



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI  
MATERIALI

TESI DI LAUREA

“Rilassamento Degli Stress Torsionali Nell’Intervallo Di Transizione Di  
Vetri Borosilicati”

Relatore: Prof Paolo Colombo

Correlatore: Ing. Roberto Dall'Igna

Laureando: Paolo Florian  
Matricola: 1036148

Anno accademico 2013-2014



## INDICE

INTRODUZIONE .....	5
CAPITOLO 1: PROGETTO ASIMOV .....	7
CAPITOLO 2: PROPRIETÀ DEL VETRO .....	11
2.1 PREMESSA: LA TEMPERATURA FITTIZIA .....	11
2.2 LA VISCOSITÀ.....	14
2.3 IMPORTANZA DELLE MISURE DI VISCOSITÀ .....	20
2.4 IL TEMPO DI RILASSAMENTO .....	21
CAPITOLO 3: LAVORO SPERIMENTALE.....	29
3.1 FORMAZIONE DELLE FIBRE .....	29
3.2 METODI DI MISURA .....	33
3.2.1 MISURA DELLA DENSITÀ E COEFFICIENTE DI DILATAZIONE LINEARE .....	33
3.2.2 MISURA DEL CALORE SPECIFICO .....	35
3.3.3 VISCOSITÀ A BASSA TEMPERATURA .....	37
3.3.4 MODULO ELASTICO TORSIONALE.....	39
3.3.5 TEMPI DI RILASSAMENTO .....	41
CAPITOLO 4: Risultati delle misure .....	46
4.1 CALORE SPECIFICO .....	46

4.2 VISCOSITÀ AD ALTA TEMPERATURA .....	49
4.3 MISURA DELL'ANNEALING POINT.....	52
4.4 MISURA DEL SOFTENING POINT .....	54
4.5 MISURE DI VISCOSITÀ A BASSA TEMPERATURA.....	56
4.6 RISULTATI MISURE DI RILASSAMENTO .....	59
CAPITOLO 5: ANALISI DEI RISULTATI DEL RILASSAMENTO .....	66
CONCLUSIONI.....	75
BIBLIOGRAFIA .....	77

## INTRODUZIONE

Grazie al periodo di tirocinio svolto presso la Stazione Sperimentale del Vetro di Murano è stato possibile ricavare questo mio lavoro di tesi.

Scopo della ricerca è quello di fornire dati relativi ai tempi di rilassamento del vetro per sviluppare un modello generale applicabile durante la lavorazione, in particolare per dei vetri borosilicati per cui non esiste letteratura sull'argomento.

Questa tipologia di vetro viene formata in semilavorati "tubo", per garantire l'omogeneità chimica del prodotto e successivamente lavorata a formare prodotti cavi, come ad esempio vetreria per laboratorio o fiale farmaceutiche.

Un modello della formatura del vetro, scopo dal progetto Asimov, richiede dei dati affidabili su molte proprietà e quindi diverse misure che devono essere facilmente interpretabili e ripetibili; tra queste quella da me analizzata è la misura dei tempi di rilassamento attraverso l'applicazione di carichi torsionali e le viscosità del vetro ispirandosi a quanto fatto da C. R. Kurkjian negli anni Sessanta.

Presenterò come nei sei mesi di lavoro è stato necessario misurare varie caratteristiche dei vetri in analisi con diverse metodologie (la maggior parte già consolidate nel laboratorio) e come alla fine si sia giunti a misure efficaci e ad un modello adeguato a descrivere il comportamento al rilassamento, perseguendo l'obbiettivo fin dalla formazione dei campioni.

Per arrivare a risultati accettabili sia stato necessario, per me e per il team "energia e forni" della Stazione Sperimentale del Vetro immaginare, costruire e sperimentare modalità di misura non usuali nè frequenti all'interno del

laboratorio o in letteratura. In futuro sarà comunque necessario migliorare la tecnica di misura sviluppata abbassando gli errori delle misure e avere così maggiore affidabilità dei modelli.

L'impegno richiesto e lo sforzo per la realizzazione sono stati notevoli così come lo è stata l'esperienza acquisita. Spero che questo potrà essere un buon punto di partenza per le successive applicazioni in ambiente di produzione industriale.

*N.B: Si premette che vista, la doppia valenza scientifica e industriale del lavoro, verranno utilizzati in modo alternativo e ugualmente valido termini provenienti dal più stretto linguaggio scientifico e altri più di comune comprensione (vedi Paolo Poises)*

*Inoltre si riportano spesso gli acronimi VFT per Vogel–Fulcher–Tammann e AG per Adam Gibbs*

## CAPITOLO 1: PROGETTO ASIMOV

Tutto il lavoro di tesi fatto, la realizzazione dei campioni, le misure eseguite sui vetri in esame, la conoscenza approfondita che se ne è voluta trarre è stata motivata da un progetto atto ad ottenere un modello il più completo e approfondito possibile del processo di lavorazione a cui vengono sottoposti questi vetri.

Quella che, commercialmente parlando, è una semplice fialetta trasparente da uso farmaceutico, viene realizzata con il taglio e la manipolazione di vetro in forma di tubo.

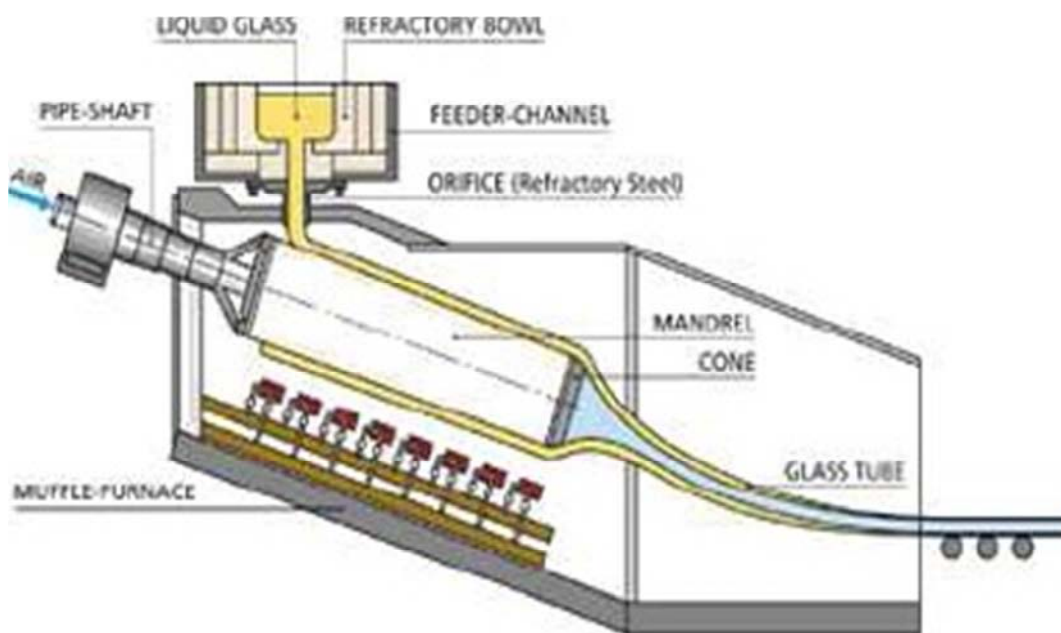


Figura 1: schema del processo "Danner" di produzione del vetro in tubo.

Con tubo si intende il semilavorato lungo e cavo ottenuto generalmente in Europa con un processo Danner in cui, una colata di vetro su mandrino rotante viene spinta attraverso la soffiatura nel terminale e il tiraggio a valle del prodotto tubo, determinandone spessore e diametro.

Questo a sua volta viene impiegato come prodotto finito o per una successiva lavorazione, come nel nostro caso, ottenendo vari prodotti cavi caratterizzati dall'alta qualità e omogeneità dimensionale del semilavorato.



Figura 2: esempi di prodotti da vetro da tubo per uso farmaceutico generalmente in vetro pyrex ambra o trasparente

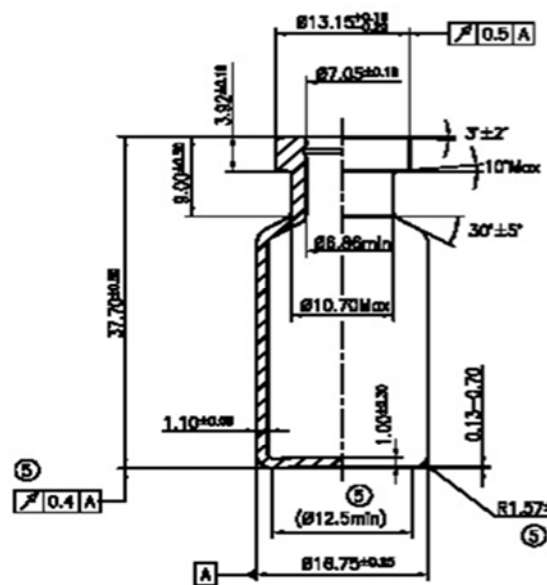


Figura 3: specifiche dimensionali della fialetta Vial da 3 cl studiata come prototipo dal progetto Asimov

In particolare la richiesta del cliente prevede inizialmente la produzione di  
8



fiale “vial” da 3 ml, per realizzare il prototipo dell’analisi; sono stati scelti i tubi più adeguati per dimensioni, caratteristiche fisiche e di durabilità richieste dal settore farmaceutico. Verranno menzionati spesso per nome, entrambi da produzione SCHOTT, e sono realizzati nei vetri Fiolax Clear e Boro 8330

Elemento	FIOLAX CLEAR		BORO 8330	
	Schott	SSV	Schott	SSV
SiO <sub>2</sub>	75,00%	78,62%	81,0%	83,41%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,50%	9,50%	13,0%	11,55%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00%	3,09%	2,0%	1,21%
Na <sub>2</sub> O	7,00%	7,11%	3,5%	3,49%
K <sub>2</sub> O	0,00%	0,00%	0,5%	0,33%
CaO	1,50%	1,68%	0,0%	0,00%

*Tabella 1:composizione chimica dei vetri utilizzati, differenziata tra quella media dichiarata dal produttore (Schott) e quella media misurata nel laboratorio interno (SSV) con fluorescenza e analisi umida per il boro*

Durante la lavorazione il vetro subisce continui riscaldamenti dati dal taglio a fiamma, formatura delle parti e ricottura e raffreddamenti dovuti al contatto continuo con gli utensili e le varie parti di movimentazione.

Queste lavorazioni devono svolgersi all’interno di un intervallo ben ristretto di condizioni per evitare di creare sui prodotti difetti e contaminazioni con i materiali degli utensili non coerenti con la qualità richiesta.

Come è ben noto tutte le proprietà del vetro dipendono in prima battuta dalla sua composizione chimica e nel nostro caso sono tutte fondamentali a

modellizzare correttamente la lavorazione e la potenziale lavorabilità dei vetri per aumentarne la produttività quantitativa e qualitativa.

Il modello completo verrà poi formato in seguito grazie anche alle numerose caratterizzazioni fornite:

- composizione chimica
- proprietà ottiche (rifrazione e assorbimento)
- emissività
- densità (del solido e del liquido)
- calore specifico
- conducibilità termica
- viscosità (ad alta temperatura e nell'intervallo di transizione vetrosa)
- modulo di Young
- tempi di rilassamento
- caratteristiche della lavorazione: energia dei forni, fiamme, consumi, tempi macchina etc

Tutto ciò confluirà ad aumentare in modo considerevole l'ottimizzazione delle varie fasi del processo.

## **CAPITOLO 2: PROPRIETÀ DEL VETRO**

### ***2.1 PREMESSA: LA TEMPERATURA FITTIZIA***

Una delle nozioni fondamentali per capire il rilassamento strutturale e tensionale del vetro è il concetto di temperatura fittizia, non come proprietà ma come spiegazione fenomenologica.

Questa caratteristica fu introdotto inizialmente da A.Q. Tool nel 1945 [4] quando analizzò come la struttura del materiale amorfo in equilibrio termodinamico allo stato di liquido evolva nella solidificazione fino a temperatura ambiente.

Come è logico ipotizzare, non persistono le condizioni di equilibrio termodinamico al diminuire della temperatura in quanto l'aumento della viscosità, impedisce l'assestamento della struttura.

Per formalizzare questa osservazione si introduce il concetto di temperatura fittizia di una proprietà  $P(T)$ .

Se abbiamo il liquido in equilibrio alla temperatura  $T_f$  prossima all'intervallo di trasformazione e la proprietà  $P=P(T_f)$ , un raffreddamento istantaneo fino a  $T_1$  porterà il materiale a variare la proprietà  $P$  con una velocità molto bassa, tipica del solido, data dalla difficile cinetica di riassetamento contro il veloce raffreddamento quindi lasciando la quantità  $P$  praticamente in equilibrio con la  $T_f$ .

Quindi identifichiamo la temperatura fittizia come quella a cui la struttura del vetro in esame è identica a quella del vetro in equilibrio. Allo stato solido  $T_f$  corrisponde alla  $T_g$  di una specifica proprietà.

$T_f$  non è una proprietà fissa del il materiale ma dipendente dai cicli termici subiti e varia con ritardo rispetto alla temperatura reale a causa dall'aumento di viscosità del materiale (che correliamo ai tempi di rilassamento).

Questa definizione risulta inesatta e inadeguata a spiegare i fenomeni di rilassamento, ma facilita la comprensione dell'argomento.

Del lavoro di Tool inoltre si apprende per la prima volta la formalizzazione del meccanismo (seppur con diverse velocità) del rilassamento della struttura e delle tensioni.

$$\frac{dT_f}{dt} = \frac{T - T_f}{\tau_p} \quad (1)$$

Dove appunto la variazione della struttura in equilibrio, definita dalla sua temperatura dipende da un tempo di rilassamento  $\tau$  della proprietà P, sia essa una caratteristica delle tensioni o della struttura.

La principale carenza del modello proposto da Tool risiede nel considerare un solo tempo di rilassamento, cioè un solo meccanismo secondo il quale la struttura si riorganizza.

Nei prossimi paragrafi vedremo come, grazie a lavori successivi, siano stati identificati più meccanismi di rilassamento, ognuno con una propria velocità e una propria temperatura preferenziale di esplicazione.

L'inadeguatezza della definizione proposta per la  $T_f$  è stata provata senza riserva dal noto lavoro di Macedo e Napolitano 1967 [3] detto esperimento del cross over.

### Esperimento del Crossover

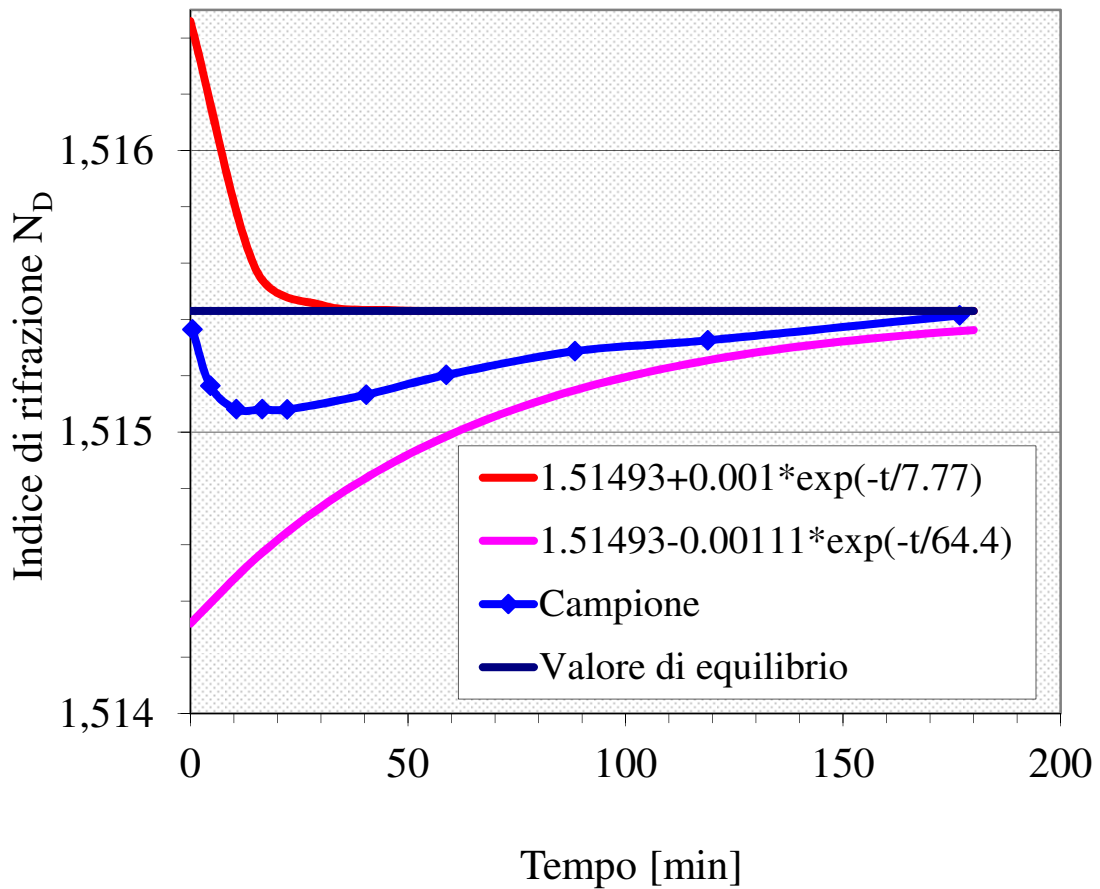


Figura 4: esperimento del crossover di Macedo e Napolitano, vediamo come il raggiungimento dell'indice di rifrazione, la linea blu, sia coordinato dalla somma di due processi di rilassamento.

Senza nel dettaglio della realizzazione del test, basato sulla variazione dell'indice di rifrazione per uno specifico profilo di temperatura, possiamo affermare che la più interessante delle conclusioni riguarda come non sia possibile definire il rilassamento con la sola temperatura fittizia o con un solo meccanismo, ma sia necessario assumere un distribuzione di tempi di rilassamento. Quelli individuati in questo lavoro sono due con tempi di rilassamento  $\tau_1$  e  $\tau_2$  riportati nel grafico e inseriti nell'equazione

$$N(t) = N_{\infty} + \frac{1}{2} [N_1 e^{-t/\tau_1} + N_2 e^{-t/\tau_2}] \quad (2)$$

## 2.2 LA VISCOSITÀ

Per sua stessa definizione il vetro è un materiale che passa dallo stato liquido allo stato solido senza cristallizzare, ma attraversando uno stato intermedio tra le caratteristiche di liquido newtoniano e quelle di solido elastico.

Tale trasformazione viene comunemente indicata come intervallo di transizione vetrosa del materiale e la sua estensione e posizione nella scala delle temperature è direttamente collegata alla composizione del vetro e alla sua natura.

Inoltre ad alta temperatura sappiamo che una qualsiasi proprietà "P" è direttamente collegata alla sola composizione del vetro mentre sotto l'intervallo di transizione ad influenzare il valore di "P" sarà anche la storia termica subita soprattutto quando riguardi alte velocità di raffreddamento.

Indipendentemente dal meccanismo identifichiamo il passaggio da liquido a solido con la variazione di una proprietà "P" in rapporto alla temperatura, identificando con questo anche la temperatura di transizione vetrosa per la data proprietà. Si mostra un esempio agevole del volume specifico con un raffreddamenti diversi.

Il range di transizione altro non è che l'uscita dalla linearità delle due curve descritta nelle loro estrapolazioni dal cambio di pendenza.

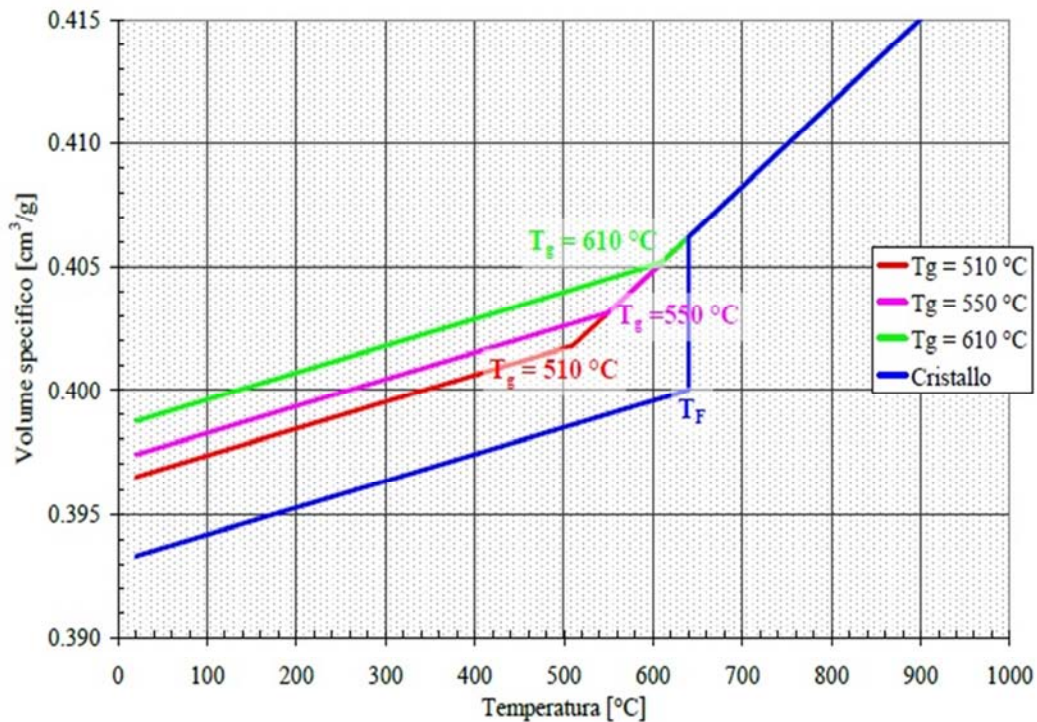


Figura 5: variazione del volume specifico del solido cristallo rispetto al solido amorfo relativamente alla velocità di raffreddamento, vediamo come cambia la temperatura di transizione vetrosa, immagine di archivio.

