ion Exchange for glass strengthening", *Materials Science and Engineering B* 149, pp 159-165
12. Schittich, Staib, Balkow, Sobek, 1999, *Grande Atlante di architettura*, Vol. *Atlante del vetro*: UTET.
13. Sglavo, Prezzi, Green, 2007, "In situ observation of crack propagation in ESP (engineered stress profile) glass", *Engineering Fracture Mechanics* 74, pp 1383-1398
14. Timothy Micheal, 2013, "Ion exchangeable glass with high crack initiation threshold", *World Intellectual Property*.

15. Veerasamy et al. 2013, "Method of strengthening glass by plasma induced ion exchanges, and articles made according the same", *United States Patent application publication US 2013/0059160 A1*

Siti internet:

<http://www.antonio.licciulli.unisalento.it> Aprile 2013

<http://casaeditriceonline.it> Marzo 2013

<http://www.edscuola.it> Aprile 2013

<http://www.instoria.it> Marzo 2013

<http://www.tserve.it> Marzo 2013

<http://it.wikipedia.org> 2013

<http://www.treccani.it> Aprile 2013

<http://www.valocchi.eu> Aprile 2013

<http://www.studioformeroma.it> Aprile 2013

<http://www.glassway.org> 2013

<http://www.pilkington.com> Aprile 2013

<http://www.cristalvetrigisonna.com> Aprile 2013

<http://materioteca.iuav.it> Giugno 2013

<http://www.sglavo.it/> 2013

<http://www.marinig.com> Giugno 2013

<http://it.saint-gobain-glass.com> Giugno 2013

www.suedtirol-fenster.com Giugno 2013

<http://www.robgrasso.it> Giugno 2013

<http://spazioinwind.libero.it> Giugno 2013

<http://www.dmfci.unict.it/> Giugno 2013

<http://www.agc-glass.eu> Giugno 2013

<http://www.cornicipinelli.it> Giugno 2013

<http://www.cisp.it> Luglio 2013

<http://www.galileimilano.it> Luglio 2013

<http://www.corninggorillaglass.com/> Aprile 2013

<http://www.lemaparma.it/> Luglio 2013

RINGRAZIAMENTI

I miei ringraziamenti sono rivolti in primis al Prof. Enrico Bernardo per la disponibilità e il supporto durante la stesura della tesi.

Inoltre un grazie speciale ai miei genitori, Graziano e Antonella, che mi hanno sempre spronato a far meglio, a non mollare mai e di credere in fondo nei proprio obiettivi. E grazie anche a mio fratello Alessandro, che mi è sempre stato vicino.

Grazie anche al sostegno dei miei cari nonni Fortunato, Maria e Bruno, sono sicuro che staranno festeggiando lassù. Ed un grazie a mia nonna Luciana, che fortunatamente può festeggiare con noi.

Un altro grazie a Michela, che ha sopportato i miei raptus nervosi quando qualche esame non andava come volevo e a tutte le persone che hanno creduto in me!

Ora aspettate la magistrale!

