



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

TESI DI LAUREA IN

INGEGNERIA MECCANICA E MECCATRONICA

**VETRI RINFORZATI PER TEMPRA CHIMICA**

*Relatore: Ing. Enrico Bernardo*

*Laureanda: Francesca Bertelle IMM593670*

Anno Accademico 2012/2013

## SOMMARIO

La tesi discute le proprietà e il processo di fabbricazione dei vetri rinforzati per tempra chimica e analizza i recenti sviluppi del processo di scambio ionico e il nuovo campo dei vetri ESP. In particolare si studia il campo di applicazione dei vetri per schermi e touch screen per dispositivi elettronici portatili, come telefoni cellulari, smartphone, tablet, navigatori satellitari, terminali di informazione e simili.

Vengono introdotte le principali problematiche della produzione e del rinforzo dei vetri e sono presentate le ricerche e le soluzioni adottate dalla Corning, ditta leader nel settore. Gli studi finalizzati al miglioramento e all'ottimizzazione del rinforzo per tempra chimica sono basati innanzitutto sull'analisi della composizione a livello molecolare e successivamente sulle possibili modifiche ai parametri di processo della tempra chimica.

Dopo una sintetica introduzione alle generalità del vetro, quali la composizione, le proprietà e le principali tecnologie di produzione (rispettivamente capitoli 1,2 e 3), si analizzano i metodi di rinforzo del vetro tradizionali (capitolo 4). Successivamente si descrivono gli sviluppi più recenti nel campo della tempra chimica, con particolare attenzione agli ESP glass, ultima frontiera nel campo dei vetri rinforzati (capitolo 5). Nell'ultimo capitolo (capitolo 6) si illustrano le applicazioni del vetro rinforzato, i motivi per cui si preferisce il vetro ad altri materiali e sono introdotti brevemente i vetri rinforzati per tempra chimica oggi più diffusi sul mercato. Infine si illustrano gli sviluppi futuri dei vetri rinforzati, nel campo dei dispositivi elettronici.

# INDICE

## 1 - Struttura e composizione del vetro

1.1 - Definizione di vetro	5
1.2 - La vetrificazione	5
1.3 - Il vetro di silice e le sue proprietà	6
1.3.1 - La silice	6
1.3.2 - Proprietà del vetro di silice	7
1.4 - Altri tipi di vetro	7
1.4.1 - Componenti del vetro	8
1.4.2 - Principali tipi di vetro	9
1.5 - Difetti del vetro	11

## 2 - Proprietà del vetro

2.1 - La viscoelasticità	12
2.2 - Proprietà meccaniche	13
2.3 - Proprietà termiche	14
2.4 - Proprietà chimiche	15
2.5 - Proprietà elettriche	15
2.6 - Proprietà ottiche	15

## 3 - Tecnologie di produzione e lavorazione del vetro

3.1 - I punti di lavorazione	17
3.2 - La fusione	17
3.3 - L'affinazione	18
3.4 - La formatura	18
3.4.1 - Colata e stampaggio	18
3.4.2 - Laminazione o procedimento "float"	18
3.4.3 - Tiratura delle lastre in continuo	19
3.4.4 - La filatura	20
3.4.5 - Vetro retinato e stampato	20
3.5 - Ricottura	20
3.6 - Trasformazioni del vetro piano	21

## 4 - Metodi di rinforzo del vetro

4.1 - La tempra termica	22
4.2 - La tempra chimica	24
4.2.1 - La diffusione - Le leggi di Fick	26
4.3 - Vetri stratificati	27
4.4 - Vetri laminati	28

## 5 - Sviluppi della tempra chimica

5.1 - Composizione dei vetri per tempra chimica	29
5.1.1 - Vetri alcalino-allumino-silicati per tempra chimica	30
5.1.2 - Vetri contenenti fosforo	35
5.2 - Lo scambio ionico	42
5.2.1 - Lo scambio ionico con pretrattamenti termici	43
5.3 - ESP glass	48
5.3.1 - Engineered stress profile	48
5.3.2 - Effetti del doppio scambio ionico sull'affidabilità del vetro	49
5.3.3 - La frattura nei vetri ESP	50
5.3.4 - Effetti dello scambio ionico multiplo sulla resistenza e frantumazione del vetro	54
5.3.5 - Misurazione delle tensioni residue in un vetro temprato chimicamente	58
5.3.6 - ESP e doppio scambio ionico in vetro sodico-calcico	59
5.4 - Vetri laminati temprati chimicamente	62

## 6 - Applicazioni del vetro rinforzato

6.1 - Il vetro come materiale per display	69
6.2 - Gli schermi LCD e AMLCD	71
6.3 - I dispositivi con touchscreen	73
6.4 - Gli schermi per dispositivi elettronici	75
6.5 - I vetri rinforzati per tempra chimica sul mercato	77
6.6 - Il vetro flessibile e sviluppi futuri	79

<b>Conclusioni</b>	81
--------------------	----

<b>Bibliografia</b>	82
---------------------	----

# CAPITOLO 1 - Struttura e composizione del vetro

## 1.1 - Definizione di vetro

Si definisce vetro un materiale solido amorfo, ottenuto per transizione vetrosa.

Si dice amorfo un materiale caratterizzato da un' irregolarità strutturale completa e omogenea.

La struttura senza alcuna organizzazione spaziale è tipica dello stato liquido, in effetti un vetro deriva da una solidificazione senza cristallizzazione: si tratta sostanzialmente di un liquido sottoraffreddato, la cui viscosità aumenta fino a poter considerare solido il materiale.