Analogamente possiamo descrivere la variazione della viscosità contro la temperatura, che sopra il range di trasformazione, dove il vetro si comporta come liquido newtoniano, viene comunemente misurata con un reometro a cilindro rotante.

Man mano che la temperatura diminuisce il vetro assume un comportamento viscoelastico e la viscosità viene ad aumentare velocemente con la diminuzione di temperatura.

Ciò è vero fino alla fine del range di trasformazione o meglio di transizione vetrosa.

Infatti possiamo distinguere per il vetro diversi tipi di strutture in base alla

velocità di raffreddamento.

Se l'estrapolazione dei valori di viscosità teorica si ricava solo dai dati ottenuti come liquido newtoniano in equilibrio strutturale, sfruttando una funzione prettamente empirica/sperimentale si ha la Vogel–Fulcher–Tammann (in seguito VFT).

Questa è un'equazione del tipo:

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (3)$$

Dove A, B e  $T_0$  sono costanti ricavate dall'interpolazione di almeno tre punti sperimentali ed è teoricamente estendibile fino a basse temperature ottenendo viscosità infinite.

Tale equazione, derivata unicamente dall'interpolazione dei valori di viscosità ad alta temperatura, descrive la condizione del vetro stabilizzato cioè quello in cui, ad ogni temperatura, permane la condizione di equilibrio termodinamico della struttura ad una data situazione per cui la temperatura strutturale (quella allo stesso valore di "P" seguendo il sotto raffreddamento del liquido) eguaglia quella reale.

Questo caso è ben verificato per tutte le temperature oltre la transizione vetrosa, in quanto il liquido assesta velocemente la sua struttura a quella prevista dall'equilibrio.

Arrivando al punto di softening, cioè la temperatura a cui la viscosità è  $10^{7.4}$  Pa\*s, vediamo come i dati sperimentali si discostino dipendentemente dalla velocità del raffreddamento, partendo dalla condizione di equilibrio, dove coincidono e attestandosi sempre più al di sotto della viscosità di annealing  $10^{13}$  Pa s.

La caratteristica del vetro è l'evolversi con condizioni tali da permettere i moti interni alla struttura fino a temperature di poco superiori a quella di strain (a viscosità molto più alta) permettendo il rilassamento delle tensioni e della



struttura.

Il punto di annealing infatti identifica il valore di viscosità per cui è ancora possibile avere un rilassamento delle tensioni interne del vetro, termiche o meccaniche, in tempi ragionevoli (per gran parte delle formulazioni note è tra i 450°C e i 550°C) e al contempo una forma stabile, senza cedimenti sotto il peso proprio. Come riportato da Kirby [2], l'assestamento della struttura avvenendo in tempi dieci volte maggiori non rende più possibile un ricongiungimento alla curva del vetro stabilizzato perché l'entropia configurazionale resta superiore a zero e al di sotto del punto di annealing rimane una struttura sempre alla stessa condizione (ghiacciata).

Nell'intorno di questa temperatura si esegue infatti la ricottura dei pezzi formati in vetro eseguendo da qui un raffreddamento quanto più lento possibile fino alla temperatura ambiente, nell'ordine delle ore, eliminando le tensioni che potrebbero far "saltare" i pezzi formati e al contempo mantenendo integre le caratteristiche dimensionali.

Quindi a meno di un mantenimento e raffreddamento dalla temperatura di annealing per tempi lunghissimi dovremo considerare per il vetro alla temperatura ambiente una condizione non all'equilibrio.

Per altro si evince come, a seconda della velocità di raffreddamento, la struttura abbia una diversa entropia configurazionale dipendente anche dalla temperatura a cui viene congelata.

Per quanto riguarda la viscosità andiamo a descrivere questa condizione con l'equazione di Adam-Gibbs che indica la variazione di viscosità come funzione sia di un'energia di attivazione che di una entropia configurazionale.

$$\text{Log } \eta = B + \frac{E_a}{TS_{\text{conf}}(T)} \quad (4)$$

$S_{\text{conf}}$ , entropia configurazionale è ricavata da misure del calore specifico,

considerando che fino ad una viscosità prossima ai  $10^{13,5}$  Pa s è possibile in tempi ragionevoli l'assestamento alla condizione di equilibrio della struttura e al di sotto della temperatura corrispondente la struttura rimane congelata.

$E_a$  è l'energia di attivazione, costante, necessaria ai moti degli atomi.

$$E_a = \Delta\mu * \frac{S_{conf}}{K} = \Delta\mu * \ln(W) \quad (5)$$

Cioè l'energia corrispondente alle configurazioni permesse al più piccolo gruppo di molecole "W" che per spostarsi deve superare una barriera di potenziale  $\Delta\mu$ .

L'entropia configurazionale è pari all'integrale calcolato tra  $T_2$  e  $T_f$ , della differenza di calore specifico tra solido e liquido, laddove  $T_2$  è la temperatura alla quale consideriamo nulla la differenza di entropia tra solido cristallino e materiale amorfo, in cui si manifesta una diversa transizione termodinamica, e  $T_f$  è la temperatura fittizia.

$$S_{conf} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (6)$$

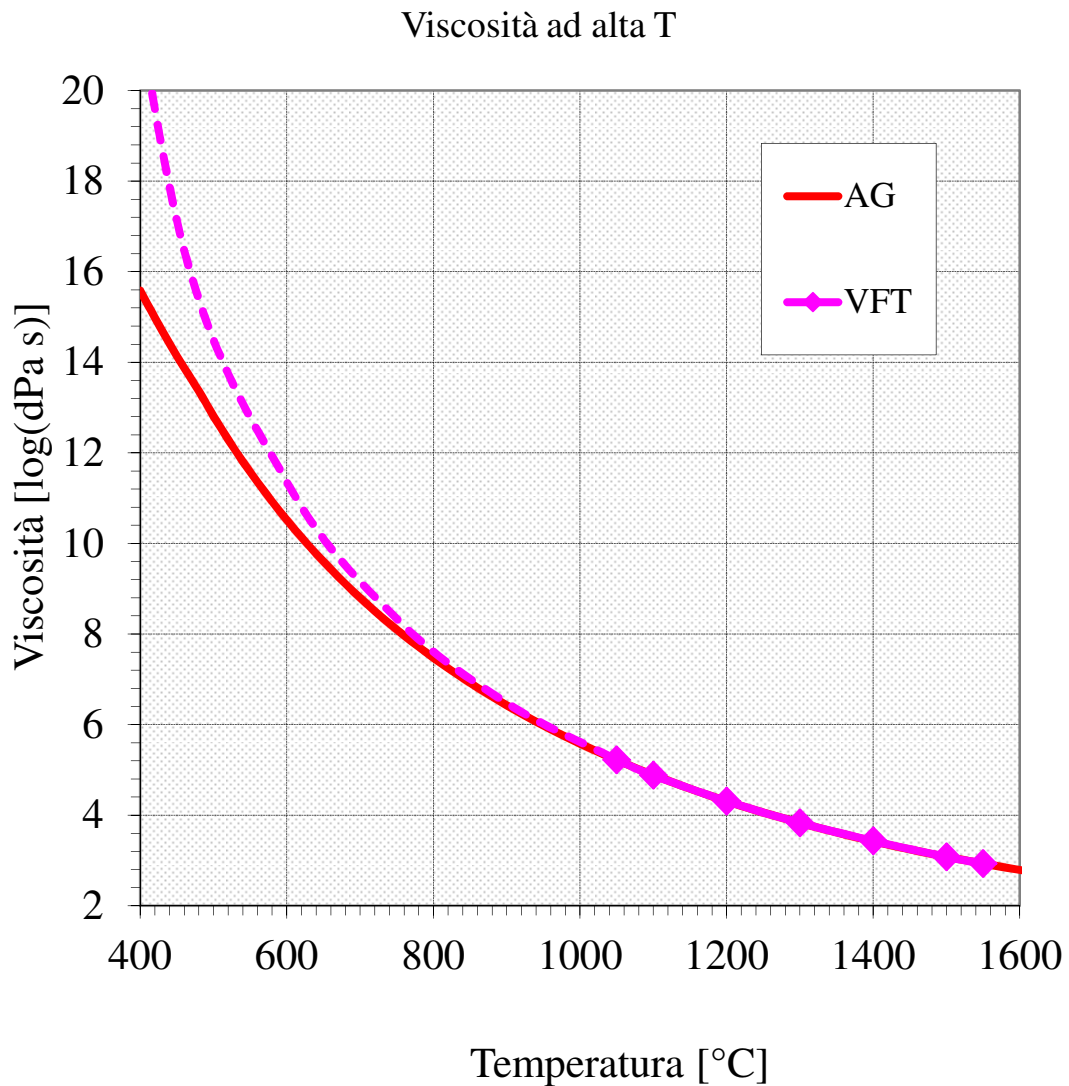
Che andremo ad analizzare nel paragrafo relativo al calore specifico

	$T_f$ [°C]	$T_2$ [°C]
Boro 8330	560	60,8
Fiolax Clear	565	150,3

*Tabella 2: temperature dell'intervallo per il calcolo dell'entropia configurazionale nei vetri in esame.*

Considerare la viscosità secondo questa nuova formulazione equivale ad abbassare notevolmente il valore stimato di viscosità ad una determinata temperatura con aumento della discrepanza tra le misure nell'intervallo tra softening e annealing, come si vede in questo grafico d'archivio formato con i soli valori stabilizzati. A questo si deve sommare la stima dell'errore introdotto

con l'inserimento delle velocità di trasformazione, di raffreddamento.



*Figura 6: grafico della viscosità secondo VFT e AG, esempio di archivio, costruita nell'ipotesi che il vetro sia in equilibrio con la sua temperatura strutturale.*

### 2.3 IMPORTANZA DELLE MISURE DI VISCOSITÀ

L'importanza di quanto finora descritto e delle misure di viscosità risiede nella consapevolezza che i moti della struttura e i suoi assestamenti avvengono fintanto che la viscosità è abbastanza bassa da permettere l'assestamento degli atomi.

Al di sopra di un certo valore,  $10^{13,5}$  Pa s, i tempi necessari alla correzione della struttura diventano molto elevati e vengono rilassate solo le tensioni secondo il modello viscoelastico.

Come indicato da Tool e dai vari lavori seguenti, Kirby [2] ad esempio dove viene indagata la cinetica dei processi interessato, è necessario definire la viscosità per conoscere le velocità di rilassamento di struttura e stress.

Da ultimo, il lavoro di Kurkjian [1] prende la viscosità direttamente dalla funzione di rilassamento definendola secondo

$$\eta = G_i / \int t \psi(t) d \ln t \quad (7)$$

Dove  $\psi$  è la funzione di rilassamento, G il modulo elastico torsionale e t il tempo di rilassamento. Si rende necessario nel nostro caso in cui vogliamo ottimizzare la misura della funzione di rilassamento una valutazione esterna, cioè una misura diretta della viscosità, così da poterla correlare a temperature confrontabili.

Infatti non è possibile seguire la curva VFT a valori della temperatura sotto il punto di annealing in quanto avremmo una stima della viscosità eccessivamente alta rispetto ai valori reali.

Minimizzare questo errore porta ad utilizzare l'equazione di Adam e Gibbs in modo corretto dando una maggior precisione dei valori della viscosità.

Ciò va fatto perché la struttura non riesce più a posizionarsi in condizioni di equilibrio, fornendo una stima affidabile o una misura precisa del calore specifico e perciò dell'entropia configurazionale  $S_{\text{conf}}$ .

## ***2.4 IL TEMPO DI RILASSAMENTO***

La misura dei tempi di rilassamento delle tensioni vuole seguire il lavoro descritto nel 1963 da Krukijan [1] riapplicandolo per vetri borosilicati.

Se l'ispirazione risiede in tale lavoro, la parte operativa è stata realizzata in modo ben diverso.

Una volta ottenute le fibre del diametro di circa un millimetro, controllate nella deviazione dimensionale e assicurate al sistema, sfruttando un reometro è stata imposta la deformazione indicata (grazie a test preliminari) ad ottenere un valore del momento adeguato alla misura senza romperla.

Il reometro in questione è stato scelto per la sua facile gestione e la notevole precisione di tutti i parametri di misura, rivelatosi preciso e funzionale alla misura dei carichi a torsione

Da ciò è stato possibile misurare con elevata precisione l'abbassarsi nel tempo del momento necessario a mantenere la deformazione impostata.

Da questa misura si è potuto seguire il rilassamento dei vetri a deformazione costante e la loro evoluzione con la temperatura.

Kirby [2] identifica per il vetro tre meccanismi sostanziali del rilassamento, che suddivide ulteriormente, discriminati dalla velocità alle varie temperature: la deformazione istantanea elastica reversibile, la sua forma ritardata, data dalla presenza degli ioni modificatori, e il rilassamento delle tensioni, reso possibile dalla caratteristica viscosa, sempre più rapido al diminuire all'aumento della temperatura per l'arrangiamento della struttura al diminuire della viscosità.

Verrà mostrato in seguito al paragrafo 3.3.5 come per formalizzare i tempi del rilassamento e la conoscenza della diminuzione delle tensioni si sia utilizzato il modello di Narayanaswamy la somma di diverse velocità di rilassamento, del modello viscoelastico, che rispecchiano i vari meccanismi.

La caratterizzazione/spiegazione del tempo di rilassamento secondo

Narayanaswamy [6] raccoglie i meccanismi di rilassamento, indipendentemente dal loro numero, come manifesti in proporzione diversa ad ogni temperatura ed ad ognuno di questi viene applica il meccanismo di Tool [4], con una propria temperatura fittizia e una propria velocità.

Il rilassamento totale che andiamo a misurare per il nostro vetro sarà la sommatoria di tutti i rilassamenti spiegati secondo Tool.

La velocità totale del rilassamento ad una specifica temperatura a sua volta sarà la somma ponderata grazie al modulo G cioè sulla capacità di manifestazione dei vari un meccanismi.

Sarebbe preferibile condurre i test con fibre stabilizzate alla temperatura di esecuzione o eventualmente ad una temperatura fissa, in quanto un cambio della temperatura fittizia porta ad una variazione contemporanea sia dello stress di deformazione che del tempo di rilassamento

È facile dedurre come per le varie temperature vi sia una diversa partecipazione dei meccanismi di rilassamento e questo si rivede nella diversa forma delle curve di rilassamento.

Il modello proposto da Narayanaswamy per altro riesce a dare una spiegazione dell'esperimento del crossover di Macedo e Napolitano, cosa non possibile con la formulazione secondo Tool.

Come noto, Williams-Landel-Ferry [9] per primi hanno correlato i tempi di rilassamento del materiale amorfo ad una certa temperatura con la viscosità corrispondente che a sua volta dipende dalla presenza di possibili moti delle molecole nel volume libero della struttura amorfa.

Questa spiegazione non trova però una conferma scientifica soprattutto per il concetto di volume libero ed inoltre poco aggiunge nei risultati all'equazione della viscosità VFT.

In pratica possiamo assumere che

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta_g} = \frac{A}{2.3} \left( \frac{V(T)}{F(T)} - \frac{V_g}{F_g} \right) \quad (8)$$

Possiamo però mantenere la formulazione utilizzata in quanto, indipendentemente dalla spiegazione fisica del fenomeno, descrive adeguatamente le proprietà del vetro e consente una rilettura delle stesse.

Vedendo come il logaritmo del rapporto della viscosità rispetto ad una di riferimento sia pari ad un'equazione del volume specifico  $V$  e del volume libero  $F$

Dove il volume libero che è pari a  $F(T) = F_g + \alpha(T - T_g)$  ( 9)

Sostituendo nell'equazione e raccogliendo tutte le costanti in un solo termine  $B$  troviamo con pochi passaggi che :

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta_g} = - \frac{B}{T_g - T_o} * \frac{T - T_g}{T - T_o} \quad ( 10)$$

Questo sarà per noi un'equazione importantissima in grado di introdurci il fattore di spostamento, cioè confermare per i tempi di rilassamento del vetro un principio di equivalenza del tempo con la temperatura.

Abbiamo dunque, come risultato dei test, curve simili nella forma, traslate lungo l'asse dei tempi, che sarebbero perfettamente sovrapponibili ad una di riferimento con un semplice movimento rigido se il vetro fosse un materiale perfettamente viscoelastico.

Formiamo così la curva master utilizzando uno spostamento, definito dal fattore di spostamento "a", con il suo tempo ridotto per ogni temperatura, garantendo lo stesso risultato ma riferito ad ogni tempo del test.

Infatti la viscosità dipende direttamente dallo spazio che occupa la struttura degli atomi e le tensioni che si instaurano, lo spostamento delle curve è possibile per la manifestazione degli stessi meccanismi che agiscono a velocità diverse per le diverse temperature.

Per ogni test calcoleremo così un tempo ridotto ad una temperatura diversa da quella utilizzata nella misura.

Tale tempo ridotto sarà un'equazione delle temperature

$$a = \log \frac{t_{rid}}{t} = -B \left( \frac{1}{T-T_0} - \frac{1}{T_g-T_0} \right) \quad (11)$$

Da questa avremo una corrispondenza diretta tra i test ad una temperatura di riferimento e quelli da noi realizzati.

Per seguire fedelmente il modello di utilizzato da Kurkjian dobbiamo però fare un passo indietro sui tempi di rilassamento delle tensioni.

Come riportato relativamente al modulo torsionale G, che nella sua variazione nel tempo diventa il modulo di rilassamento G(t), dobbiamo operare una correzione delle quantità rilassate durante la fase di carico della fibra.

Il rilassamento del modulo elastico infatti può essere espresso, rispetto allo stress sopportato e al modello di Maxwell, considerando n elementi in grado di rilassare, cioè n meccanismi:

$$G_t = S/\varepsilon_0 = \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/\tau_i} \quad (12)$$

Questa equazione è vera qualora lo stress venga applicato tutto istantaneamente, mentre noi dobbiamo considerare che nel tempo di carico, diverso da zero, avviene anche un rilassamento dello stress stesso. In tabella (13) riporteremo infatti la quantità di strain e il tempo in cui questo viene applicato riprendendo anche noi, come Kurkjian, la formulazione secondo Van Zee e Noritake [7].

La correzione che opereremo sarà:

$$S = \frac{\gamma}{t_1} \sum \{ G_i \tau_i e^{-t/\tau_1} [ e^{-t_i/\tau_1} - 1 ] \} \quad (13)$$



Sommatoria relativa ad ogni meccanismo di rilassamento dove la  $\gamma$  rappresenta la deformazione come  $G/S_0$  alla sua velocità di deformazione  $\dot{\gamma}/t_0$ .

I pesi dei vari addendi sono rappresentati dalla loro caratteristica  $G$ , modulo del rilassamento, e subiscono, come già detto, la stessa correzione in quanto rilassano durante la fase di carico. Vedremo in seguito come verranno trattati i dati.

Il modulo  $G$  viene misurato dalla funzione di rilassamento come  $S/\dot{\gamma}_0$  per ogni valore dello stress e allo stesso tempo calcolato.

Il calcolo del modulo  $G$  avviene secondo la formulazione di Rekhson [8] in cui  $G$  è trovato grazie ad un'equazione interattiva

$$G = W_i * e^{-t/\tau_i} + \sum_{i+1}^n (W_j * e^{-t/\tau_j}) \quad (14)$$

Dove  $t$  sono i tempi di rilassamento e  $W$  i pesi dell'equazione sotto descritti: l'addendo  $n$ -esimo corrisponde al tempo massimo di rilassamento

$$W_n = e^1 * t_n \quad (15)$$

Dove  $t_n$  è il tempo di rilassamento più grande rilevato dal test o quello presunto necessario al fitting dei dati misurati. Ovviamente è già di per sé il rilassamento massimo ed è il risultato più grossolano della funzione rilassamento dalla quale escludiamo i valori precedenti, in quanto di vari ordini più piccoli, e inseriremo in seguito per avere un aumento della precisione.

I successivi  $n-1$  pesi della funzione di rilassamento dello stress e tempi di rilassamento saranno pari

$$W_i = e^1 \sum_i^n (W_{k+1} - t_k * e^{-t_{k+1}/\tau_k}) \quad (16)$$

Riportiamo a seguito i grafici del modulo G e dello sforzo corretti secondo il test a 550P1 boro 8330

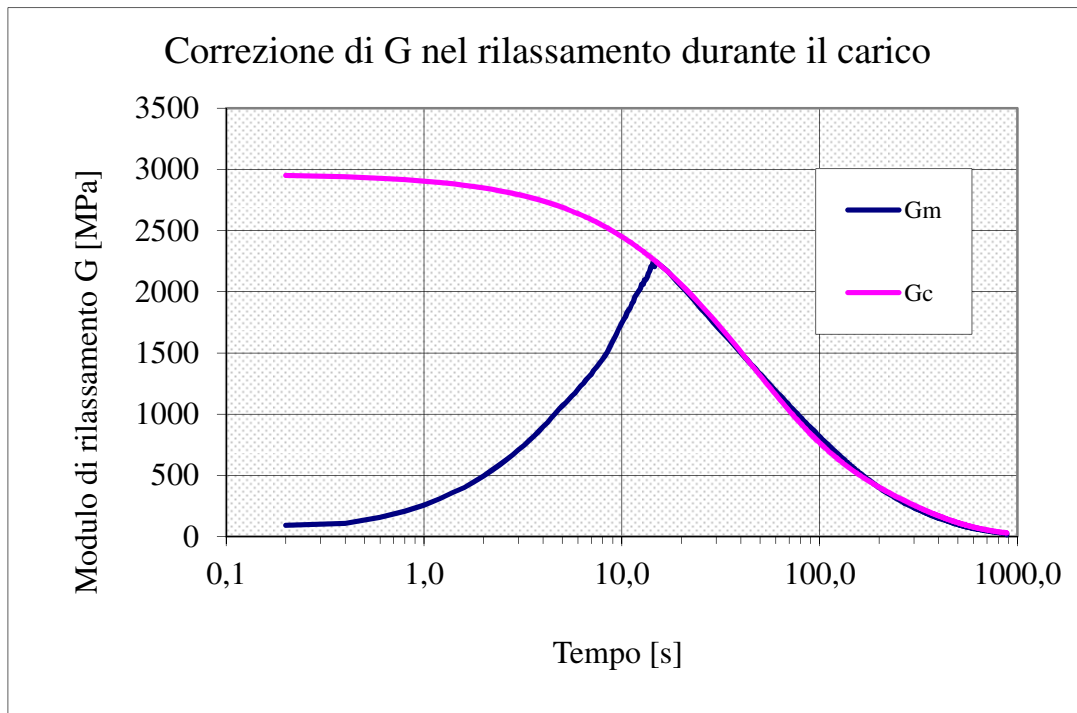
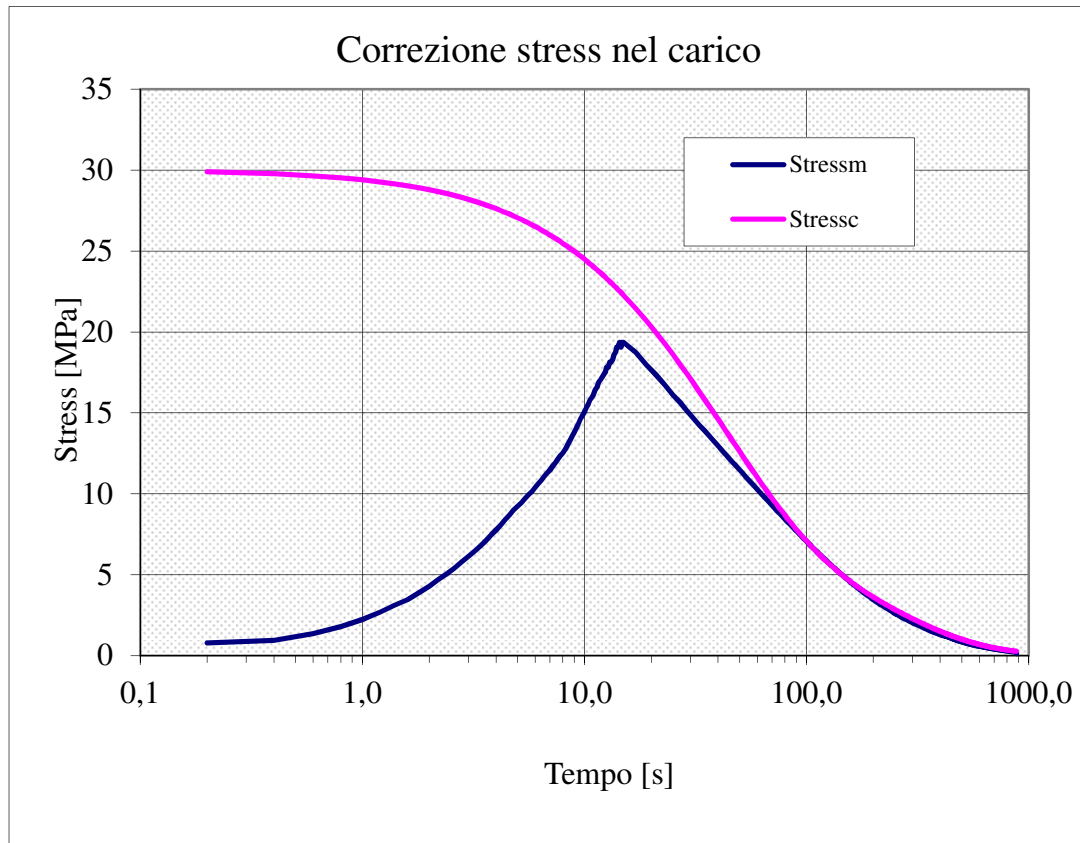


Figura 7: misura (m) e calcolo(c) del modulo di rilassamento, con buon fitting della parte di rilassamento e simulazione nella parte di carico esempio per la misura a 550°C del Boro 8330.



*Figura 8: esempio di misura e simulazione dello stress sopportato nella torsione a temperatura di 550°C e successivo rilassamento nel tempo del test per il Boro 8330.*

Una volta analizzati e così corretti tutti i dati del rilassamento sarà possibile aver e un grafico adeguato delle curve di rilassamento che verrà analizzato nel paragrafo 4.6



## **CAPITOLO 3: LAVORO SPERIMENTALE**

### ***3.1 FORMAZIONE DELLE FIBRE***

Tutte le misure sono state eseguite su campioni dei due vetri indagati, denominati “Boro 8330” e “Fiolax Clear” in forma di fibra.

Per ottenere questo è stato necessario fondere la polvere dei rottami, accuratamente controllata, dei due vetri in crogioli in platino atti a non variarne la composizione chimica. Dopo la ricottura, attraverso l'uso di appositi foretti diamantati, si ricavano dei cilindri di vetro del diametro di venti millimetri e altezza cinquanta, ottimali rispetto alle caratteristiche del sistema di filatura.

Tale sistema si compone in verticale dell'aggancio del cilindro in grado di agire con un movimento verticale, del forno elettrico in cui avviene la filatura e del sistema di tiraggio, comunemente identificato come una bobinatrice.

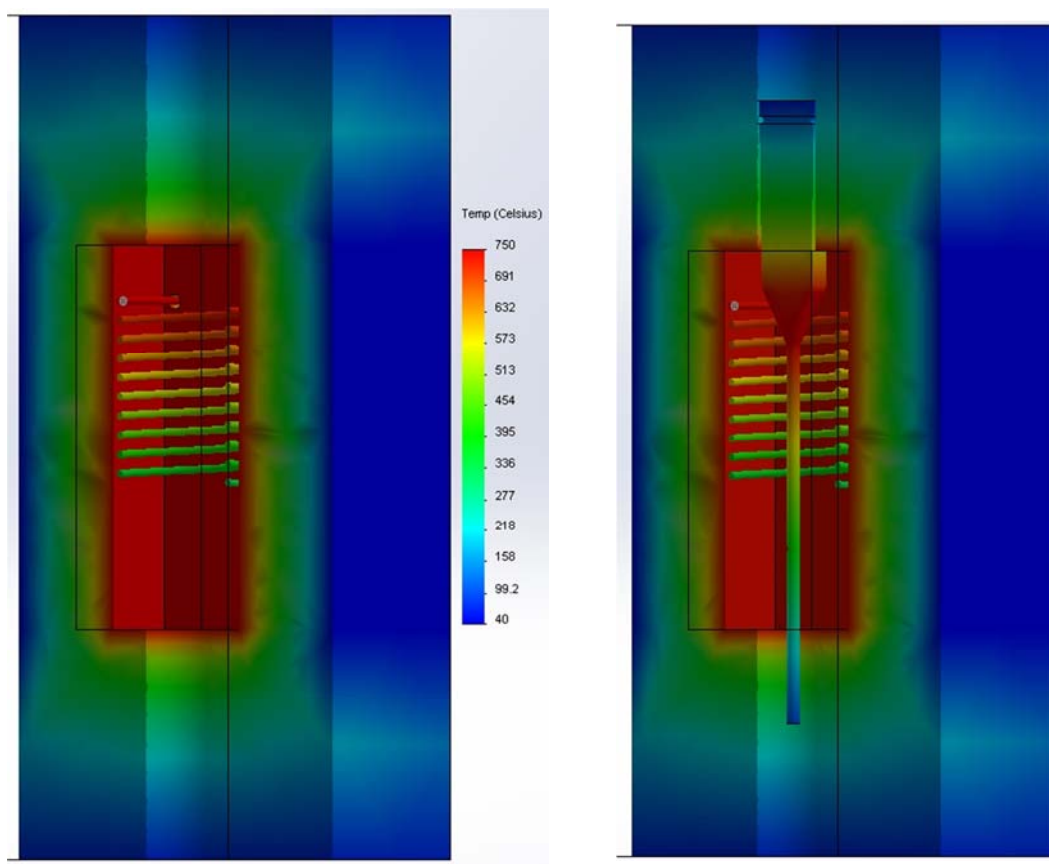
Il movimento verticale è utile a mantenere una certa massa di vetro sempre disponibile nella posizione più calda del forno man mano che viene consumato dalla filatura; il forno, costituito da una serpentina elettrica, riscalda la propria parte interna, fino alla temperatura massima di 1000°C circa, più che sufficienti a raggiungere il punto in cui tensione superficiale e viscosità del vetro permettono la filatura in fibre del diametro desiderato.

Un sistema di due rulli in gomma funge da “bobinatrice” utile solo alla spinta delle fibre all'esterno per poi essere tagliate della lunghezza di circa cinquanta centimetri. Tale pratica si rende necessaria per il diametro delle fibre, da mezzo ad un millimetro e quindi impossibili da avvolgere.

Il controllo dimensionale avviene a temperatura impostata grazie alla velocità dei rulli e alla velocità di discesa del cilindro. I risultati da me ottenuti con questo sistema hanno sorpassato le attese, superando in qualità e quantità di prodotto ogni altro laboratorio che si occupi di queste misure. Il merito va attribuito all'automazione del meccanismo di tiraggio e all'esperienza maturata.

Ovviamente viene richiesto il controllo e la ripetibilità delle condizioni di filatura per poter ottenere quanto più omogeneità nei diametri e poter soddisfare la richiesta di campioni ottimali.

Le fibre giudicate idonee, cioè che non presentano cristallizzazione, separazione di fase, deviazioni importanti del diametro medio o difetti di varia natura vengono selezionate, misurate secondo pratica interna al laboratorio e verificate nel rispetto della norma più stringente tra quelle utilizzate per i test successivi (deviazione massima del due per cento dal diametro medio).



*Figura 9: rappresentazione della sezione laterale del forno utilizzato per la tiratura delle fibre, senza gli elementi omogeneizzatori della temperatura all'interno, e rappresentazione della filatura*

Nei primi tentativi di formazione delle fibre abbiamo incontrato numerosi problemi relativi agli strumenti e alla tecnica utilizzata. I campioni formati infatti non rispondevano alle richieste qualitative previste dalle normative né

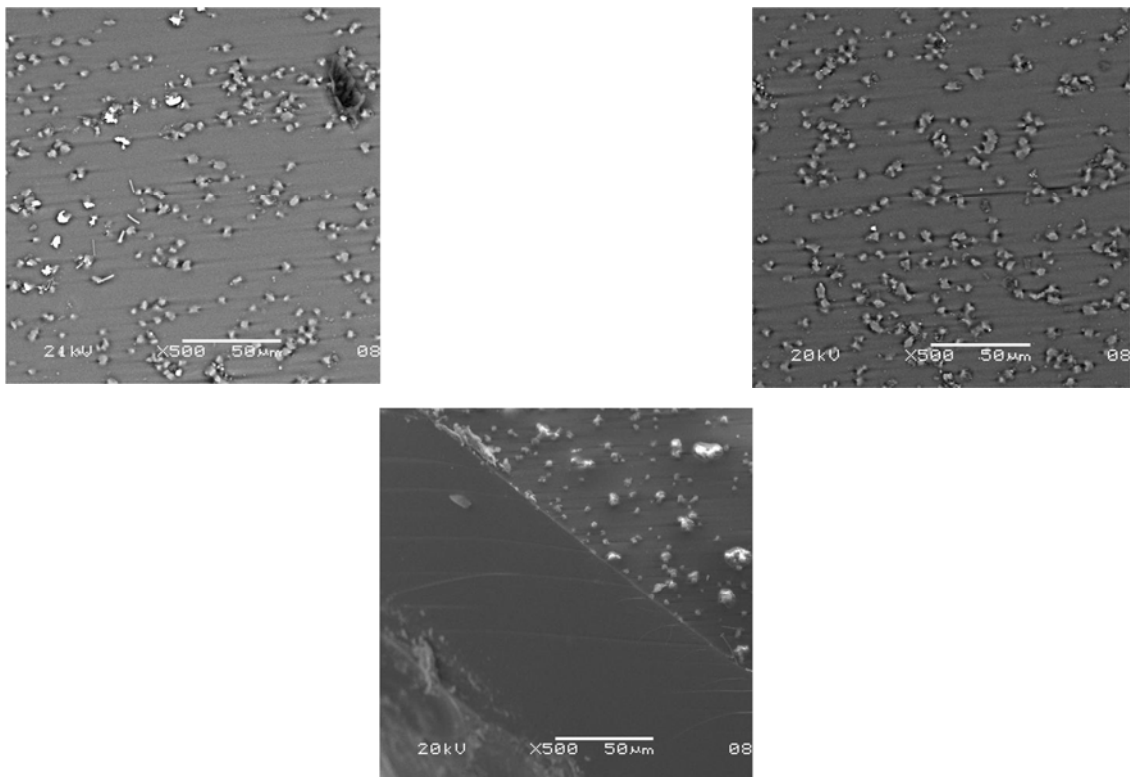
ai canoni interni di uniformità dimensionale, per ragioni che non sono state indagate. Le fibre del vetro Boro 8330 presentavano una superficie esterna ruvida e l'aspetto traslucido, difetti probabilmente dovuti all'alta temperatura di filatura o l'errata posizione nel forno.

L'ipotesi principale, poi confermata con una microscopia al SEM, è stata quella di una separazione di fase data dall'eccessiva temperatura e da una depauperazione generale del boro.

Sia la prima che la seconda ipotesi sono state confermate con test successivi.

Per quanto riguarda la perdita in boro, causa dei tempi necessari alla fusione dei rottami da cui le fibre provengono, si è deciso di tenerne conto nel modello e nei valori della viscosità che competono alla variazione di composizione.

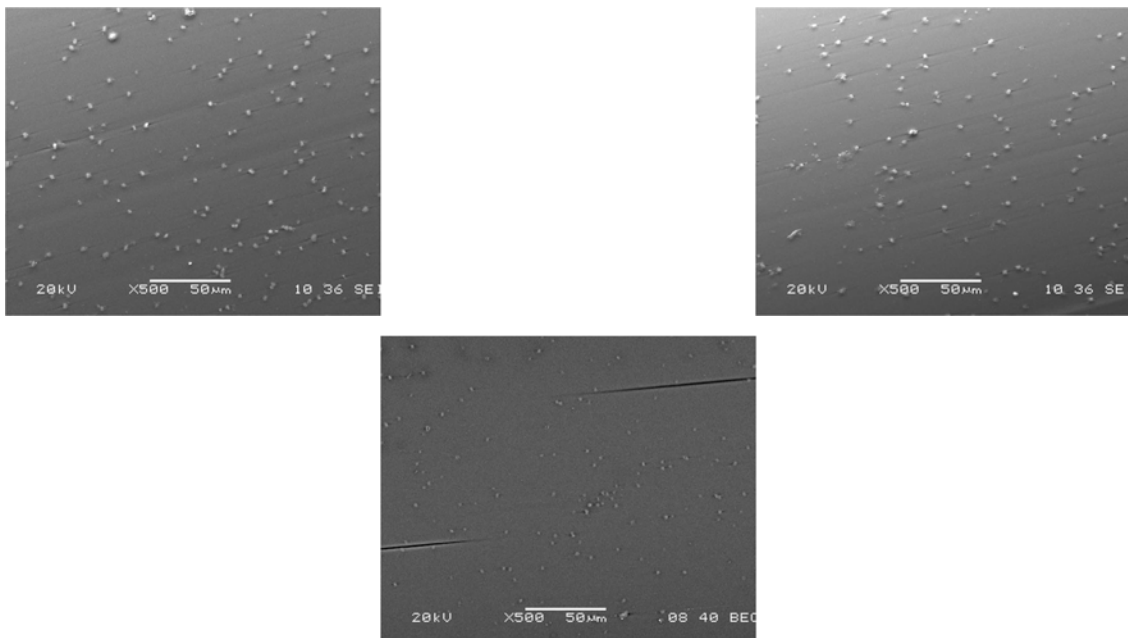
La corretta temperatura di filatura è stata invece trovata grazie a tentativi successivi variando l'impostazione del forno e la velocità di discesa del cilindro.



*Figura 10: tre immagini SEM che mostrano le separazioni di fase, cristallizzazioni, sulla superficie delle fibre tirate all'inizio, inadeguate a rappresentare le*

*caratteristiche del vetro, problema caratteristico del Boro 8330*

Le sei immagini riportate mostrano la sostanziale differenza tra le fibre ottenute prima e dopo la correzione delle modalità di filatura: separazioni di fase diffuse e allineate con la direzione di tiraggio visibile dalle striature lasciate, sono solo parzialmente presenti in fibre giudicate idonee (non traslucide) mentre nell'ultima immagine si vede come spariscono una volta aggiustato il sistema di tiraggio.



*Figura 11: Dopo vari studi, misure, regolazioni e tentativi sono state ottenute delle fibre adatte alla misura e giudicate ottimali mostrate in queste immagini Boro 8330*

Dopo aver superato queste difficoltà nella realizzazione delle fibre si è proseguito in modo da realizzarle correttamente e in quantità ragionevoli da permetterci tutte le successive misure e in affidabilità dimensionale capace di soddisfare le più stringenti richieste della normativa ISO 7884 sulla misura dei punti di viscosità con fibre.



## 3.2 METODI DI MISURA

### 3.2.1 MISURA DELLA DENSITÀ E COEFFICIENTE DI DILATAZIONE LINEARE

La misura della densità a temperatura ambiente è stata eseguita con la valutazione del peso rispetto ad un volume controllato.

A questa viene implementata la misure del coefficiente di dilatazione medio fino all'intervallo di trasformazione.

Per questa seconda misura si opera ad un riscaldamento consecutivo da temperatura ambiente fino ai valori a 200°C poi da ambiente a 300°C e 400°C ricavandone un valore abbastanza costante nel nostro caso.

Oltre l'intervallo di trasformazione (oltre i 900°C) è possibile misurare la densità del liquido tramite l'affondamento di una sfera nel fuso. Come mostrato in figura 12, si misura tramite una bilancia la variazione del peso di una sfera in caduta all'interno del vetro fuso con l'indicazione della densità misurata dalla variazione di peso di una sfera in platino data dalla legge di Archimede.