I vetri tradizionali sono ottenuti per fusione di minerali cristallini, risultano perciò composti da ossidi inorganici in proporzioni variabili. Il componente principale è la silice,  $\text{SiO}_2$ , a cui vengono aggiunti degli additivi che permettono di ottenere determinate caratteristiche.

Si possono tuttavia ottenere vetri da altri materiali, diversi dalla silice, se le loro proprietà lo permettono: i liquidi che hanno la possibilità di vetrificare vengono detti vetrogeni e sono caratterizzati da un'alta viscosità in corrispondenza della temperatura di fusione.

La viscosità della silice, alla temperatura di fusione  $T = 1720 \text{ }^\circ\text{C}$ , è pari a  $10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , (mentre l'acqua a temperatura ambiente ha viscosità di  $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) perciò è un materiale vetrogeno.

L'elevata viscosità è in genere dovuta all'elevato sviluppo o alla complessità delle unità strutturali del materiale, che ne può impedire o limitare il movimento. Se il liquido non riesce a scorrere, al calare della temperatura si verifica un progressivo irrigidimento e avviene la solidificazione senza che il materiale abbia la possibilità di costituire un reticolo. Ne deriva un solido metastabile, con proprietà di assoluta isotropia.

## 1.2 - La vetrificazione

La vetrificazione si verifica quando non avviene la formazione di reticolo cristallino all'interno del materiale. In questo modo, però, esso non raggiunge una forma stabile: lo stato vetroso non è la configurazione con la minore energia libera, ma deriva dall'irrigidimento del liquido; non si ottiene uno stato di equilibrio termodinamico.

La condizione per cui si ottiene un vetro invece di un solido cristallino è legata alla velocità di raffreddamento: quando essa supera la velocità di nucleazione e accrescimento dei grani cristallini si ottiene una struttura amorfa.

In fig. 1 si osserva come varia il volume specifico in funzione della temperatura e si può notare la differenza fra un materiale che cristallizza (linea blu) e uno che vetrifica (in rosso).

Nel passaggio da liquido a cristallo avvengono due fenomeni di contrazione di volume: uno è puramente termico, l'altro è dovuto alla formazione di cristalli che organizzandosi secondo una struttura ben definita determinano un impaccamento maggiore, aumentando la densità.

Se il liquido non forma cristalli manca la seconda componente descritta, e la contrazione del solido è solamente di tipo termico, dovuta cioè alla variazione dell'oscillazione degli atomi attorno ad un punto di equilibrio, che viene identificato come "lunghezza di legame" o distanza interatomica.

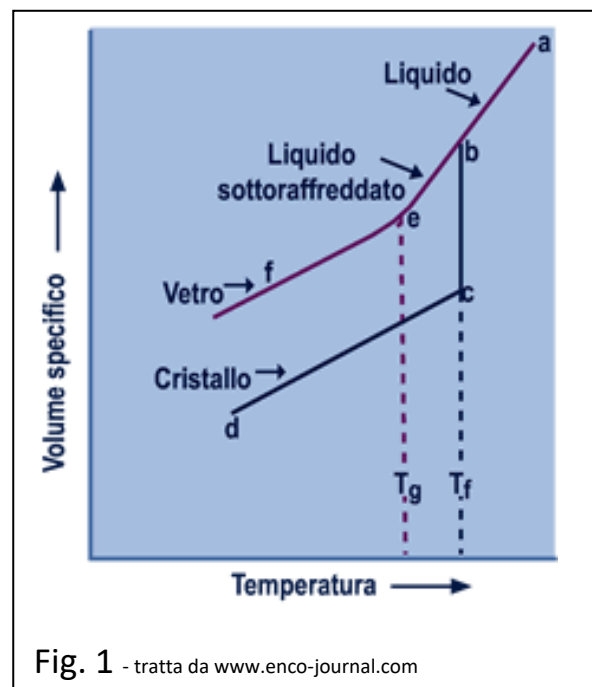


Fig. 1 - tratta da [www.enco-journal.com](http://www.enco-journal.com)

Si nota che la trasformazione da liquido a vetro non è istantanea, caratterizzata da un punto di discontinuità, ma progressiva: la mobilità delle unità strutturali cala gradualmente fino a bloccarsi.

Il fattore più importante che si ricava dal diagramma è la temperatura di trasformazione o di transizione,  $T_g$ , definita come temperatura di passaggio da liquido sottoraffreddato a vetro: al di sotto di  $T_g$  la viscosità del materiale aumenta al punto da poter essere considerato un solido.

La  $T_g$  non è un valore ben determinato, in quanto dipende dalla velocità di raffreddamento; se il raffreddamento è veloce la transizione allo stato vetroso avviene più velocemente, quindi a  $T_g$  maggiori e il volume specifico si blocca a valori più alti. Ad un raffreddamento più lento corrisponde una temperatura di transizione minore e una densità maggiore.

### 1.3 - Il vetro di silice e le sue proprietà

Pur essendo un materiale amorfo, il vetro possiede una struttura definita al livello delle unità strutturali, le quali mantengono la propria forma dopo la fusione.

Nel caso della silice le unità fondamentali sono i tetraedri silicici  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Sia nella silice cristallina che allo stato vetroso, i tetraedri sono collegati fra loro tramite i vertici, ovvero tramite gli atomi di ossigeno, che creano un legame misto ionico - covalente con l'atomo di silicio al centro del tetraedro. Ogni atomo di ossigeno è in compartecipazione con due diversi tetraedri in modo da formare il collegamento e proprio per questa proprietà vengono denominati "ossigeni pontanti".

#### 1.3.1 - La silice

La silice è un materiale polimorfo: allo stato cristallino può avere tre fasi solide, ognuna stabile in un intervallo di temperature.

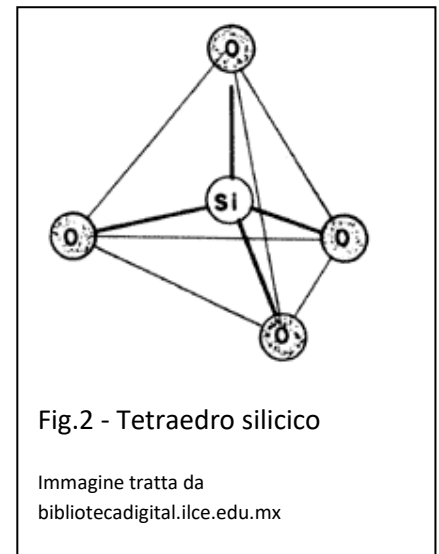
Le tre forme che può assumere la silice sono:

- quarzo, stabile fino a  $867^\circ\text{C}$ ,
- tridimite, nell'intervallo da  $867$  a  $1470^\circ\text{C}$ ,
- cristobalite, da  $1470^\circ\text{C}$  alla temperatura di fusione di  $1720^\circ\text{C}$ .

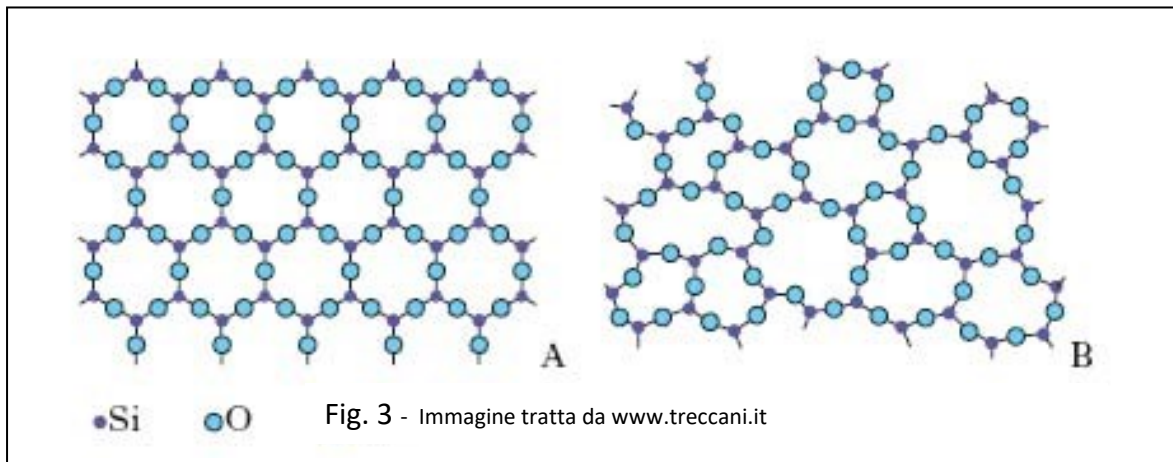
Esse si distinguono per la disposizione che i tetraedri assumono sul piano e nello spazio. Per passare da una configurazione all'altra si deve realizzare una trasformazione "ricostruttiva": si devono rompere i legami fra i vertici e ricostruire di nuovi, che rispettino l'ordine definito per la configurazione stabile. Questo tipo di trasformazione richiede un alto picco di energia per rompere i legami, per questo motivo all'aumentare della temperatura avvengono le trasformazioni ricostruttive (da quarzo a tridimite e da tridimite a cristobalite), mentre al raffreddamento le configurazioni tendono a restare "bloccate" alla forma raggiunta. Le tre configurazioni hanno a loro volta diverse sottovarianti (quarzo  $\alpha$  e  $\beta$ , tridimite di bassa, media o alta temperatura, cristobalite  $\alpha$  e  $\beta$ ), che si formano attraverso la rotazione dei tetraedri attorno ai vertici. La rotazione è una trasformazione "dislocativa" e l'energia di attivazione è molto minore delle trasformazioni ricostruttive, perché non si rompono né si creano legami chimici, ma avvengono solo spostamenti.

Per questo motivo al raffreddamento avvengono con più probabilità trasformazioni dislocative e non ricostruttive.

Alla fusione, che per la silice pura avviene a  $1720^\circ\text{C}$ , i tetraedri silicici vengono parzialmente disconnessi e disordinati e vista l'estrema difficoltà delle trasformazioni ricostruttive è altamente improbabile che al raffreddamento la silice ricristallizzi, formando di nuovo cristobalite. Essa tende a solidificarsi senza cristallizzare, dando origine al vetro di silice.



In figura 3 si può osservare come dalla struttura cristobalite (A), formata da esagoni disposti su un piano, si ottenga la struttura disordinata di un vetro (B), che comunque mantiene una struttura ad anelli, formati da diversi numeri di tetraedri, orientati casualmente.



### 1.3.2 - Proprietà del vetro di silice

L'irregolarità strutturale conferisce al vetro una assoluta isotropia, di fondamentale importanza per le applicazioni del vetro, in particolare quelle ottiche.

Il vetro di silice è dotato di eccellenti proprietà dovute alla composizione, quali l'elevatissima stabilità chimica e un basso coefficiente di espansione termica. D'altra parte, viste le alte temperature di fusione e di rammollimento e l'altissima viscosità, è di difficile lavorazione.