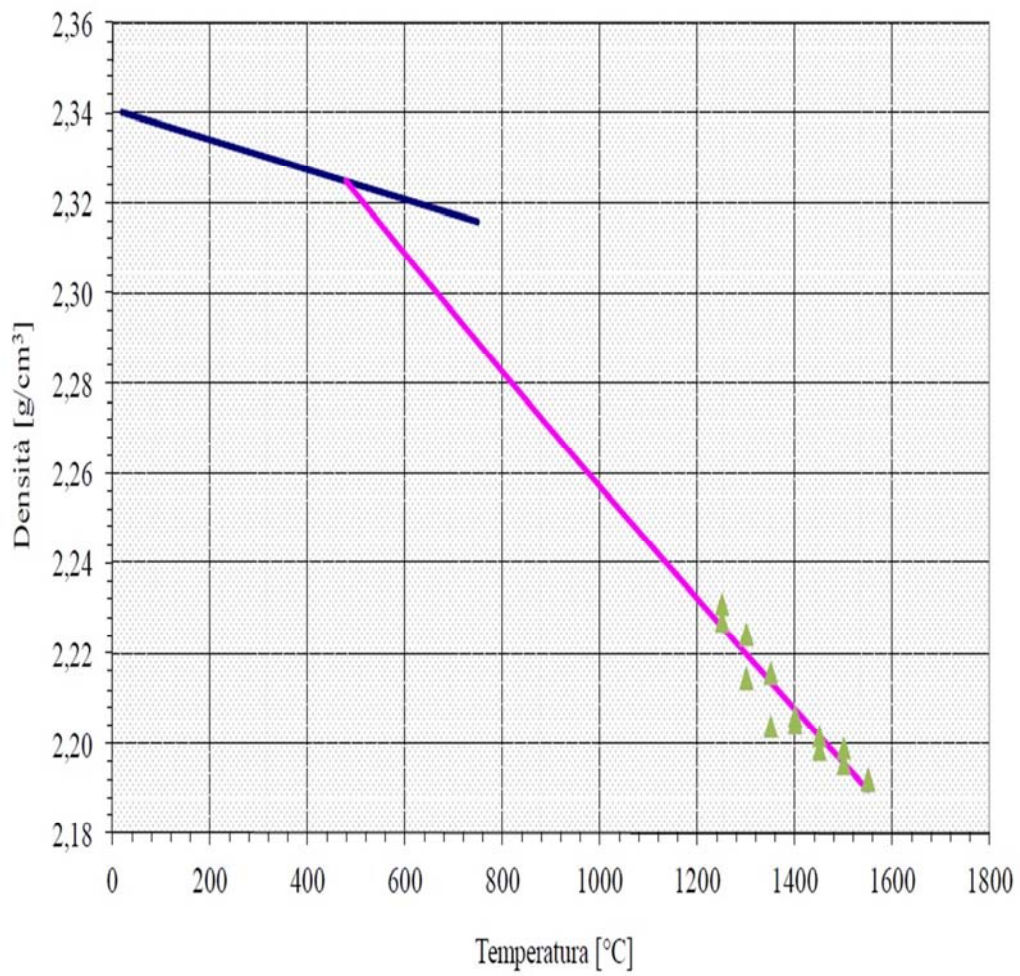
Da cui è possibile ricavare la densità del liquido conoscendone la densità e il volume della sfera in platino.

La misura, con i punti ad alta temperatura viene mostrata in figura 12.

Per i vetri utilizzati il coefficiente di dilatazione medio risulta essere pari:

FIOLAX CLEAR	$49 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
BORO 8330	$33 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$

Tabella 3: valore medio del coefficiente di dilatazione lineare per i due vetri in analisi



*Figura 12: immagine della viscosità e della sua evoluzione fino a temperatura ambiente con la rappresentazione del coefficiente di dilatazione.*

### *3.2.2 MISURA DEL CALORE SPECIFICO*

Per avere una stima corretta della viscosità è necessario essere a conoscenza dell'entropia configurazionale che a sua volta si ricava dalle misure del calore specifico del vetro. Nel paragrafo 4.1 verrà spiegato il motivo.

Se in un cristallo possiamo descrivere il calore specifico oltre una certa temperatura, secondo Dulong-Petit pari a tre volte la costante dei gas per il numero di atomi nel reticolo, un aumento del calore specifico avviene ad esempio alla fusione del cristallo visto che l'energia termica e l'energia di vibrazione (cinetica) sono direttamente collegate.

Nel vetro la situazione è molto diversa e si nota nel passaggio attraverso la  $T_g$  una brusca variazione del valore di calore specifico indice dell'aumento dei gradi di libertà e cioè dell'entropia.

A seconda della velocità di raffreddamento poi si ottengono diverse  $T_g$  e perciò anche diversi andamenti del calore specifico nell'intervallo di trasformazione, diversi da quelli in riscaldamento; questi ultimi sono caratterizzati dalla cinetica del rilassamento.

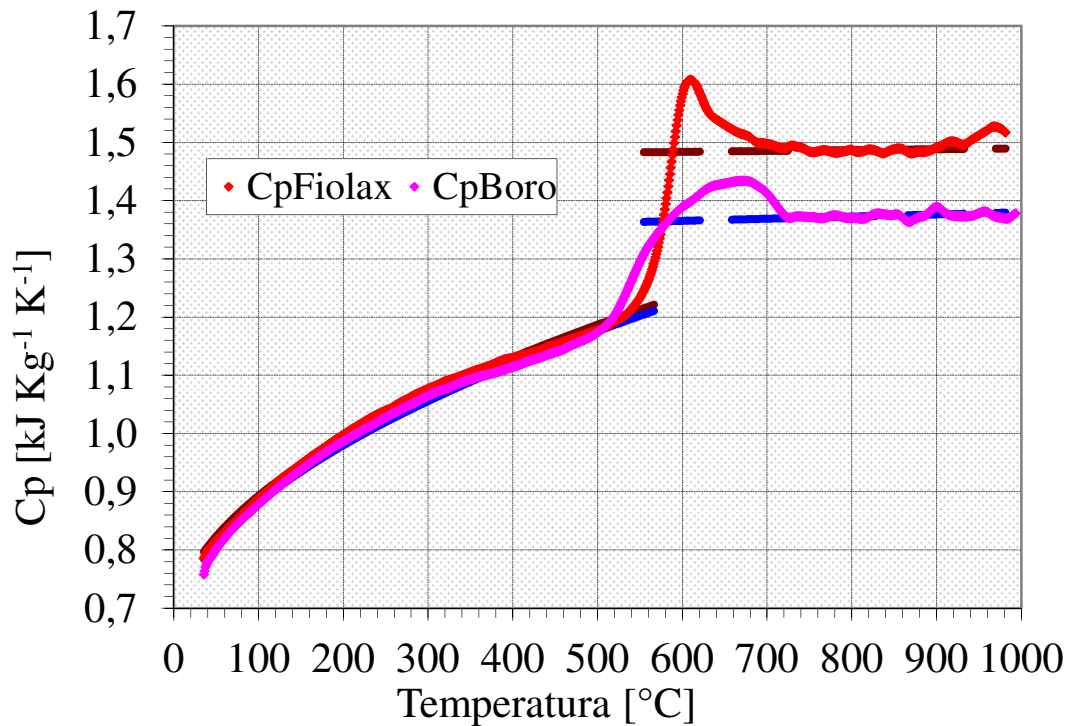


Figura 13: immagine della misura di calore specifico fino a 1000 °C per i vetri in esame.

L'entropia configurazione è pari all'equazione (4)

$$S_{conf} = \int_{T_f}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

integrale tra la temperatura fittizia e  $T_2$ , dove "C<sub>p</sub>" indica il calore specifico del cristallo, molto vicino a quelli del solido vetroso e la differenza è fatta con il calore specifico del liquido.

Infatti l'entropia configurazionale, come già accennato, rispecchia la possibilità degli atomi di avere movimento nella struttura, così come il calore specifico varia con il passaggio di stato e la sua variazione è direttamente collegata all'evoluzione della struttura.

In questa equazione appare anche la  $T_f$  temperatura fittizia dell'entalpia, dipendente dalla storia termica e dalla struttura presente come  $S_{conf}$ .

### 3.3.3 VISCOSITÀ A BASSA TEMPERATURA

Con l'intenzione di estendere quanto più possibile la curva di viscosità per i nostri vetri si è optato per le misure di viscosità nei range tra le temperature di annealing e softening.

Questo ci permette di avere conferma dell'estensione della curva VFT.

In particolare è stato utilizzato il sistema di allungamento della fibra grazie al quale, con precise accortezze, ci è possibile misurare le viscosità da  $10^7$  scendendo con la temperatura fino a valori di viscosità di  $10^{12}$  Pa s.

Il sistema funziona con l'applicazione di un carico alle fibre portate ad una certa temperatura e la misura della velocità di allungamento per una certa percentuale della lunghezza.

In particolare è possibile stimare la viscosità con la formula

$$\eta = \frac{g}{3} * m * \frac{\Delta t}{V} * \frac{l_2 * l_1}{l_2 - l_1} \quad (17)$$

Dove g è l'accelerazione di gravità, m la massa appesa alla fibra, V il volume della fibra interessato al riscaldamento  $\Delta t$  il tempo di osservazione e  $l_{1,2}$

Tale formula e le misure sono state condotte in due step seguendo, limitatamente agli strumenti disponibili, la norma ISO 7884 nella sua terza parte che, in quanto normata, ci permetterà di controllare l'esattezza dei valori di viscosità ricavati dalle misure di rilassamento.

Misura 650°C-720°C

Per la viscosità alle temperature più alte si è sfruttato il forno di softening che, vista la costituzione, si stabilizza facilmente a temperature corrispondenti alla parte più alta dell'intervallo di transizione.

Esso infatti in un tratto modesto della fibra, circa otto centimetri, mantiene la temperatura impostata costante.

La fibra da parte sua subirà un allungamento dato prima dalla dilatazione termica (più o meno istantaneo) e a seguire si allungherà per azione della forza di gravità e del peso della parte di fibra sottostante a quella direttamente scaldata.

Tale parte andrà a dimostrare l'allungamento grazie all'interposizione della fibra tra un micrometro e un comparatore ottico. Quando questi si registrasse pari ad un millimetro al minuto si individuerebbe il punto di softening secondo Littelton.

Alternativamente si misurano due o più temperature e grazie ad una semplice estrapolazione si ricava la temperature per cui la viscosità risulta essere  $10^{7,65} \text{Pa s}$ .

Nel caso in esame invece è stato applicato un peso ulteriore alla fibra, in particolare sono stati testati diversi pesi per le diverse viscosità, tarati precedentemente in base alla nostra velocità e potenza di acquisizione dei dati. È stato possibile così indicare vari punti di viscosità nella metà più fredda del range di trasformazione del vetro.

Misura 550°C-650°C

Analogamente è stato sfruttato il forno di annealing per la metà inferiore del medesimo range.

In questa situazione i pesi risultano essere maggiori, così come la porzione di fibra riscaldata a fronte di viscosità decisamente maggiori.

La realizzazione di un punto ogni 50°C ha permesso l'interpolazione con la curva di viscosità: i risultati ottenuti sono stati soddisfacenti e con alta riproducibilità rispetto a quelli attesi.

### *3.3.4 MODULO ELASTICO TORSIONALE*

Per la valutazione corretta dei tempi di rilassamento e visto il sistema di applicazione dello sforzo si rende necessario valutare il modulo elastico torsionale dei vetri in esame.

Seguendo l'indicazione di Duoglas e Jones [10] riportata anche da Kurkjian [1] sappiamo che i moduli del vetro variano di poco da temperatura ambiente all'intervallo di transizione.

Con questa ipotesi e sapendo dalla meccanica di De Saint Venant secondo la formulazione di Jourawski per sezioni circolari piene che l'angolo di torsione è pari a

$$\theta = \frac{M_t L}{GJ} \quad (18)$$

ci è possibile, imponendo l'angolo di torsione e misurando il momento necessario, conoscere il modulo totale della torsione.

Questa misura è stata effettuata per ogni temperatura testata, al netto degli assestamenti delle fibre e degli errori di misura, grazie alla registrazione della crescita del momento necessario all'aumentare dell'angolo nella rampa di carico.

Abbiamo così verificato quanto già noto sulla variazione di G alla temperatura e la sua variazione diretta con la funzione di rilassamento.

La forza di questa misura risiede nella duplice utilità di poter misurare una proprietà tecnologicamente utile del vetro e nella caratteristica di G come peso dei termini della funzione di rilassamento.

Per formulare correttamente la funzione di rilassamento si è proceduto considerando la misura in continuo del modulo G e la sua estrapolazione nel tempo di carico.

Tempo di carico che, seppur minimizzato, non è mai istantaneo e comprende già una quota di rilassamento.

Formulando la funzione di rilassamento a lunghi tempi di misura ci è possibile calcolare il modulo torsionale istantaneo, cioè quello di un carico perpetrato per un tempo infinitamente piccolo, il che ci permette una valutazione corretta del rilassamento.

Come più volte specificato nel lavoro di Kurkjian [1] è necessario considerare questa correzione per avere una buona interpretazione dei tempi di rilassamento.

Si rischia altresì un errore considerevole nella curva di rilassamento come è successo nel lavoro di Taylor et al [11] che considerano il modulo dopo un carico di soli cinque secondi anziché quello istantaneo.

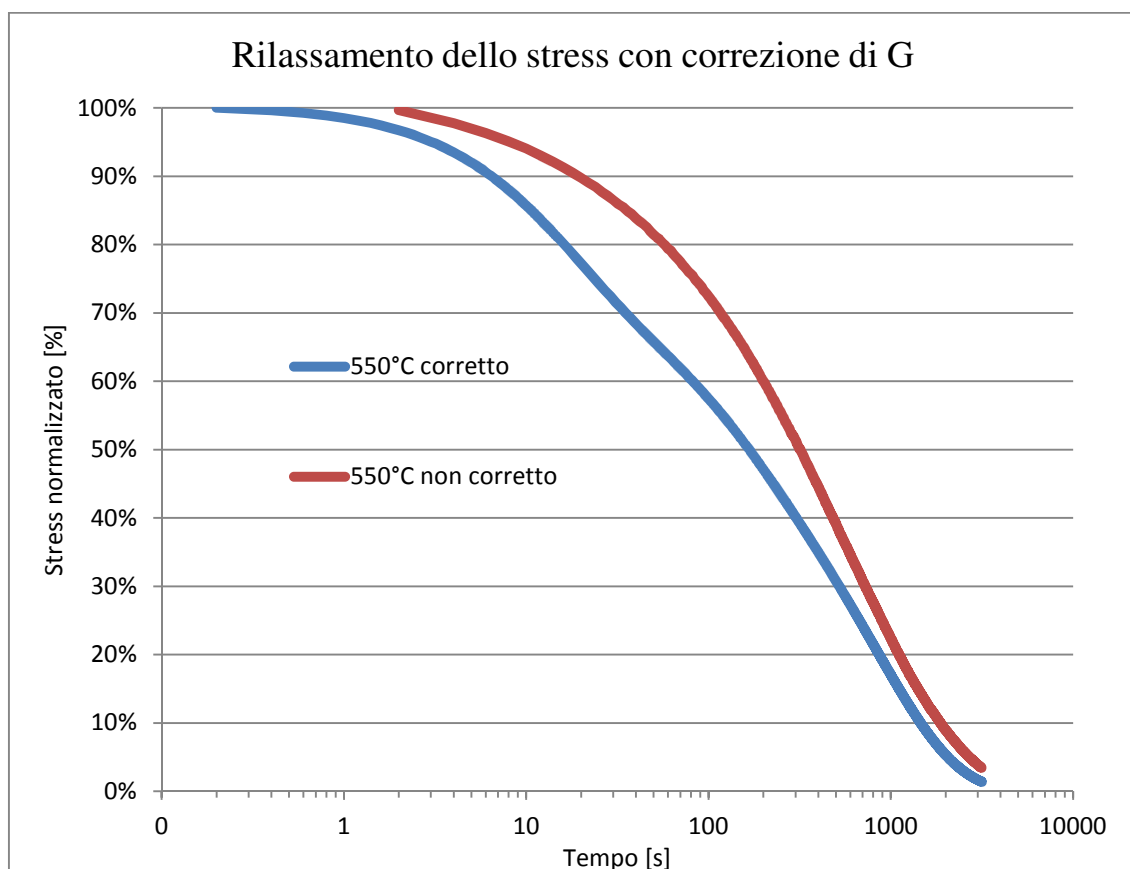


Figura 14: variazione dello stress rilassato dalla fibra applicando la correzione del modulo di rilassamento alla fase di carico



### *3.3.5 TEMPI DI RILASSAMENTO*

Scopo principale del lavoro di tesi è stato quello di formalizzare e strutturare le misure dei tempi di rilassamento degli stress del vetro, in quanto è l'unica misura affidabile per conoscere gli stress che si instaurano durante la formatura.

Per fare questo sono state impiegate ancora una volta le fibre formate precedentemente, quelle con diametro di circa un millimetro. Abbiamo così ottenuto misure ed esperimenti correlati tutti dalle stesse fibre, utilizzando la geometria più adeguata per ogni test.

Per ottimizzare al meglio la misura e avere da questa dati significativi è stato necessario operare diversi tentativi.

Abbiamo omogeneizzato la temperatura interna del forno con l'inserimento di uno spesso cilindro di acciaio, della lunghezza di circa 4 cm; isolando il resto della lunghezza abbiamo ottenuto un ambiente di misura ottimale.

Con questa modifica infatti la parte interessata dalla temperatura del test è stata di circa 8 cm, mentre il resto della fibra rimaneva di poco oltre la temperatura ambiente.

Il sistema di misura è composto da un reometro in grado di gestire da remoto sia l'imposizione della deformazione che la misura del momento necessario a mantenere tale deformazione.

In particolare per i nostri scopi abbiamo cercato di avere la fibra saldamente fissata ad un estremo e incastrata nella sola rotazione all'altro. Questo è stato fatto per evitare la comparsa di deflessioni. Si è poi applicata alla fibra una rampa di deformazione quanto più rapida possibile, per limitare il rilassamento delle tensioni durante il carico (vedi paragrafo 2.4 sul G) fino ad un massimo di 60°.

Avvenuto il carico abbiamo misurato con continuità la variazione del momento angolare necessario a mantenere l'angolo di deflessione della fibra

conducendo i test a varie temperature.

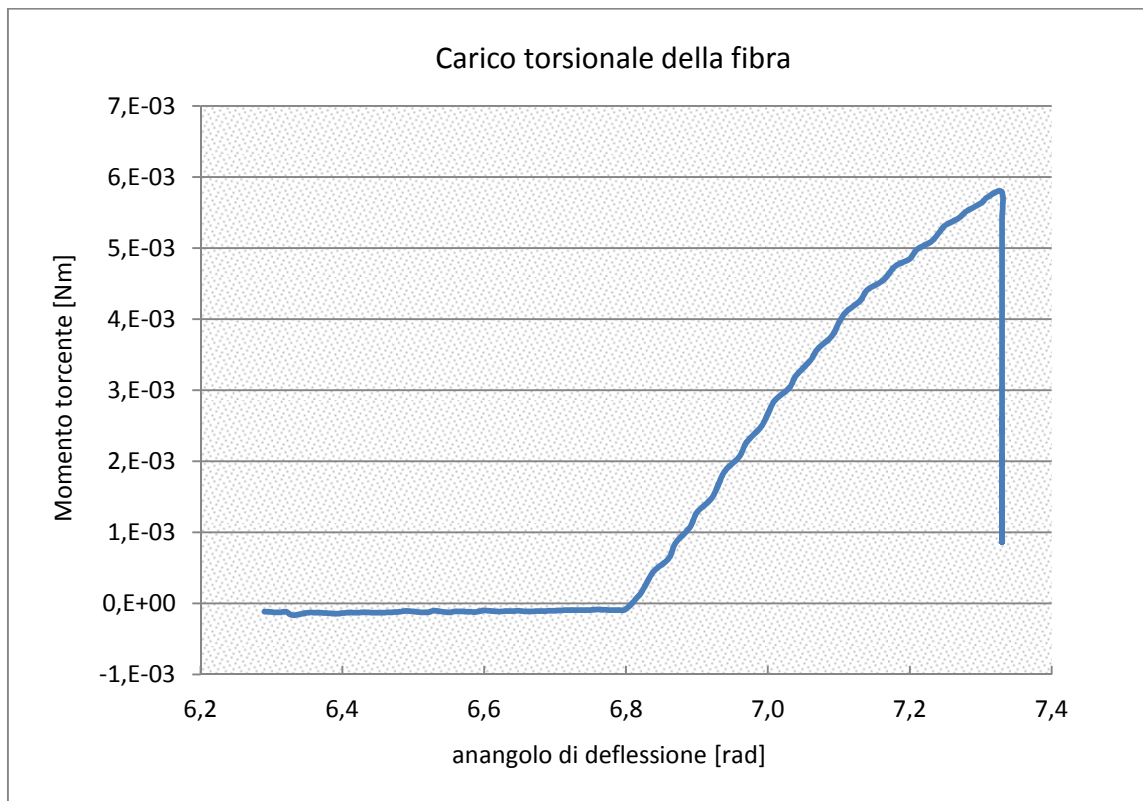


Figura 15: rampa di carico torsionale della fibra, prova a 530°C del Boro 8330

In un primo momento, per questione di ingombro dimensionale, si è tentata la via della torsione di fibre lunghe 50 cm. Le misure sono state condotte in questo modo finché non è stato chiaro che fosse impossibile evitare flessioni dell'asse della fibra oltre ad avere, durante la torsione, una parte fredda in grado di fungere da riserva di energia elastica e operare nei confronti della parte calda un carico di creep, non lasciando più alcuna certezza sulle entità misurate dal nostro reometro.

Per ovviare a molte mancanze del primo sistema di misura si è scelto di limitare la lunghezza delle fibre, allungando il sistema di aggancio al reometro con un opportuno cilindro di elevato diametro, garantendo la rigidità del sistema, riducendo la lunghezza della fibra a circa 12 cm di cui 8 cm sottoposti

alla temperatura di misura, con uno scarto di 3°C e 4cm con caratteristiche meccaniche del vetro a freddo.

Operando questa miglioria al sistema di misura è stato possibile ottenere dei dati affidabili delle caratteristiche del materiale.

Va ricordato come anche nella conformazione corta sia presente una parte sensibilmente più fredda di quella di cui vorremo misurare il rilassamento del carico, che a questo punto diventa più modesta nell'applicazione del creep.

Sia infatti la torsione totale sopportata dalla fibra una quantità composta dalle quote di torsione della parte calda ( h ) e fredda ( c ) pari alla formula 19.

$$\theta_{tot} = M_t \left( \frac{L_c}{G_h * J} + \frac{L_h}{G_h * J} \right) \quad (19)$$

Misura del rilassamento 8330

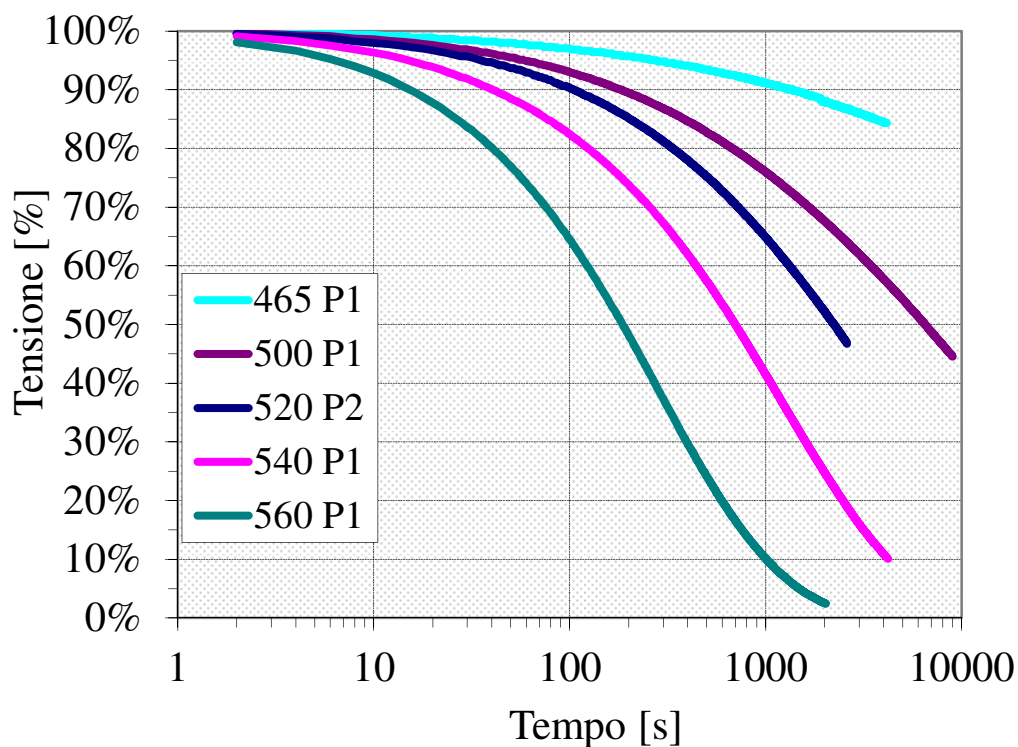


Figura 16: rilassamento dello stress torsionale per il Boro 8330, valori reali e normalizzati sul massimo.

Si ha che nelle due situazioni

$L_{tot}$ [cm]	$L_c$ [cm]	$G_c$ [GPa]	$L_h$ [cm]	$G_h$ [GPa]	$\Theta_{tot}$ [rad]	$\Theta_{cold}$ [rad]	$\Theta_{hot}$ [rad]
50	42	26	8	21	1,05	0,55	0,50
12	4	26	8	21	1,05	0,17	0,88

*Tabella 4: valutazione influenza della fibra lunga, con i diversi riscaldamenti, nella misura del rilassamento.*

Nella tabella 4 si vede come sia conveniente avere una fibra corta e riscaldata per la sua maggior parte. Questa osservazione è stata testata e comprovata dai dati ottenuti alle prime misure, ovviamente scartati in quanto inadeguati già nella realizzazione.

Una volta assecondate le richieste tecnologiche per una buona misura e dopo aver ottimizzato e capito che errore considerevole potesse introdurre una variazione della geometria del sistema, si è proceduto a misurare con più affidabilità il rilassamento torsionale e siamo rientrati nella richiesta di riprodurre più fedelmente le misure eseguite da Kurkjian [1].

-Rilassamento Degli Stress Torsionali Nell'Intervallo Di Transizione Di Vetri Borosilicati-

## CAPITOLO 4: Risultati delle misure

### 4.1 CALORE SPECIFICO

Il calore specifico  $C_p$  [kJ/kg °C]; si misura fino a 1000÷1200 °C perché oltre questa temperatura la misura è falsata dall'evaporazione del sodio. La fig. 7 riporta le misure eseguite sui due vetri; sono raffigurate anche le curve che approssimano il calore specifico allo stato solido e allo stato liquido. Riportiamo per esteso l'equazione nella tabella 5:

	Sotto $T_g$ [J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]	Sopra $T_g$ [J g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ]
Fiolax Clear	$C_p = 0,6537 + 0,0239\sqrt{T}$	$C_p = 1,3551 + 0,000159T$
Boro 8330	$C_p = 0,6423 + 0,0239\sqrt{T}$	$C_p = 1,3570 + 0,0000191T$

Tabella 5: valore del calore specifico per il solido ed il liquido

I dati qui riportati sono mostrati in forma del grafico di misura nella figura 17.

Come è stato anticipato dalle misure del calore specifico è possibile derivare l'entropia configurazionale del vetro in questione considerando che

$$S_{conf} = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Riferendoci ad una differenza di calore specifico tra il valore del liquido e del solido e calcolando l'integrale tra la temperatura  $T_2$  e  $T_f$ .

## Calore specifico vetri

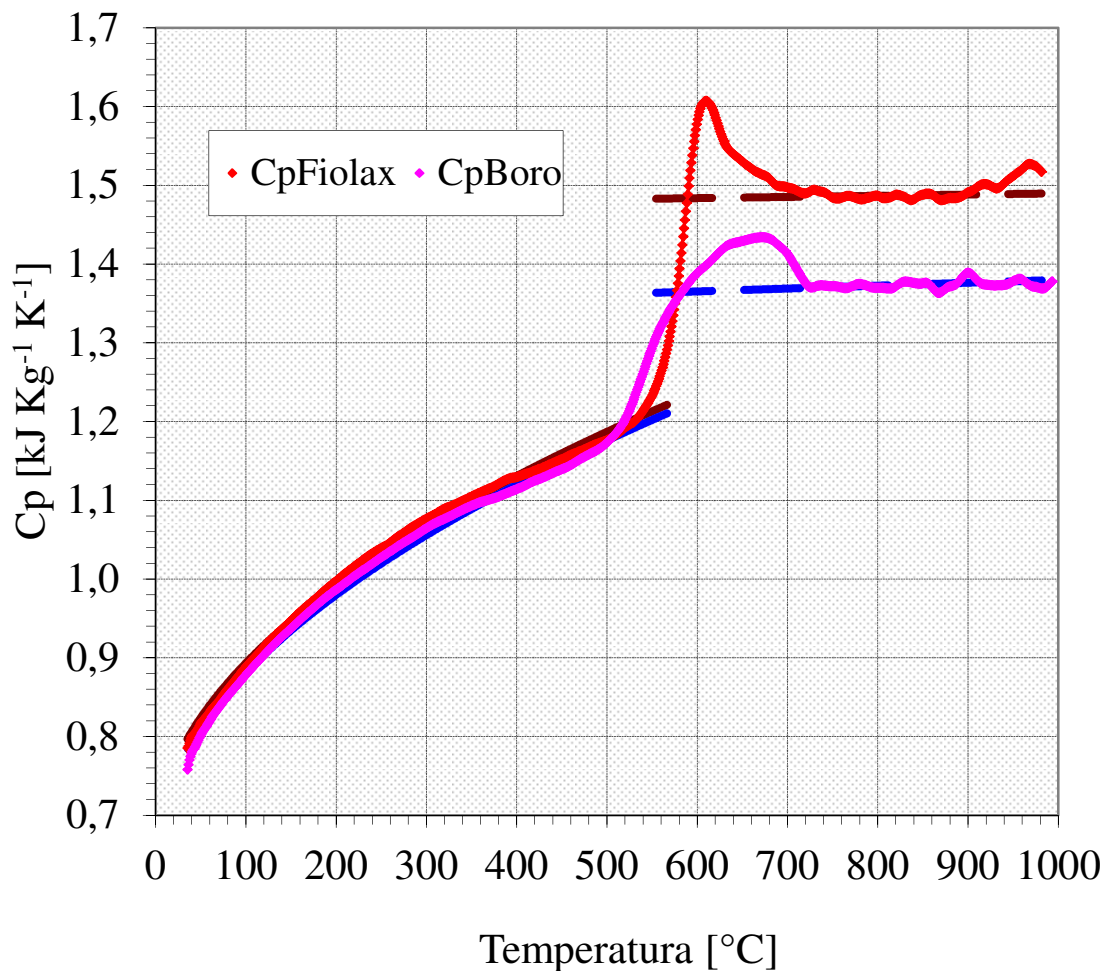


Figura 17: grafico della misura del calore specifico dei due vetri sia da solido a liquido

$T_2$  rappresenta la temperatura per la quale l'entropia configurazionale del solido amorfo rispetto a quella del cristallo si può considerare, cioè dove sia presente una trasformazione termodinamica del secondo ordine e  $T_f$  quella per cui la struttura va a congelarsi rispetto l'evoluzione del liquido sottoraffreddato.

Valutando per i due vetri una temperatura fittizia pari all'annealing point vediamo in tabella 6 che risulta

	$T_f$ (°C) = $T_a$	$S_{conf}$ [J K <sup>-1</sup> ]
Fiolax Clear	565	0,54
Boro 8330	560	0,88

Tabella 6: temperatura fittizia dei vetri e valore medio dell'entropia configurazionale rispetto al loro ciclo termico

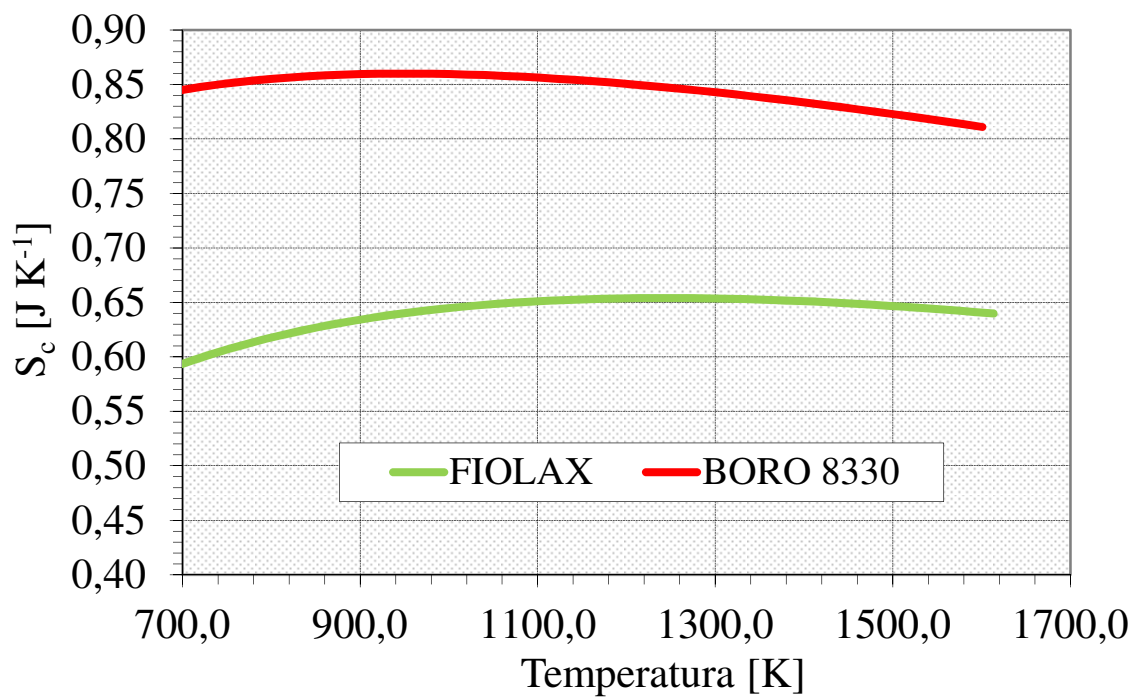


Tabella 7: variazione dell'entropia oltre l'intervallo di transizione e fino ad alta temperatura. vediamo la sostanziale costanza dei valori.



## ***4.2 VISCOSITÀ AD ALTA TEMPERATURA***

La caratterizzazione completa del vetro è passata nei mesi attraverso varie misure fino ad arrivare alle caratteristiche di rilassamento.

Per prima è stata considerata la viscosità ad alte temperature attraverso l'utilizzo di un reometro rotante e sfruttando il sistema dei cilindri concentrici. Questo primo esperimento è stato eseguito per il vetro già oltre la temperatura di lavorazione nello stato di liquido newtoniano.

Si basa sull'applicazione di uno sforzo di taglio attraverso un rotore cilindrico al liquido e la misura della coppia necessaria ad eseguire il lavoro secondo la relazione:

$$\eta = \frac{Mh}{2\pi\omega R^3H} = C \frac{M}{\omega} \quad (20)$$

dove M è il momento applicato  $\omega$  la velocità di rotazione del rotore, C racchiude le costanti geometriche relative ai raggi del cilindro interno e contenitore.

Tale misura permette di valutare viscosità da circa 10 Pa s fino ad un limite superiore dipendente dalle caratteristiche meccaniche di vetro e rotore generalmente  $10^5$  Pa s, range abbastanza ampio da permettere la misura su un ugualmente ampio range di temperature con scansioni ogni 50°C circa.

Partendo il vetro Fiolax Clear da 950°C e per il Boro 8330 a 1050 °C è stato possibile, proseguendo con le misure fino a 1550°C, avere un buon numero di punti della viscosità che vengono riportati nella tabella 8.

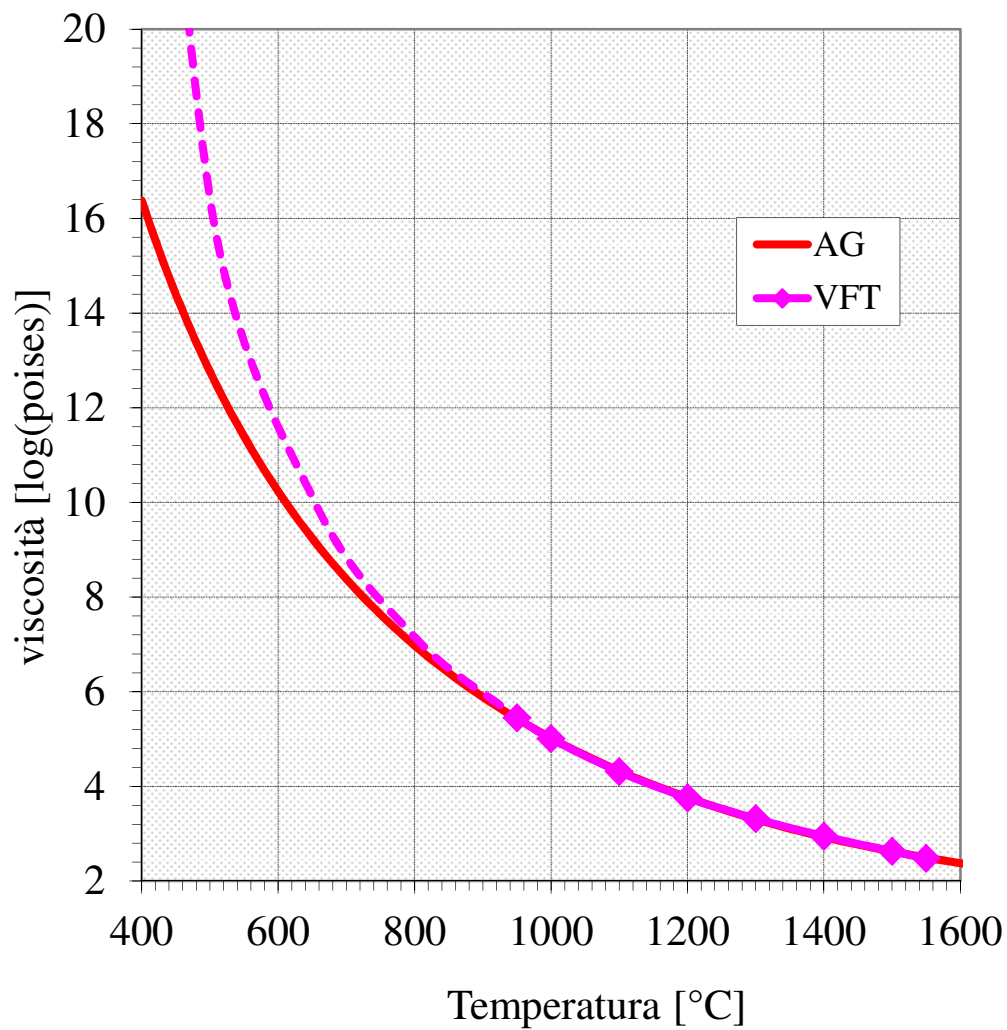
Temperatura	FIOLAX	BORO 8330
[°C]	[Log (Pa s)]	[Log (Pa s)]
950	5,45	-
1000	5,01	-
1050	-	5,22
1100	4,31	4,88
1200	3,76	4,31
1300	3,32	2,83
1400	2,95	3,43
1500	2,63	4,08
1550	2,48	2,93

*Tabella 8: valore della viscosità misurata con il cilindro rotante per i due vetri in analisi*

Questi valori ci permetteranno in seguito di ricavare la curva della viscosità per il vetro stabilizzato.

Infatti la curva ricavata dal lavoro di Vogel–Fulcher–Tammann, utilizzando i dati ad alta temperatura, ci rende nota la condizione del vetro in equilibrio temperatura-struttura possibile per la bassa viscosità.

Questo coincide con la condizione a cui la temperatura fittizia è pari a quella reale, ed si estende fino a valori per cui la viscosità è tale da non permettere l'assestamento alla condizione di equilibrio.



Il grafico appena riportato per il Fiolax Clear, mostra i punti ricavati per la viscosità ad alta temperatura e la loro regressione a temperature minori secondo VFT e AG.

Queste misure sono stato condotti precedentemente alla mia ricerca e sono di routine nel laboratorio SEF della SSV

### ***4.3 MISURA DELL'ANNEALING POINT***

Come previsto dalla norma ISO 7884-3 è stato misurato per ogni vetro la temperatura di annealing point, corrispondente a  $10^{13,4}$  Pa s.

Tale misura si esegue ponendo una fibra di diametro medio 0,55-0,75 mm, partendo da una temperatura di circa 10°C superiore alla temperatura supposta di annealing in un forno cilindrico adeguatamente costruito per mantenere una parte considerevole della fibra alla temperatura impostata (con una variazione massima di 3°C nei 15 cm).

Per eseguire la misura viene raffreddato il forno con la velocità dell'inerzia termica, circa 4 °C/min; contestualmente alla fibra è appeso un peso pari ad 1Kg.

L'allungamento della fibra sotto l'azione del peso viene rilevato in continuo da un micrometro al quale il peso è collegato viene misurata così la velocità di allungamento della fibra sotto il carico, una semplice regressione permette di ricavare quando questa è uguale a 0,14 mm/min corrispondente alla temperatura di annealing point.

Sempre secondo la normativa si eseguono due misure da fibre del medesimo e vengono prese a valore reale del punto di annealing qualora la temperatura rilevata abbia una deviazione minore a 2°C.