Il legame chimico di tipo misto ionico-covalente è un legame "forte" e parzialmente direzionale. Questo fattore influisce sulle proprietà meccaniche del materiale: per la natura del legame chimico il vetro di silice è caratterizzato da una grande rigidità, che determina valori elevati del modulo elastico, dell'ordine di 70 GPa.

Sempre per la natura chimica, si può stimare una resistenza teorica dei vetri di silicio dell'ordine di 10-30 GPa. Tuttavia il comportamento a rottura è di tipo fragile: le dislocazioni possono muoversi solo attraverso la rottura e la ricostruzione dei legami chimici, ma essendo legami forti è impossibile che avvenga un processo simile (se non presso la temperatura di rammollimento). Il comportamento fragile del vetro di silice influisce sulla sua resistenza: si creano cricche o microcricche durante la formatura e la lavorazione, che determinano un'notevole intensificazione locale dello sforzo; la resistenza reale del materiale viene abbattuta fino a valori che vanno circa da 100 a 1000 MPa, in base alla qualità della superficie e ai trattamenti effettuati.

## 1.4 - Altri tipi di vetro

Mentre alcune proprietà del vetro di silice sono eccellenti, come il basso coefficiente di espansione termica e l'elevata stabilità chimica, altre caratteristiche sono indesiderabili, come la fragilità o le elevate temperature di lavorazione. Si può dunque modificare la composizione dei vetri al fine di migliorarne le proprietà fisiche o per conferire proprietà particolari, utili alle specifiche applicazioni.

Bisogna specificare che, a causa del carattere ionico dei legami chimici della silice, l'introduzione di atomi di sostanze diverse (e quindi la creazione di difetti puntiformi) è condizionata dalla necessità di conservare la neutralità elettrica. Per questo motivo il vetro si combina principalmente con ossidi.

In base all'effetto prodotto sulla struttura o sulle proprietà del vetro, le sostanze introdotte sono suddivise secondo una serie di categorie.

### 1.4.1 - Componenti del vetro

In base a come si legano al reticolo, gli ossidi vengono suddivisi in tre categorie:

#### Ossidi formatori di reticolo

Sono denominati "formatori di reticolo" gli ossidi che obbediscono alle regole definite da Zachariasen (nel 1932) riguardo alla struttura delle sostanze vetrogene:

- uno ione di ossigeno è legato a non più di due cationi;
- il numero di coordinazione del catione deve essere minore o uguale a 4;
- I poliedri di coordinazione condividono angoli, ma non lati o facce;
- almeno tre vertici del poliedro sono condivisi.

Le regole sono soddisfatte da  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Questi ossidi sono detti formatori di reticolo perché hanno proprietà tali da formare vetri, da soli o in combinazione fra di loro.

#### Ossidi modificatori di reticolo

Fanno parte dei modificatori di reticolo gli ossidi dei metalli alcalini ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) e alcalino - terrosi ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) e l'ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ ). Quando queste sostanze vengono introdotte in una struttura vetrosa possono modificarla, ma non sono in grado di vetrificare a loro volta, perciò restano incluse nel materiale sotto forma di impurezze. Fra i modificatori di reticolo, i cationi monovalenti, essendo legati più debolmente, sono caratterizzati da una maggiore diffusività, mentre i cationi bivalenti, con un legame più forte, diffondono con più difficoltà, a vantaggio della stabilità chimica.

#### Ossidi intermedi

Vengono denominati "intermedi" gli ossidi che non sono in grado di formare un vetro da soli, ma che in quantità limitate possono entrare a far parte di un reticolo vetroso costituito da ossidi formatori di reticolo. Fanno parte di questa categoria  $\text{BeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

La suddivisione in ossidi formatori di reticolo, modificatori e intermedi non è una suddivisione rigida: il comportamento di alcuni ossidi modificatori e intermedi può variare molto in base alla composizione e all'interazione con altre sostanze.

Una classificazione utile ai fini pratici è definita in base all'influenza che la sostanza introdotta ha sulle proprietà del vetro:

#### Fondenti

I fondenti sono ossidi modificatori di reticolo aggiunti per abbassare la temperatura di fusione e di rammollimento della silice, al fine di facilitare la lavorazione del vetro. Quando vengono introdotti nel vetro, i fondenti si legano all'ossigeno, che perde la caratteristica "pontante", cioè non è più utilizzabile per connettere i tetraedri silicici. In questo modo la riduzione di ossigeni pontanti provoca l'abbassamento della viscosità e di conseguenza l'abbassamento della temperatura di transizione vetrosa, rendendo possibile la lavorazione del vetro a temperature di processo raggiungibili con più facilità. Oltre ad abbassare la temperatura di fusione della silice, i fondenti hanno la proprietà di allungare l'intervallo di temperature entro il quale il vetro solidifica, cioè l'intervallo di lavorazione, rendendo il vetro più "lungo".

I fondenti più comuni sono  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  e danno luogo al vetro sodico - calcico o "soda-lime" (71%  $\text{SiO}_2$ , 12-14%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10-12%  $\text{CaO}$ , 1-4%  $\text{MgO}$  più altri componenti in minori quantità), che è il vetro più diffuso ed economico. Altri fondenti diffusi sono l'ossido di potassio,  $\text{K}_2\text{O}$ , che può sostituire in parte o del tutto l'ossido di sodio, e l'ossido di litio,  $\text{Li}_2\text{O}$ , che però va inserito solo in piccole quantità, a causa della tendenza a devetrificare.



### Stabilizzanti

L'introduzione di ossidi nel vetro di silice può abbassare notevolmente la resistenza chimica.