Per i vetri da noi trattati la misura ha mostrato i risultati mostrati in tabella 9

Campione	T <sub>annealing</sub> [C°] misurata	Errore [°C]	T <sub>annealing</sub> [C°] dichiarata
Boro 8330	550	1,8	545
Fiolax Clear	563	1,3	565

Tabella 9: valore dell'annealing point per i due vetri rispetto al valore dichiarato dal produttore

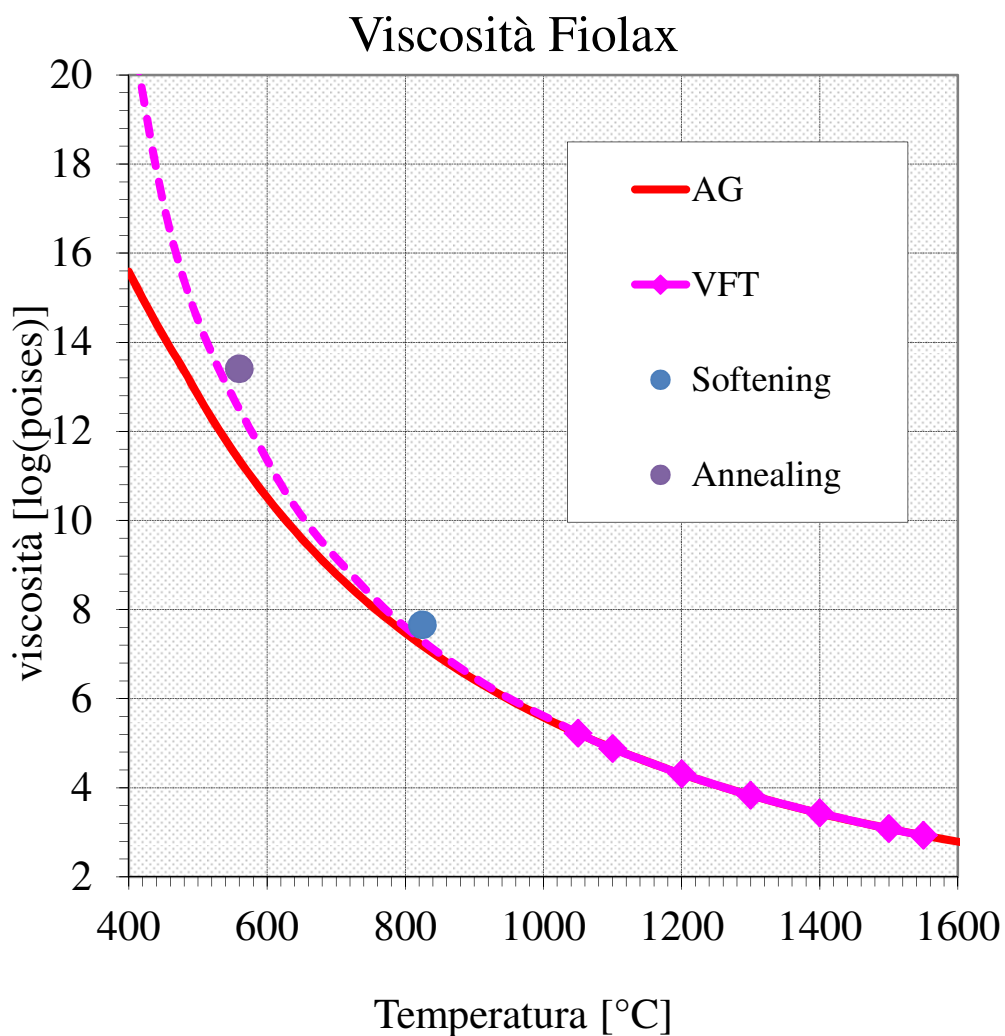


Figura 18: nel grafico ricavato con la sola condizione di vetro stabilizzato inseriamo anche i valori di softening e annealing, esempio del Fiolax Clear.

#### 4.4 MISURA DEL SOFTENING POINT

Con un procedimento simile viene misurato il punto di softening secondo Littelton come descritto dalla normativa ISO 7884-1

In questo caso il forno utilizzato è di dimensioni minori, come già descritto nel paragrafo 3.3.3; la misura viene effettuata in riscaldamento da una temperatura supposta di venti gradi inferiore al punto di softening.

Questi corrisponderà al punto in cui l'estrapolazione o la regressione dei dati mostra un allungamento di un millimetro al minuto sotto l'azione del solo peso della fibra ed indica che il vetro si trova ad una viscosità di  $10^7,4 \text{ Pa s}$

Per rilevare l'allungamento è a disposizione un comparatore ottica a cui si interpone un estremità della fibra in allungamento rilevando la posizione ogni trenta secondi.

Le misure di softening anche in questo caso vengono riprodotte più volte e decretate attendibili quando per due fibre la riproducibilità della misura è, secondo norma, di  $1^\circ\text{C}$  sul valore calcolato.

Campione	$T_{\text{soft}} [^\circ\text{C}]$ misura	Errore [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{\text{soft}} [^\circ\text{C}]$
Boro 8330	824	0,9	785
Fiolax Clear	790	0,7	775

Vengono mostrate nella figura 18 le curve di viscosità VFT e AG, del vetro stabile, estrapolate fino a basse temperature per il Boro 8330 in cui sono stati aggiunti i punti di annealing e softening.

Vediamo come sia possibile inserire i due punti in una tendenza generale che verrà corretta in seguito dalla curva AG con le correzioni del valore di entropia.

Lo spostamento della curva verso posizioni del vetro più dure può essere giustificato, nel caso, anche dalla pratica di formazione dei campioni: la fusione del vetro, necessaria a formare i campioni, porta a lunghi tempi di affinamento e l'inevitabile evaporazione di anidride borica con depauperazione del boro nel vetro come già descritto al secondo capitolo.

#### ***4.5 MISURE DI VISCOSITÀ A BASSA TEMPERATURA***

Sfruttando i sistemi descritti e i valori delle viscosità dei punti di annealing e softening abbiamo misurato come tra questi due valori (a circa 150°C di differenza) si estenda la curva di viscosità.

Ciò è significato misurare con il sistema di allungamento delle fibre valori intermedi di temperatura.

Non avendo un riferimento sulla velocità di allungamento utile a ricavare ogni viscosità ci siamo rivolti alla norma 7884-3 come già descritto nel paragrafo 3.3.3.

Conoscendo le dimensioni della fibra, il carico che viene applicato, il tratto sottoposto al riscaldamento e il tempo di allungamento del 2% della lunghezza è possibile, seguendo la norma sopra citata, misurare la viscosità del vetro alla temperatura voluta.

Sono stati rilevati l'allungamento e i tempi in cui questo avviene con sistemi integrati nei due forni. A seconda della temperatura a cui viene condotta la misura variamo i pesi applicati e conduciamo più misure per gli stessi valori di temperatura.

Sono stati misurati, con dispendio di tempo e misure a volte molto lunghe, valori di viscosità da 550° C a 750°C in step diversi per i due vetri.

Come previsto dalla norma, l'errore viene correlato al valore atteso dalla curva VFT o AG, secondo il sistema utilizzato, che in questi range di temperature sono ancora sovrapposte.

Riportiamo in tabella 10 i dati per il Fiolax Clear e nella successiva tabella 11 per il Boro 8330.



Temperatura	Diametro medio [mm]	Peso [g]	Viscosità [Log (dPa s)]	Errore [Log (dPa s)]
550	0,743	1000	14,11	0,74
600	0,694	198	12,68	-0,21
640	0,619	169	11,30	-0,28
650	0,644	5,15	10,74	-0,03
690	0,764	156,74	9,83	-0,23
700	0,604	5,16	9,45	-0,09
720	0,732	1,14	8,94	-0,05

*Tabella 10: dati e risultati della viscosità del Fiolax Clear nell'intervallo di trasformazione*

Temperatura	Diametro medio [mm]	Peso [g]	Viscosità [Log (dPa s)]	Errore [Log (dPa s)]
550	0,637	1000	13,63	0,34
600	0,595	198	12,33	-0,15
650	0,633	156	10,90	-0,14
650	0,594	10,29	10,79	-0,02
700	0,589	3,365	9,64	-0,02
720	0,633	1,183	9,32	-0,10

*Tabella 11: dati e risultati delle misure di viscosità per il Boro 8330 nell'intervallo tra softening ed annealing*

Nell grafico seguente vengono riportati la curva completa dei valori di viscosità del Boro 8330 che per altro vengono inseriti nel calcolo della regressione di A, B e  $T_0$  secondo VFT e rientrano correttamente nell'equazione

considerando

	A	B	T <sub>0</sub>
Boro 8330	-1,2379	5695,0	175,5
Fiolax	-1,0634	4521,8	265,8

Tabella 12: valori delle costanti della funzione di viscosità VFT nei due vetri studiati Analogamente per il Fiolax con il medesimo grafico mostrato precedentemente corretto dai nuovi valori di viscosità.

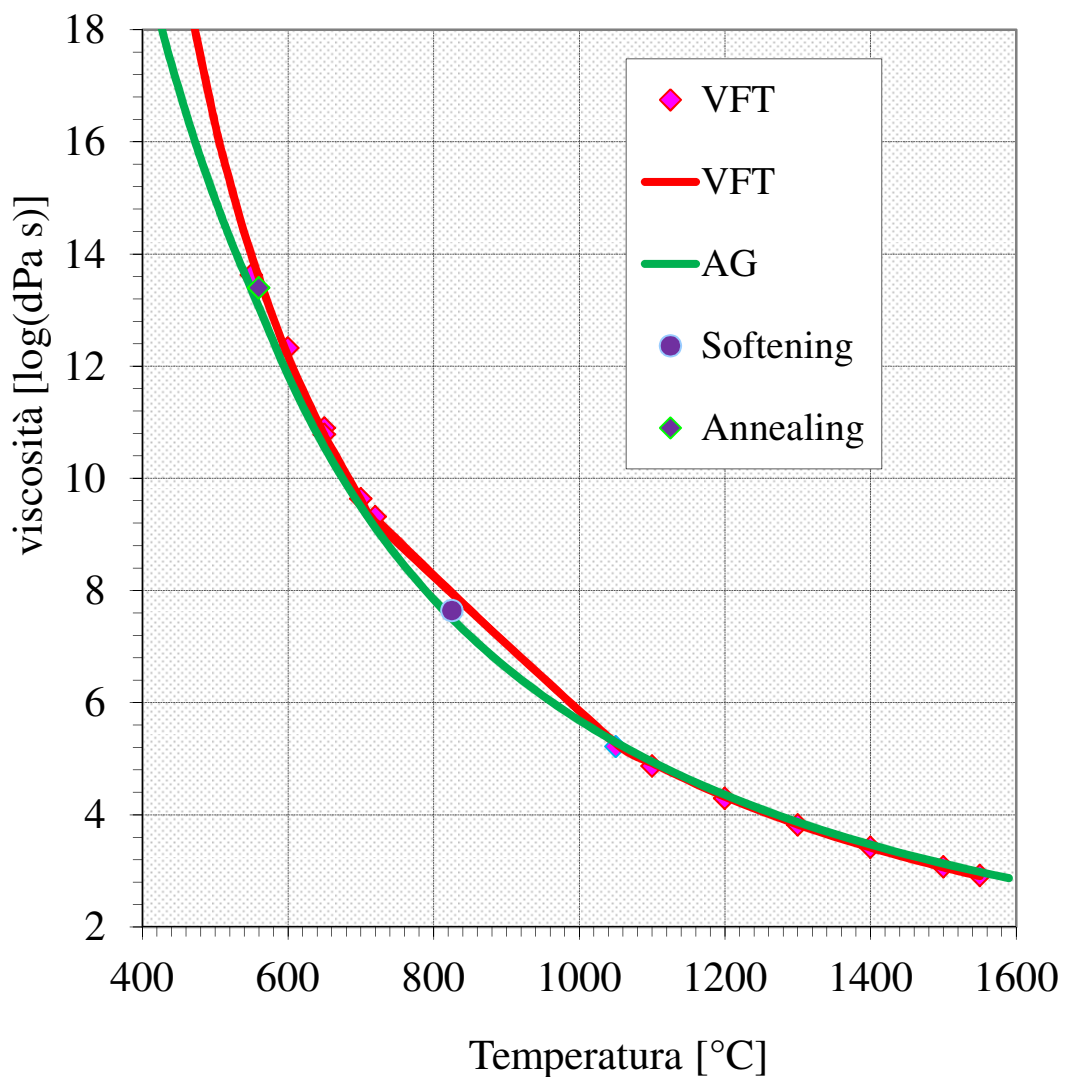


Figura 19: grafico della viscosità del Fiolax Clear rispetto VFT e AG corretto dai valori raccolti a bassa temperatura.

#### 4.6 RISULTATI MISURE DI RILASSAMENTO

Le misure di rilassamento portano a risultati che vanno attentamente analizzati per comprendere a pieno la natura del fenomeno e l'entità che questi interessa ai nostri vetri.

In prima analisi abbiamo fibra caricata con diverse quantità del momento, dipendente dalla quantità di torsione data; questa ovviamente ad una certa temperatura impostata diminuisce nel tempo il momento necessario a mantenere la deformazione.

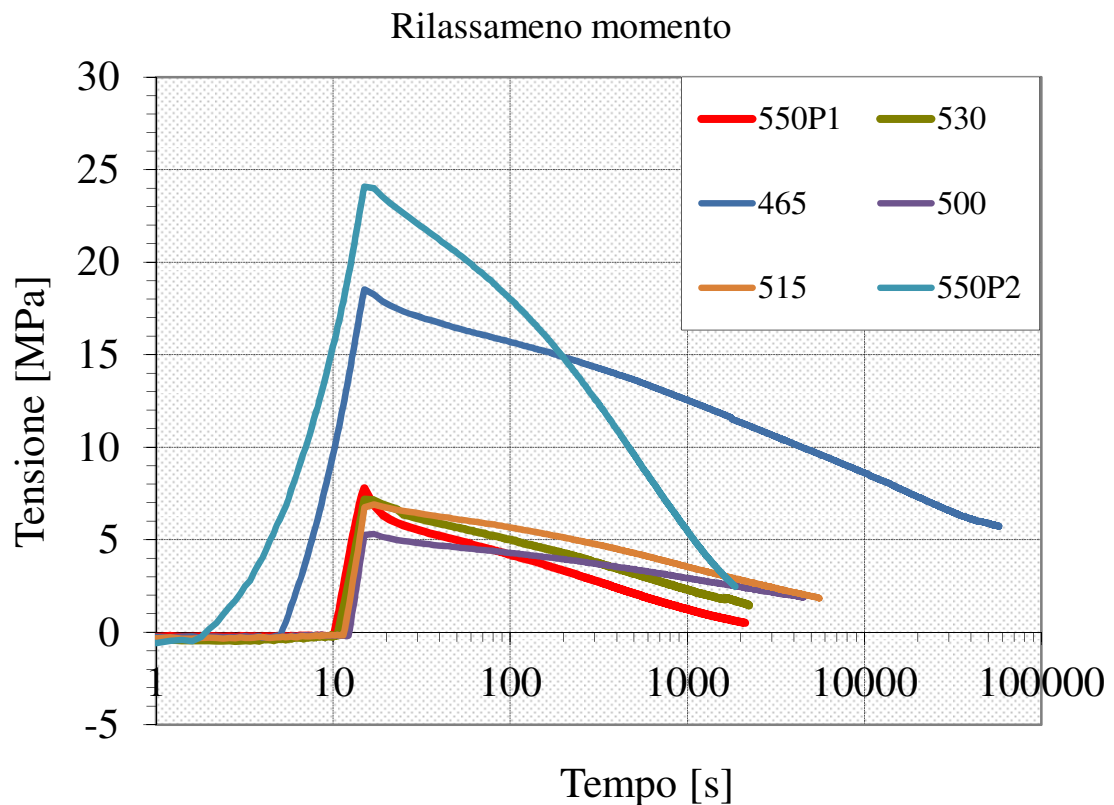


Figura 20: esecuzione dei test torsionali e rilassamento nel vetro Boro 8330 con il sistema già corretto nella lunghezza delle fibre e la rampa di carico.

Questo (esempio del fiolax) però non spiega in nessun modo la caratteristica del materiale oltre al dato sperimentale.

È necessario allora rivedere i dati raccolti, normalizzarli sulle caratteristiche

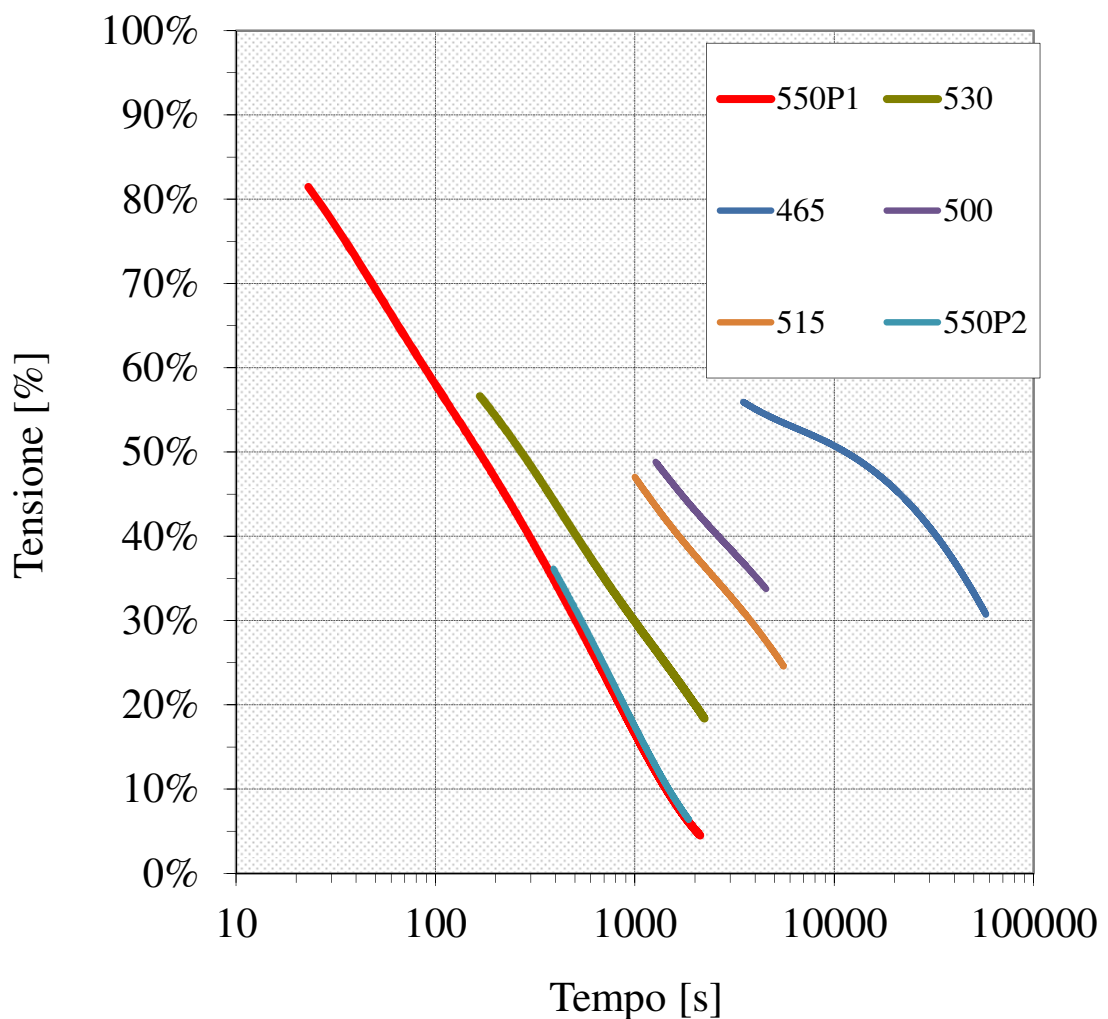
geometriche e fenomenologiche.

La prima delle considerazioni da farsi è la partecipazione della parte fredda ed elastica alla deformazione: grazie alla tabella 13 è possibile avere un esempio della deformazione delle due parti, dove si trova poi la parte di sforzo sopportata dalla parte fredda con la formula (16)

Andiamo dunque ad ignorare i dati relativi alla partecipazione della parte fredda fino ad un contributo allo stress del 70%.

Fiolax Clear						
Rif. Fibra	36	29	30	31	32	
D [m]	1,05E-03	1,05E-03	1,03E-03	1,01E-03	1,13E-03	1)
J [m <sup>4</sup> ]	2,38E-13	2,37E-13	2,25E-13	2,05E-13	3,15E-13	
L <sub>c</sub> [m]	6,00E-02	6 E-02	6,00E-02	6,00E-02	6,00E-02	2)
L <sub>f</sub> [m]	1,20E-01	1,20E-01	1,20E-01	1,20E-01	1,20E-01	
T [°C]	465	500	515	530	550	3)
G [GPa]	23	23	23	23	23	4)
t <sub>c</sub> [s]	11,8	2,6	3,4	4,2	4,8	5)
Grad <sub>Max</sub> [°]	40,2	10,9	14,3	17,5	19,9	6)
Grad <sub>MaxF</sub> [°]	10,6	3,0	4,0	4,3	4,1	
Grad <sub>MaxC</sub> [°]	29,7	7,9	10,3	13,2	15,8	
γ <sub>0</sub>	4,52E-03	1,20E-03	1,54E-03	1,94E-03	2,58E-03	7)
V [°/s]	3,4	4,2	4,2	4,2	4,1	
A						8)
B	6507,2	6507,2	6507,2	6507,2	6507,2	
To [°C]						
a	1,00E+00	9,54E+00	2,28E+01	5,20E+01	1,45E+02	9)

Tabella 13: raccolta dei dati necessari all'interpretazione e corretta formulazione del rilassamento degli stress per il Fiolax Clear



*Figura 21: correzione dei valori del rilassamento secondo la partecipazione della parte calda, grafico affidabile nei tempi e nella percentuale di rilassamento totale*

Dove abbiamo normalizzato le tensioni con il valore massimo dello sforzo; questi viene corretto della parte rilassata durante la fase di carico, secondo la correzione già operata per il modulo elastico al paragrafo 3.3.4 e come indicato da Kurkjian.

Lo sforzo è pari a quanto riportato dalla formula (12). Da qui si può considerare terminata la parte di raccolta dei dati dei tempi di rilassamento, verrà mostrato in seguito come questi dovranno essere inseriti nell'opportuno modello e trattati con lo scopo di indagare le proprietà specifiche del vetro per ogni temperatura.

Boro 8330						
Rif. Fibra	37	25	22	21	19	
D [m]	1,08E-03	9,30E-04	9,11E-04	1,18E-03	1,14E-03	1)
J [m <sup>4</sup> ]	2,69E-13	1,47E-13	1,35E-13	3,81E-13	3,28E-13	
L <sub>c</sub> [m]	6,00E-02	6,00E-02	6,00E-02	6,00E-02	6,00E-02	2)
L <sub>f</sub> [m]	1,20E-01	1,20E-01	1,20E-01	1,20E-01	1,20E-01	
T [°C]	465	500	530	550	550	3)
G [GPa]	23	23	23	23	23	4)
t <sub>c</sub> [s]	7,2	15,0	12,6	15,0	5,0	5)
Grad <sub>Max</sub> [°]	29,2	61,9	51,5	60,2	20,6	6)
Grad <sub>MaxF</sub> [°]	6,4	10,3	12,6	9,8	13,2	
Grad <sub>MaxC</sub> [°]	22,8	51,6	38,9	50,3	7,5	
γ <sub>0</sub>	3,58E-03	6,98E-03	5,15E-03	8,64E-03	1,24E-03	7)
V [°/s]	4,06	4,13	4,09	4,01	4,13	
A						8)
B	6763,5	6763,5	6763,5	6763,5	6763,5	
To [°C]						
a	1,00E+00	1,04E+01	6,08E+01	1,77E+02	1,77E+02	9)

Tabella 14: dati raccolti per tutte le fibre di Boro 8330 testate al rilassamento delle tensioni. Tabella analoga alla 13.

I dati del Fiolax sono mostrati nel grafico precedente, Figura 21, a seguito in Figura 22 quelli del Boro 8330

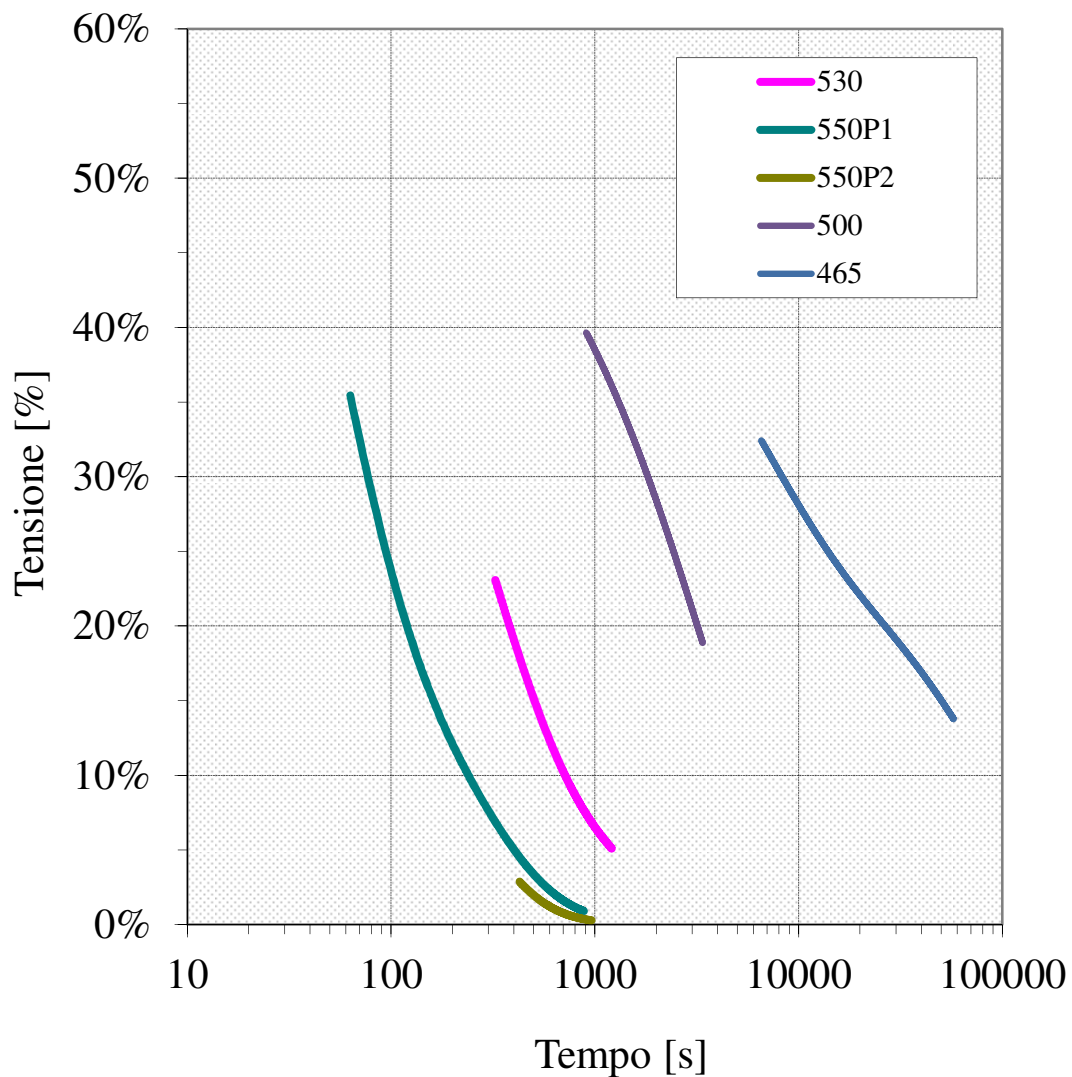


Figura 22: rilassamento corretto alle varie temperature del Boro 8330 normalizzato e escluso della parte elastica

I dati raccolti nelle tabelle 13 e 14 per ogni singola prova, sono omnicomprensivi di tutte le misure fatte precedentemente al rilassamento e a utili alla successiva discussione.

Come si può vedere dalle tabelle riassuntive ci sono una gran quantità di dati raccolti per caratterizzare completamente i tempi di rilassamento. Questi sono:

- 1) le misure del diametro medio, con una deviazione massima del 2% e il momento d'inerzia del secondo ordine

- 2) le lunghezze in condizione calda e fredda
- 3) la temperatura a cui viene condotto il test
- 4) il modulo elastico misurato a freddo per il vetro in considerazione.
- 5) Il tempo del carico
- 6) la quantità di deflessione in gradi totale e parziale per le parti a diversa temperatura
- 7) la deformazione tangenziale ottenuta nonché la velocità di questa
- 8) in ultimo vengono riportati i valori della funzione di viscosità
- 9) la costante che complessivamente raccoglierà l'equazione dello spostamento dei tempi di rilassamento e delle viscosità.

Come descritto al paragrafo 3.3.5 ognuno dei test condotti è stato identificato dalla sua funzione di rilassamento che verrà poi elaborata in una funzione indipendente dai singoli test nell'equazione della master curve.

Le equazioni descritte per il rilassamento dello stress sono rispettivamente:

$$S(t) = \frac{\gamma}{t_1} \sum \{G_i \tau_i e^{-t/\tau_i} [e^{-t_j/\tau_i} - 1]\}$$

E per ogni test con il relativi tempi di carico e deformazione iniziale riportata in tabella 13-14.



FIOLAX

Test	$G_6$	$G_5$	$G_4$		$\tau_6$	$\tau_5$	$\tau_4$
465 °C	664,1	1066,7	2325,6		61	1261	95000
500 °C	1048,2	1352,1	2225,3		41	761	13000
515 °C	1016,6	1570,9	2208,2		41	601	9000
530 °C	1071,5	1230,9	1677,3		31	301	2750
550 °C	712,7	546,8	1482,4		31	141	861

*Tabella 15: pesi e tempi di rilassamento del Fiolax Clear, si noti come già riportato la differenza di ordine di grandezza dai tempi più lunghi a quelli più piccoli che permettono l'elevata precisione del fitting*

BORO 8330

Test	$G_6$	$G_5$	$G_4$	$G_3$	$\tau_6$	$\tau_5$	$\tau_4$	$\tau_3$
465 °C	692,9	480,8	457,6	818,7	21	81	661	5845
500 °C	386,7	677,0	64,9	1488,9	15	141	661	3400
530 °C	814,3	844,7	2268,8	627,8	20	61	261	1213
550 °C	2368,6	663,8	980,1	6,6	15	41	221	883

*Tabella 16: pesi e tempi del rilassamento dello stress nel Boro 8330 da inserire nell'equazione suddetta.*

## CAPITOLO 5: ANALISI DEI RISULTATI DEL RILASSAMENTO

I vari test condotti ci permettono quindi di caratterizzare i due vetri nella loro viscosità al variare della temperatura; i punti raccolti infatti sono ben descritti dalle curve di VFT o AG.

In pratica abbiamo avuto conferma di un'estensione delle curve di viscosità a temperature alle quali fino a prima era affidata una mera stima fatta con valori molto lontani o addirittura competenti alla sola parte del vetro stabilizzato.

Questi dati e la conferma delle curve di viscosità ci saranno molto utili per la successiva modellizzazione dei tempi di rilassamento.

Infatti come l'ultima analisi del rilassamento è quello di correlare i tempi alla viscosità, misurando i primi e conoscendo l'evoluzione del modulo di rilassamento e della funzione di rilassamento dovremmo avere un ulteriore dato della viscosità secondo la formula (7) a conferma delle curve trovate fin ora, salvo un accettabile errore sperimentale.

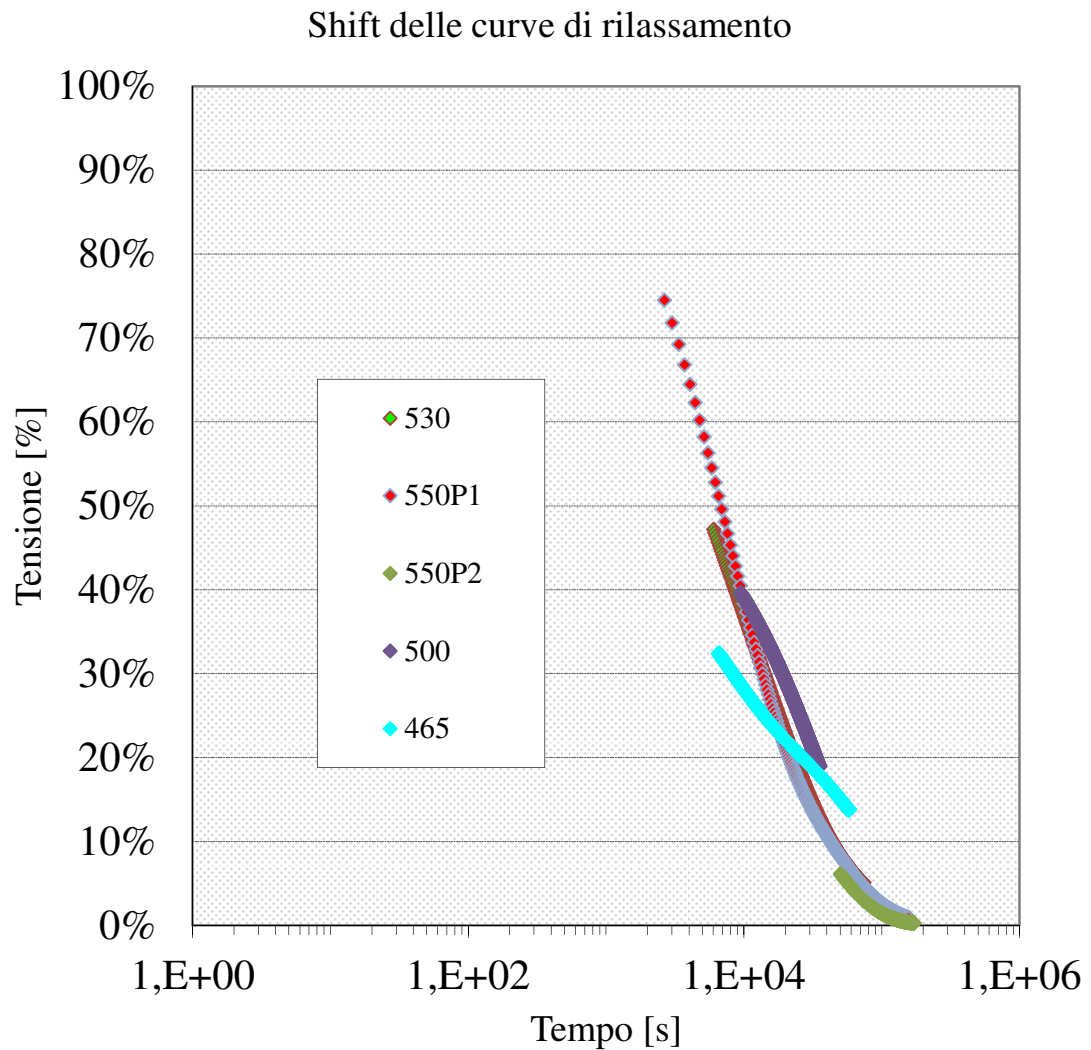
Il grafico dei tempi di rilassamento e i dati raccolti, corretti nei valori del modulo e dello stress imposto devono essere ora shiftati con una funzione di spostamento (nei tempi) adeguata a sovrapporre le curve e a dare un indicazione della riproducibilità dei test ad ogni temperatura.

Come già specificato la temperatura di riferimento sarà quella di 465 °C senza però voler inficiare qualsiasi altro riferimento.

Per ogni tempo del rilassamento grazie al fattore di spostamento "a" viene calcolato il tempo ridotto: questi rappresenta la simulazione alla temperatura di riferimento della velocità a cui i meccanismi agiscono ad altre temperatura. Grazie a questo fattore riusciamo a sovrapporre parzialmente le curve e a discretizzarle lungo la curva master (raccogliendo dei valori discreti per questa).

Cerchiamo quindi di ottenere un buon fitting dei dati ricavati dallo

spostamento dei test a varie temperature.



*Figura 23: spostamento e sovrapposizione delle curve del rilassamento delle tensioni con temperatura di riferimento 465°C per il Boro 8330*

Quindi abbiamo definito per ogni test una funzione di rilassamento basata su una sommatoria delle funzioni dei tempi di rilassamento.

Dobbiamo per altro escludere dai test tutta la trattazione di dati raccolti in un range di tensioni in cui la parte fredda e perciò con una spiccata caratteristica elastica inficia il rilassamento.

Come già mostrato al paragrafo 3.3.5 calcoliamo l'apporto di questa parte e

trascuriamo dove questi sia maggiore del 70%, correggendo i tempi. Ricaviamo il grafico in figura 24 e 26.

È ora necessario, calcolare i tempi ridotti con l'equazione (11) mostrata al paragrafo 2.4 del rapporto delle temperature relativamente alla viscosità che andiamo a simulare, quella di AG considerando quindi il solo B derivante da VFT e non  $T_0$

Ne risultano i grafici con la sovrapposizione dei tratti di curva.

Per entrambi i grafici si vede come la simulazione e le dovute correzioni della parte elastica abbiano effettivamente eliminato il primo tratto delle curve.

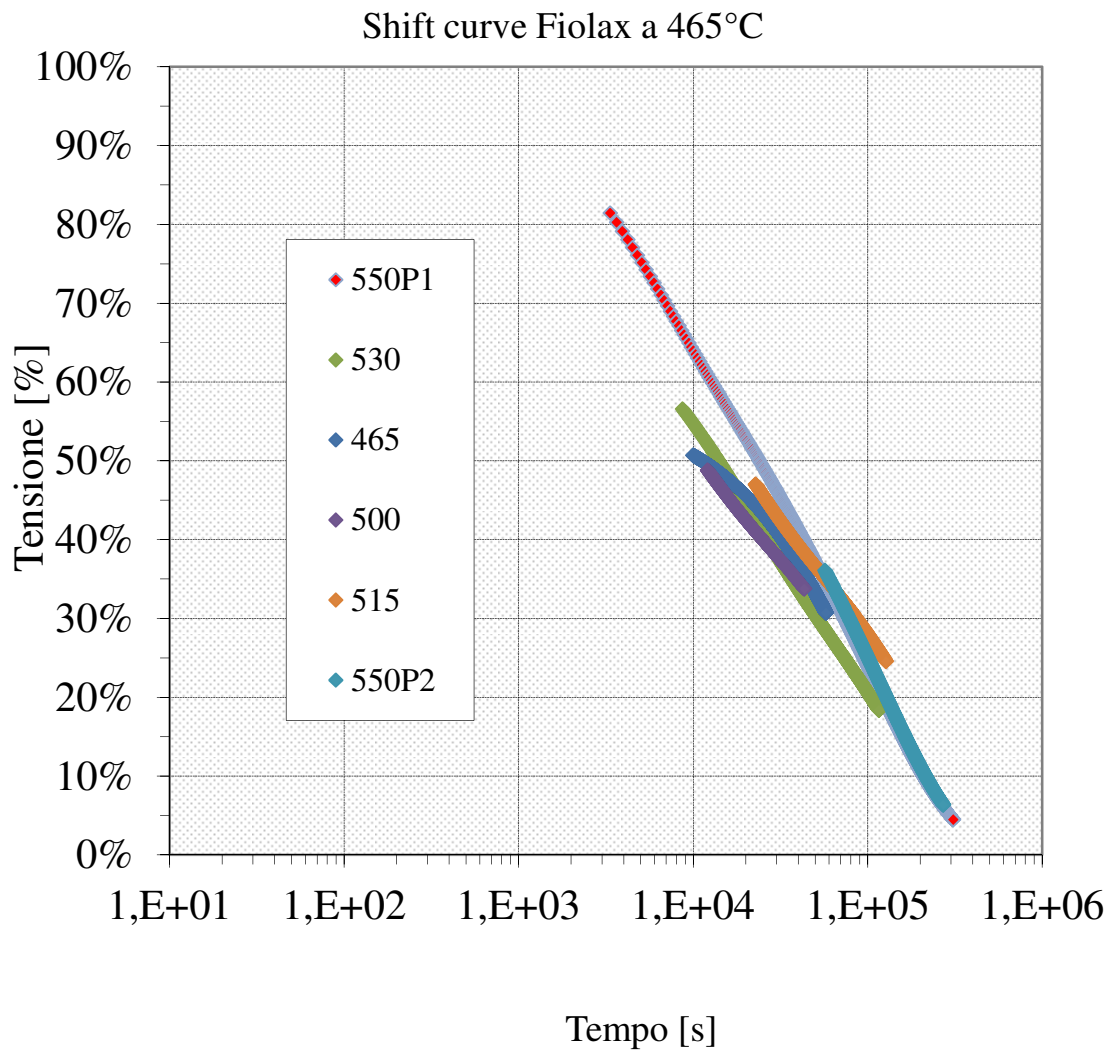


Figura 24: spostamento e sovrapposizione delle curve del rilassamento delle tensioni

con temperatura di riferimento 465°C per il Fiolax Clear

Rispetto alla variazione del fattore di spostamento con le temperature si hanno i relativi grafici di sovrapposizione del rilassamento alle varie temperature.