Gli ossidi di calcio (CaO), magnesio (MgO), bario (BaO), piombo (PbO), zinco (ZnO), l'allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e l'anidride borica (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vengono detti stabilizzanti perché rendono i vetri meno soggetti ad alterazioni chimiche rispetto a quelli costituiti solamente di silice e di ossidi alcalini, sostituendosi a una parte della soda e rinforzando il reticolo vetroso.

### Affinanti

La silice fusa è un fluido viscoso, nel quale si trovano disperse numerose bolle gassose, che si formano in conseguenza alla decomposizione dei carbonati o a causa dell'inclusione di aria e umidità nelle materie prime. Per la maggior parte delle applicazioni del vetro è importante riuscire ad eliminare tutte le porosità, attraverso un processo che prende il nome di "affinazione" del vetro. Per effettuare l'affinazione sono necessari dei composti, detti affinanti, che si decompongono ad alta temperatura (oltre 1200°C), liberando bolle di ossigeno le quali, risalendo nel fuso, assorbono le porosità che incontrano fino a raggiungere la superficie. Una volta aggiunti gli affinanti, si porta il materiale a temperature elevate (1450°C), in questo modo la ridotta viscosità permette una rapida eliminazione delle bolle.

Gli affinanti più comuni sono nitrati, solfati e anidride arseniosa.

### Coloranti

Coloranti (in genere ossidi di metalli), decoloranti e opacizzanti sono composti che vengono inseriti nel vetro per conferire trasparenza, opacità o determinati colori.

Di particolare importanza sono i decoloranti, che attraverso un principio fisico (sovrapposizione di un colore complementare che annulla colorazioni indesiderate, come ad esempio il verde del ferro) o chimico (ossidazione o riduzione dell'elemento colorante, che così mitiga l'intensità del colore) correggono la tonalità del colore assunta dal vetro. Il decolorante più importante è il biossido di manganese.

## 1.4.2 - Principali tipi di vetro

In base alla composizione e alle applicazioni si può definire una classificazione generale dei principali tipi di vetro

### Vetro di silice o vetro di quarzo

Si ottiene dalla fusione di quarzo purissimo, a temperature superiori ai 2000°C, ottenendo una composizione di SiO<sub>2</sub> al 99,5%. È un vetro costoso, a causa della difficoltà di lavorazione per le alte temperature di trattamento. D'altra parte è dotato di proprietà eccezionali, come la refrattarietà (può essere utilizzato fino a 1000°C), il bassissimo coefficiente di espansione termica e di conseguenza la resistenza a sbalzi termici, la trasparenza ai raggi UV e IR. Viene utilizzato per strumenti ottici, ma principalmente nei laboratori e nell'industria chimica.

### Vetro sodico - calcico (soda-lime)

Il vetro sodico - calcico è il vetro più prodotto, in quanto di basso costo, facile fabbricazione e lavorazione, buona resistenza alla devetrificazione: la presenza di ossido di calcio diminuisce il limite di cristallizzazione del vetro, aumentandone la persistenza nel tempo. La resistenza chimica, al calore e agli sbalzi termici è mediocre, ma si possono migliorare agendo sulla composizione.

L'ossido di calcio, che nella miscela vetrificabile non supera il 12-13% in peso, viene in parte sostituito da altri ossidi bivalenti quando si vuole ottenere vetro con particolari proprietà chimico-fisiche.

L'ossido di magnesio (MgO), oltre a migliorare la fusibilità e la lavorabilità del vetro, riduce la tendenza alla denitrificazione.

L'ossido di bario (BaO) migliora la lavorabilità, impartisce brillantezza e influisce sulle caratteristiche dielettriche e di resistenza elettrica del vetro.

L'ossido di zinco (ZnO) riduce il coefficiente di dilatazione e migliora la resistenza chimica dei vetri.

Infine l'allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), introdotta nel vetro al posto della silice, agisce sulla viscosità, sul coefficiente di dilatazione, sulla resistenza meccanica e chimica del vetro.

Questo vetro è largamente utilizzato per la produzione di vetri per finestre e finestrature per auto, vetri per contenitori, vetri per lampadine e altre applicazioni comuni.

#### Vetro boro-silicato

Il vetro borosilicato, conosciuto anche come vetro Pyrex, è composto dall'80% di SiO<sub>2</sub>, 13% di B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e altri componenti in quantità minori. L'assenza quasi totale di alcali e l'introduzione dell'anidride borica, che ha funzione stabilizzante, generano un vetro dotato di un'elevata stabilità chimica, alta resistività elettrica e basso coefficiente di dilatazione che di conseguenza conferisce un'ottima resistenza agli sbalzi termici. Viene anche denominato vetro "neutro" proprio per l'elevata inerzia chimica.

È un vetro piuttosto costoso, tuttavia ha importanti applicazioni per vetreria da laboratorio, termometri e tubi calibrati, attrezzature e tubazioni per l'industria chimico-farmaceutica, isolamento elettrico, stoviglie resistenti al calore e altri utilizzi.

#### Vetro allumino-boro-silicato

Il vetro allumino-boro-silicato è composto all'incirca dall'80% di SiO<sub>2</sub>, 9% di B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 6% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tale composizione aumenta ulteriormente la resistenza chimica (rispetto al semplice boro-silicato) e rende questo tipo di vetro adatto ad applicazioni che richiedono un'elevata neutralità. Il vetro allumino-boro-silicato viene utilizzato nella produzione di contenitori per farmaci, liofilizzati, profumi e anche applicazioni più specifiche come flaconi, siringhe, provette realizzati a partire da un tubo di vetro neutro, di diametro perfettamente calibrato.