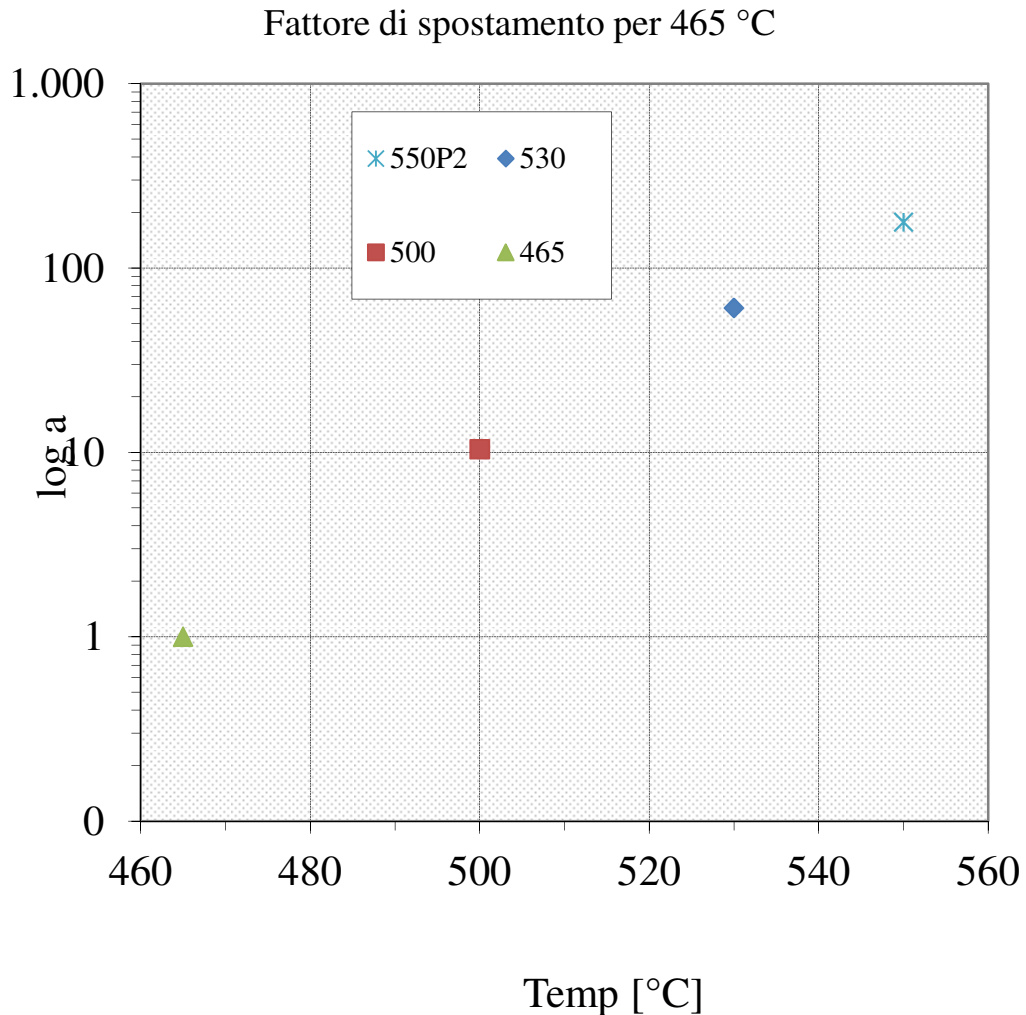


Figura 25: valore del fattore di spostamento come funzione della viscosità a determinate temperature e dei tempi di rilassamento per il Boro 8330 analogo a quello del Fiolax

Questi andranno a descrivere una funzione generale del rilassamento detta “master curve” ad una cerata temperatura che verrà descritta dalla funzione di rilassamento analoga a quelle trovate nei vari casi e caratteristica del materiale.

Dunque non resta che fittare le varie curve sovrapposte con la curva master

Master	G6	G5	G4	G3	$\tau 6$	$\tau 5$	$\tau 4$	$\tau 3$
Fiolax	0,1229	0,0527	0,4326	0,1000	8689	22505	79550	309068
Boro 8330	0,5269	0,4732	0,0225		4778	23526	156258	

Tabella 17: valori dei tempi di rilassamento e dei pesi della funzione di rilassamento "Master curve" proveniente dalla sovrapposizione alla temperatura di riferimento di 465°C

Che graficamente significa aver costruito per ognuno dei due vetri

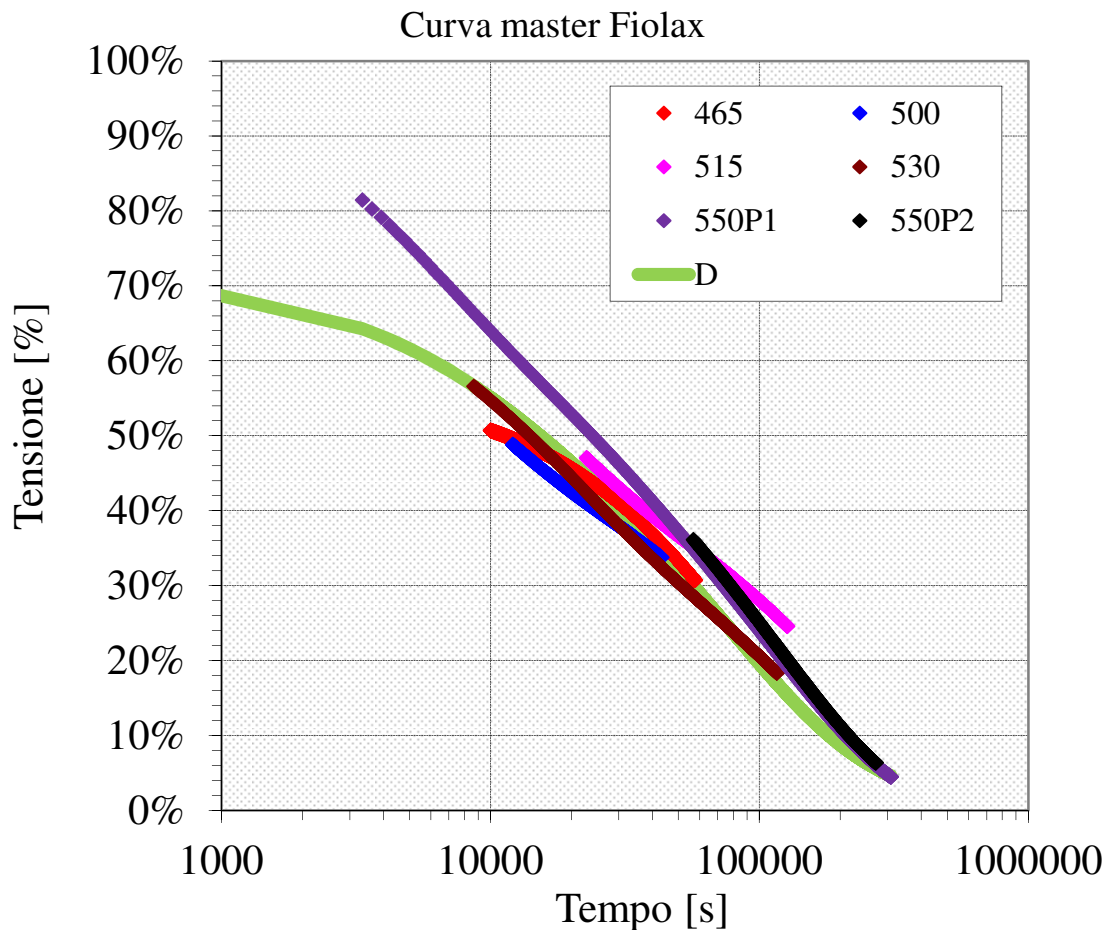


Figura 26: Curva Master "D" del rilassamento per il Fiolax Clear, che ben interpreta la sovrapposizione dei vari test valida solo oltre al 70% della tensione dagli errori commessi nelle misure

E analogamente per il boro 8330.

Si può vedere come la curva devii notevolmente e non abbia alcuna predizione sopra il 70% della tensione, artificio dato dall'esclusione a priori dei dati giustificato per la loro promiscuità con il comportamento di carica della parte fredda.

Trovata questa descrizione generale per i tempi di rilassamento possiamo verificare le funzioni di rilassamento con l'unico sistema di controllo disponibile per i dati raccolti: la corrispondenza di viscosità.

Come descritto nel paragrafo 2.4 andiamo a definire la viscosità dalla formula (7) con il modulo di rilassamento fratto l'integrale della funzione di rilassamento nel tempo totale e ad ogni temperatura significa da questo deriva che:

FIOLAX	Secondo VFT	Secondo AG	Rilassamento
Temperatura [°C]	Log $\eta$ [dPa s]	Log $\eta$ [dPa s]	Log $\eta$ [dPa s]
465	19,58	17,28	15,34
500	17,13	15,89	14,47
515	16,23	15,35	14,31
530	15,41	14,84	13,69
550	14,43	14,20	13,13

*Tabella 18: confronto dei valori di viscosità ricavati con i diversi sistemi di misura, relativamente al vetro stabilizzato, alla funzione che considera l'entropia inserita dalla lavorazione e dalla funzione di rilassamento.*

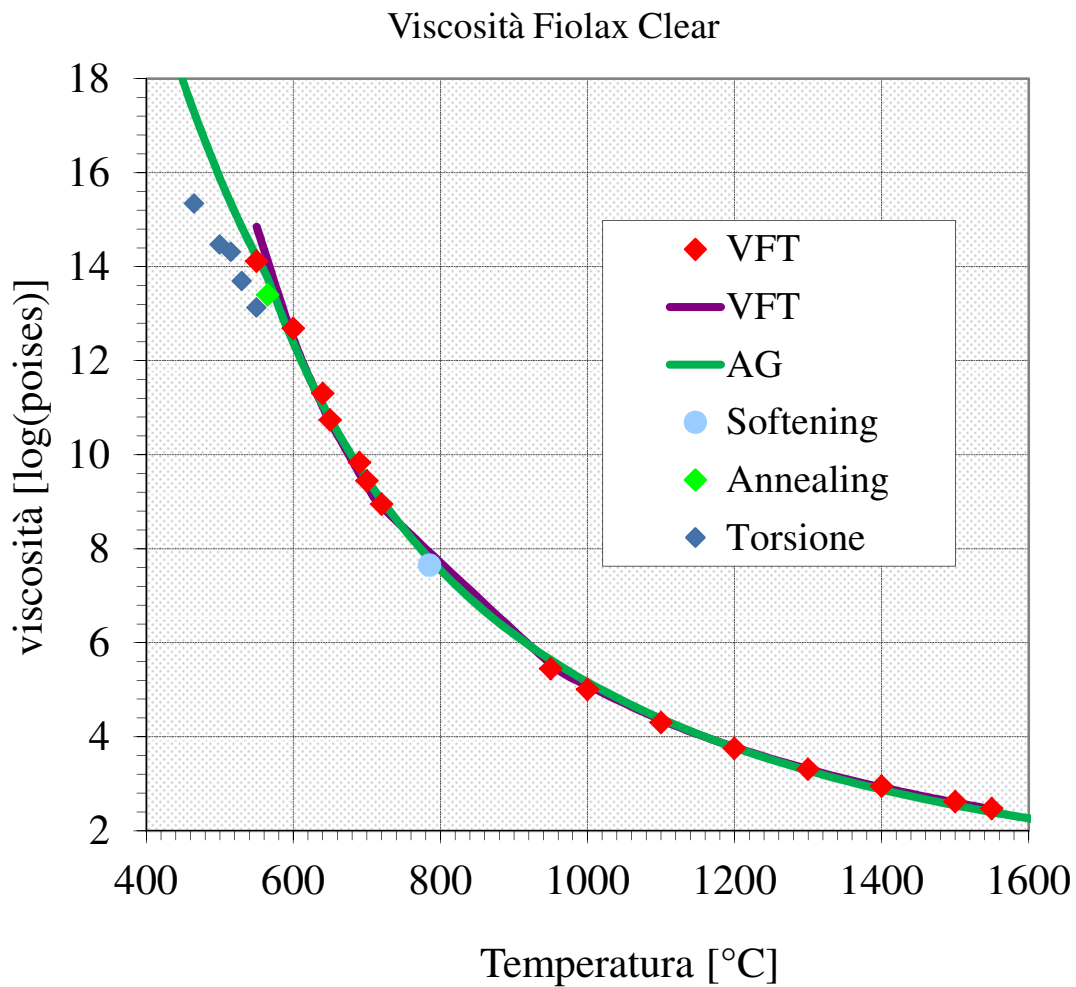


Figura 27: inserimento nel grafico della viscosità dei punti ottenuti dalle funzioni di rilassamento come mostrato precedentemente per il Fiolax Clear

Possiamo vedere come vi sia una sostanzialmente una comunanza dei dati ottenuti con i test precedenti e quelli ottenuti dai tempi di rilassamento.

La discrepanza però è evidente ed è giustificata dall'errore sperimentale.

Questo possiamo stimarlo importante dai 25°C ai 35°C, ragionevole però se consideriamo che:

- La formazione delle fibre impegna una storia termica particolare per le fibre e probabilmente una temperatura fittizia più alta di quella da noi stimata.
- Il vetro non è stato stabilizzato correttamente alle temperature dei test



né ricotto alla temperatura di annealing a causa dell'impossibilità tecnologica di queste operazioni.

- Alcuni errori geometrici e dimensionali sono inevitabili visto il sistema primitivo utilizzato.

In analogia con questo vediamo come le misure eseguite per il Boro 8330 siano analoghe nei risultati.

Boro 8330	Secondo VFT	Secondo AG	Rilassamento
Temperatura [°C]	Log $\eta$ [dPa s]	Log $\eta$ [dPa s]	Log $\eta$ [dPa s]
465	18,43	17,28	14,93
500	16,31	15,89	13,71
530	15,54	14,84	12,43
550	13,97	14,20	12,47

*Tabella 19: tabella anloga alla precedente che mostra i risultati di viscosità per il Boro 8330 rispetto alla stima delle due equazioni di viscosità e la misura dai tempi di rilassamento*

Ancora una volta i dati sono in linea con una tendenza generale della viscosità e possiamo, a rigor di logica, considerarli come ottimi dati con tutte le misure fermo vanno aggiunte altre piccole considerazioni sulla realizzazione dei test:

- Nel forno vi possono essere parti non soggette ad un controllo di temperatura ideale.
- Le correzioni non previste nell'elaborazione dei dati di misura.
- Una temperatura fittizia più bassa di quella reale porta a sovrastimare la viscosità sotto il punto di annealing.

aumentandola ragionevolmente di pochi gradi vi sarebbe una netta diminuzione della deviazione della misura dai dati teorici, ma non abbiamo

dati scientifici a supporto per farlo

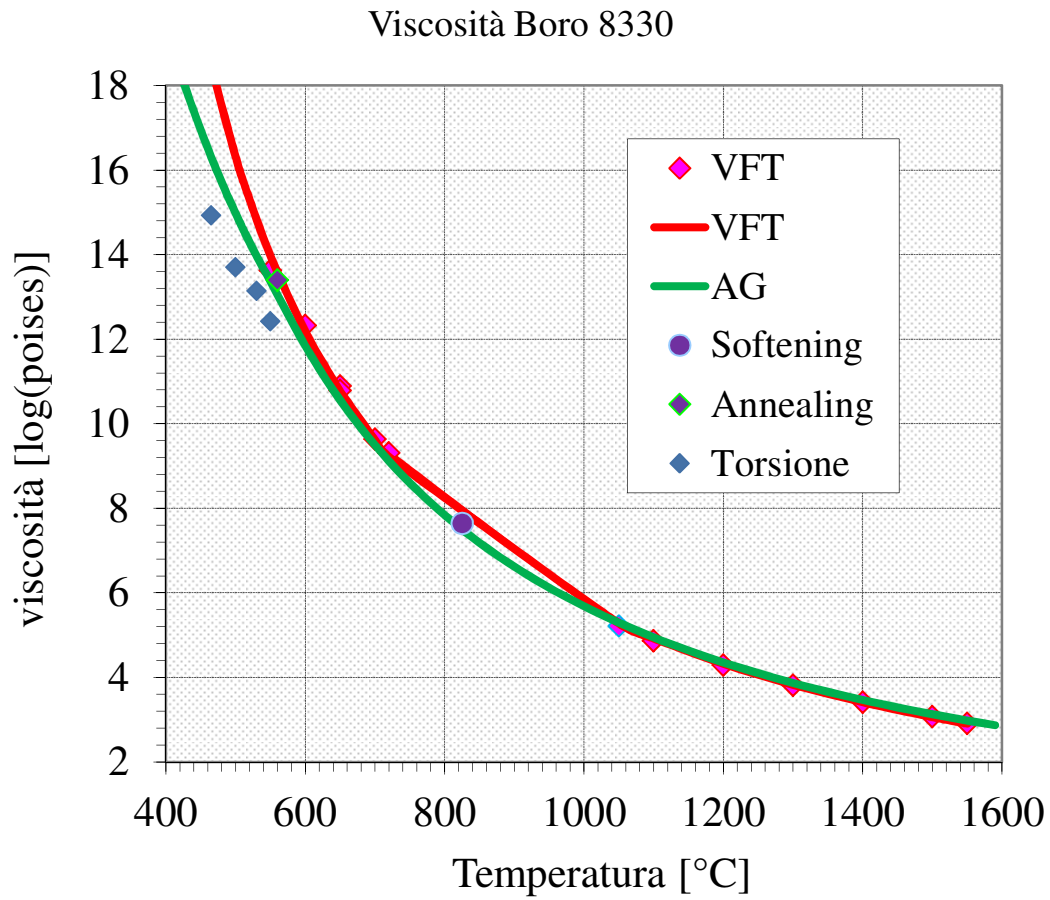


Tabella 20: inserimento nel grafico della viscosità dei punti ottenuti dalle funzioni di rilassamento come mostrato precedentemente per il Boro 8330

## CONCLUSIONI

Al termine del tirocinio svolto presso la stazione sperimentale del vetro e come mostrato da questo lavoro è stato possibile registrare risultati apprezzabili e soddisfacenti le aspettative.

Abbiamo ottenuto infatti una stima importante dei dati di rilassamento dei vetri analizzati, imparando a conoscere le caratteristiche a diverse temperature e rapportandole fra loro, confermando il tutto grazie al collegamento con le misure normate della viscosità. Sarà possibile perciò avere dei dati completi per le simulazioni del comportamento durante la lavorazione e manipolazione del vetro, considerando di svolgere un lavoro analogo a quello descritto.

Fino ad oggi ci era impossibile conoscere il comportamento in modo continuo ed era improbabile simularlo in un'analisi completa utilizzando i soli dati di letteratura, inesistenti per i vetri da noi studiati e in generale per quelli con composizione non silico-sodico-calcica e sarà facile in futuro approfittare di questo lavoro per riapplicare in modo veloce e affidabile le misure del rilassamento e della viscosità.

Affidabilità e celerità che dovranno essere garantite da una riduzione degli errori sperimentali da me commessi in questa occasione aumentando la precisione della misura e stabilizzando le fibre alla temperatura di misura o di ricottura. Escludendo dalle misure la storia termica, sarà possibile passare dalla stima da noi eseguita ad una misura precisa, con tanto di precisione negli errori e quasi certamente sarà visibile la sovrapposizione delle misure di viscosità ricavate indirettamente e dalle condizioni normate, senza abbandonarne nessuna.

Una parte importante del lavoro da me svolto riguarda invece la capacità per il laboratorio di formare i campioni, fibre, con una procedura veloce e precisa garantendo l'omogeneità dimensionale per una quantità elevata di fibre il tutto nei tempi di una mezza giornata lavorativa, condizione importante nell'ottica di rendere queste misure disponibili economicamente per le aziende.

Solo questa ultima parte soddisfa le migliori ipotesi iniziali e garantisce la continuità del progetto, oltre ad avere richiesto una parte importante di impegno e tempo.

Rimane invece da sostituire o comunque da migliorare la geometria del sistema di misura dei carichi torsionali; se nell'ottica di misura delle proprietà del rilassamento rispecchia le attese e rende dei risultati apprezzabili, si evidenzia invece ancora troppa parte della fibra non venga esposta alla temperatura di misura omogeneamente e una parte considerevole di errore viene introdotta per i tempi di carico non istantanei.

Con tutto questo sarà già possibile per il progetto ASIMOV migliorare la conoscenza dei componenti rispetto alla storia termica durante la lavorazione, ipotizzando le corrette tensioni residue grazie al rilassamento continuo in lavorazione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C.R. Kurkjian. *Relaxation of torsional stress in the transformation range of a soda lime silica glass*. Physics and Chemistry of glasses. 1963; 4: 128-136.
- [2] P.L. Kirby, *Kinetics of Mechanical relaxation processes in inorganic glasses*
- [3] Macedo P.B, Napolitano A., J.Res. 1967; 71A (3), 231-238
- [4] Tool, A.Q.,J. Res. 1945; 34,199-211
- [5] Adam G, Gibbs JH. *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*. J Chem Phys. 1965; 43(1):139-46.
- [6] Narayanaswamy OS. *Model of structural relaxation in glass*. J Am Ceram Soc. 1971;54(10):491-8.
- [7] A.F. Van Zee, H.M. Noritake. *Measurement of stress-optical coefficient and rate of stress release in commercial soda-lime glasses*. J. Amer. Ceram. Soc. 1958; 41: 164-175.
- [8] Rekhson S.M. *Modeling of viscoelastic and structural relaxation in glass*. J Non Cryst Solids. 1985;73(1-3):151-64.
- [9] Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. 1961: Wiley. New York
- [10] Douglas R.W., Jones G.A. J.Soc. Glass Tech, 1948; 32: 309-316
- [11] Taylor N., McNamara E.P., Sherman J.. J.Soc. Glass Tech., 1937; 21: 61-70.
- [12] ISO 7884-3. *Determination of viscosity by fibre elongation viscometer*. International standard, 1987.