#### Vetro allumino-silicato

Il vetro allumino-silicato si ottiene mediante aggiunta di allumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e altri composti) al vetro di silice fino ad ottenere una composizione circa al 57% di SiO<sub>2</sub>, 20,5% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12% di MgO. Il comportamento di questo vetro è simile a quello dei vetri boro-silicati, ma può sopportare temperature d'esercizio maggiori. Il coefficiente di espansione termica è relativamente basso e conferisce una buona resistenza agli sbalzi termici. Tuttavia è un tipo di vetro molto costoso e di difficile lavorazione rispetto ai boro-silicati.

#### Vetro al piombo

I vetri contenenti piombo hanno una composizione media (in peso) del tipo 63% di SiO<sub>2</sub>; 7,1% di Na<sub>2</sub>O; 7% K<sub>2</sub>O; 21% PbO. Hanno un indice di rifrazione maggiore del vetro comune, caratteristica che conferisce una maggiore brillantezza, per questo motivo sono noti anche come cristalli. Sono ben lavorabili a caldo, con temperature di lavorazione minori rispetto agli altri tipi di vetro e hanno buone caratteristiche dielettriche. Vengono utilizzati per cristalleria e in campo ottico per lenti acromatiche (vetro flint).

Si può portare la percentuale di piombo oltre il 60%, per ottenere vetri ad alto tenore di piombo, caratterizzato da un'alta costante dielettrica e basse perdite, che ne fanno un materiale ideale per la produzione di condensatori, tubi elettronici. Si può anche utilizzare per schermi per radiazioni, grazie alla proprietà del piombo di assorbire i raggi X.

### Vetro al 96% di silice - Vycor glass

Il vetro al 96% di silice, o vetro Vycor, è un'alternativa al vetro di silice. Si ottiene aggiungendo alla silice piccole quantità di anidride borica e ossido di sodio: il risultato è un vetro che mantiene la resistenza meccanica del vetro di silice, ma fonde a temperature minori, pur mantenendo un'elevata resistenza agli sbalzi termici e alle alte temperature (può essere utilizzato fino a 900°C).

## 1.5 - I difetti nel vetro

I difetti del vetro possono essere originati da varie cause: insufficiente omogeneizzazione delle materie prime, temperatura di fusione troppo bassa, presenza di impurezze o insufficiente permanenza della massa nelle fasi di fusione e di omogeneizzazione.

Soffiature : sono dovute a bollicine gassose non eliminate dalla massa fusa.

Corde : sono zone di differente composizione o che hanno subito un diverso trattamento termico.

Cristalli : zone cristallizzate, che derivano da un miscelazione insufficiente delle materie prime o dalla presenza di sostanze che agiscono da nuclei di cristallizzazione.

Tensioni residue : si tratta di uno stato di sollecitazione interna del componente generato dalla presenza di porzioni soggette a sforzi di varia entità e verso che si autoequilibrano.

Superficie : può essere considerata una zona di concentrazione dei difetti; il legame chimico nelle superfici esterne è difettoso, perché non può avere legami in tutte le direzioni. Proprio per questo motivo la lavorazione e la finitura superficiale del vetro sono fattori fondamentali nella determinazione della resistenza del pezzo.

La stessa irregolarità strutturale che definisce un vetro può essere considerata un difetto, in quanto, come già introdotto in precedenza, non corrisponde allo stato di equilibrio termodinamico al di sotto della temperatura di transizione.

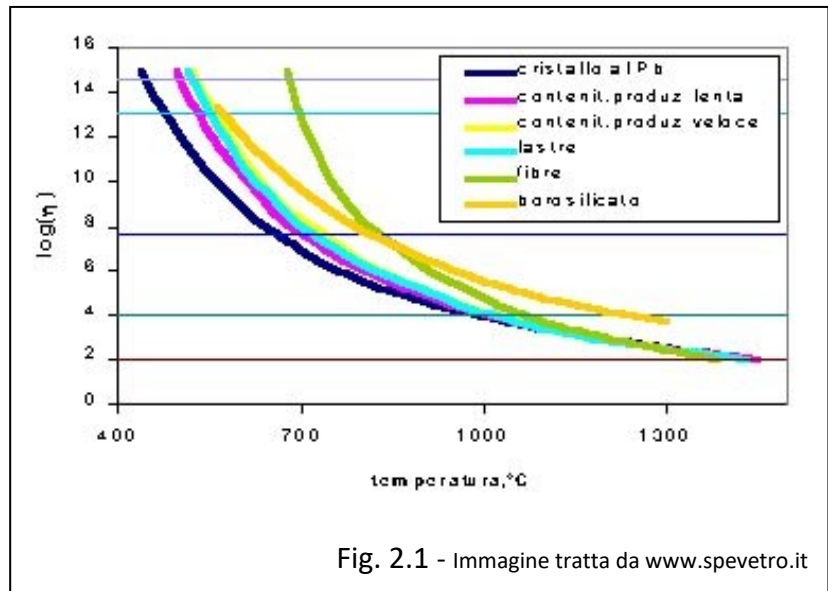
Per quanto riguarda i difetti di punto (vacanze, impurezze sostituzionali o interstiziali) e difetti di linea (dislocazione dei piani) va ricordato che il legame chimico ne vincola la formazione e il movimento, perché è necessario il ribilanciamento delle cariche. Mentre i difetti di punto sono diffusi e sfruttati per modificare le proprietà del vetro, il carattere del legame impedisce lo scorrimento dei difetti di linea, determinando il comportamento fragile, tipico del vetro.

## CAPITOLO 2 - Proprietà del vetro

Alcune proprietà del vetro dipendono significativamente dalla composizione e dalle lavorazioni a cui viene sottoposto il materiale, mentre altre proprietà variano di poco, oscillando attorno a dei valori medi. Si possono quindi studiare le proprietà meccaniche, termiche, chimiche, elettriche e ottiche dei vetri in generale.

### 2.1 - La viscoelasticità

Un fattore fondamentale per quanto riguarda tutti i vetri è la viscosità, perché essa è legata alla possibilità di formazione di un vetro e alle temperature che influenzano tutti i processi tecnologici a cui viene sottoposto, in particolare quelli di formatura. Un'alta viscosità rallenta l'eliminazione delle bolle gassose formatesi durante la fusione e si richiedono temperature maggiori e un periodo di tempo più lungo per l'affinaggio. Inoltre è la causa principale dello sviluppo di tensioni dovute al raffreddamento del vetro, che rendono il vetro molto fragile.



La viscosità dinamica,  $\eta$ , è definita come la resistenza che un fluido oppone allo scorrimento, è dovuta all'attrito interno fra le unità costituenti ed è funzione della composizione e della temperatura. Si può descrivere la relazione fra viscosità e temperatura attraverso la relazione di Boltzmann:

$\eta = A + e^{E/RT}$  dove A è una costante, R è la costante dei gas, E è l'energia di attivazione dello scorrimento viscoso e T è la temperatura.

I vetri con bassi valori di energia di attivazione dello scorrimento viscoso sono detti "dolci" o vetri "lunghi" (nel grafico  $\log\eta$ -T sono rappresentati dalle curve più in alto e a destra): la viscosità varia poco in un ampio intervallo di temperatura, questi vetri sono i più adatti a subire lavorazioni quali processi di formatura o laminazione.

I vetri con alti valori di energia di scorrimento viscoso sono detti "corti" (verso il basso e a sinistra nel grafico), in questo caso la viscosità varia notevolmente in un piccolo intervallo di temperatura, la lavorazione diventa più difficile perché richiede un accurato controllo della temperatura.

Spesso non si hanno relazioni lineari tra viscosità e temperatura, motivo per cui la relazione di Boltzmann non fornisce un accordo soddisfacente con i valori sperimentali: per questa ragione viene normalmente utilizzata una relazione empirica, la relazione V.F.T. ( di Vogel, Fulcher e Tammann):

$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$  dove A, B,  $T_0$  sono costanti e T è la temperatura.

La viscosità si misura in Poise [P], dove  $1 P = 0,1 Pa \cdot s$ .

Esistono complessi modelli matematici per definire la viscosità in base alla composizione.

La viscosità del vetro si può misurare mediante prove di viscosità. Il range di valori è così ampio ( $\log \eta=1-20$ ) che non è possibile utilizzare un solo metodo di misura, si ricorre perciò a diversi tipi di viscosimetri, fra cui viscosimetri a rotazione, a vibrazione, a caduta, ad elongazione, a penetrazione e a flessione.

## 2.2 - Proprietà meccaniche

Per le proprietà viscoelastiche del vetro, il comportamento meccanico è influenzato dalla temperatura. Se si considerano le proprietà a temperature al di sotto della temperatura di transizione il vetro si comporta come un materiale tipicamente elastico.

**Il modulo elastico:** se si considera il campo di comportamento elastico, il vetro deve rispettare la legge di Hooke, con modulo di Young,  $E$ , che dipende dalla composizione. Ad esempio, l'introduzione di ossidi di metalli alcalini in un vetro di silice fa aumentare il numero degli ossigeni non pontanti della struttura e quindi provoca un abbassamento del modulo elastico, come illustrato in fig. 2.2. Per quanto riguarda l'effetto di  $Al_2O_3$  e  $B_2O_3$  in vetri alcalino-silicatici il loro effetto è quello di un aumento di  $E$  all'aumentare della loro concentrazione a causa della loro propensione a coordinare ioni alcalini, restituendo agli ioni di ossigeno la funzione pontante, attraverso la creazione di tetraedri  $[AlO_4]$  e  $[BO_4]$ .

Il modulo elastico, assieme alla resistenza a trazione di misurano generalmente con una prova di flessione a tre o a quattro punti, in quanto una prova di trazione richiede provini di forma ben determinata, di difficile realizzazione per quanto riguarda il vetro.

Secondo la normativa ASTM si può misurare il modulo elastico anche attraverso la tecnica di risonanza acustica, in quanto la frequenza di risonanza dipende, oltre che dalle dimensioni e alcune caratteristiche di forma del campione, proprio dal modulo elastico.

Alcuni valori di interesse generale per il modulo elastico sono:

Vetro di silice,  $E = 70$  GPa

Vetro soda-lime,  $E = 66$  GPa

Vetro alluminio-silicato,  $E = 91$  GPa

Vetro boro-silicato,  $E = 60$  GPa

**La resistenza a trazione:** come introdotto nel capitolo precedente (paragrafo 1.3.2), la resistenza teorica di un vetro assume valori particolarmente alti, fino all'ordine di 10-30 GPa, grazie alla forza del legame chimico che lo compone, ma il comportamento estremamente fragile provoca inevitabilmente delle fratture o microfratture durante le operazioni di formatura e lavorazione. Esse inducono un notevole abbassamento della resistenza reale, a causa della concentrazione delle tensioni all'apice delle cricche, che per materiali fragili è particolarmente gravoso. La resistenza del vetro dipende perciò dalla qualità della superficie e dalla composizione ed è dell'ordine di 100 MPa per prodotti usuali, può giungere a 1000 MPa per prodotti a superficie pristina, cioè integra ed esente da difetti.

**La resistenza a frattura:** strettamente legata alla resistenza a trazione, dipende dallo stato superficiale, dall'ambiente di prova, dalla velocità di applicazione del carico e dall'estensione e dalla composizione del campione. La resistenza è limitata nei campioni sottoposti ad abrasione, più elevata in quelli con superficie pristina. La resistenza cresce all'aumentare della velocità di applicazione del carico e al diminuire della temperatura e del tenore di umidità. I valori sono molto dispersi, a causa della stretta dipendenza dalla lunghezza delle cricche.

**La resistenza a compressione:** è un parametro di particolare importanza per quanto riguarda i vetri rinforzati, in quanto è estremamente alta, fino a 1 GPa: a differenza della resistenza a trazione, a compressione il materiale non risente molto delle cricche superficiali.

**Il coefficiente di Poisson:** anche questo parametro dipende dalla composizione, ma varia di poco, assumendo valori compresi nell'intervallo 0,23 - 0,26.

**La densità:** dipende, come visto in precedenza, dalla temperatura e dalla composizione. Per il vetro di silice, a temperatura ambiente, essa vale  $\rho = 2,2$  g/cm<sup>3</sup>, e cresce l'aggiunta di ossidi.

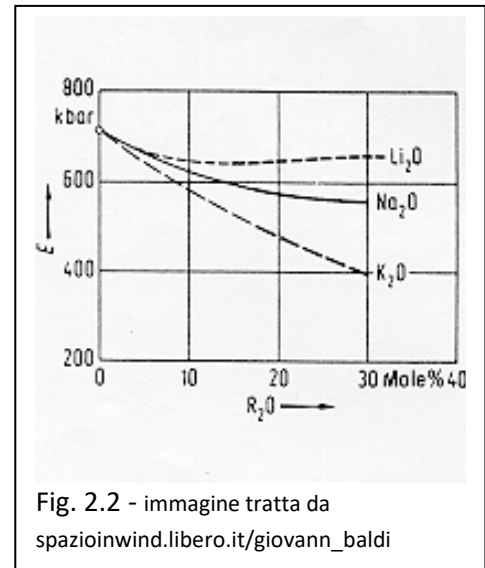


Fig. 2.2 - immagine tratta da spazioinwind.libero.it/giovann\_baldi

La durezza: dipende dalla densità e dalla forza dei legami chimici, perciò nei vetri essa cambia con la composizione. Viene misurata attraverso prove di penetrazione, in particolare per i vetri si utilizzano la prova Vickers e la prova di microdurezza di Knoop. La durezza viene espressa secondo la scala di Mohs, alcuni valori per i vetri comuni sono:

Vetro di silice, H = 6 GPa

Vetro soda-lime, H = 5,5 GPa

Vetro Pyrex, H = 4,5 GPa

La resistenza ad abrasione: è un parametro estremamente variabile, in quanto dipende, oltre che dalla composizione, dalla qualità superficiale del pezzo. Si misura attraverso apposite prove di abrasione.

La fatica statica: detta anche tensocorrosione è un fenomeno che provoca un cedimento del materiale, quando sottoposto per lungo tempo ad un carico statico. E' dovuta alla combinazione di corrosione chimica e tensione, che agiscono in modo sinergico, amplificando a vicenda gli effetti sul materiale. Per questo motivo, il fenomeno della fatica nel vetro è legato all'effetto tensocorrosivo dell'acqua, ossia alla reazione che avviene all'apice dei difetti (le zone più sollecitate) fra il reticolo vetroso e l'acqua stessa (sottoforma di umidità nell'aria).

## 2.3 - Proprietà termiche

I fattori termici che più influenzano il comportamento dei vetri sono la conducibilità termica e il coefficiente di espansione termica.

La conducibilità termica dei vetri è generalmente bassa, a causa della forma del reticolo vetroso, che a causa del forte disordine strutturale non riesce a trasmettere le onde termoelastiche. Il valore della conducibilità varia (di poco) in base alla composizione, ma resta limitato intorno a valori di  $1,7 \frac{W}{m \cdot ^\circ C}$  e aumenta leggermente con la temperatura.

Il coefficiente di espansione termica,  $\alpha$ , dei vetri è fortemente influenzato dalla composizione. In grafico sono riportati i valori di  $\alpha$  dei tipi di vetro più importanti, calcolati come media dei valori di  $\alpha$  fra 20°C e 300°C :

<i>Tipici coefficienti di dilatazione sono:</i>	$\alpha \times 10^{-7} \text{ } ^\circ C^{-1}$
Vetro di silice	5.5
Silice 96% (Vycor glass)	8
Borosilicati (per uso domestico o di laboratorio)	33
Borosilicati (per uso elettrico)	33-45
Sodico - calcico (piano e contenitori)	85-90
Sodico - calcico (elettrico)	92
Vetri ottici al piombo	90-100

Il coefficiente di dilatazione termica risulta di notevole importanza quando si considera l'uso finale a cui è destinato l'oggetto. Se si prevedono forti sbalzi termici durante l'impiego, il coefficiente  $\alpha$  deve essere basso, mentre deve essere definito con precisione se usato nelle saldature con metalli o in campo elettronico.

A causa della bassa conducibilità termica, il vetro può essere soggetto a fenomeni di shock termico: uno sbalzo di temperatura provoca tensioni meccaniche opposte (trazione/compressione) sulle due facce, tanto maggiori quanto maggiore è il coefficiente di dilatazione termica. Se lo sforzo di trazione supera la resistenza meccanica del materiale, può portare il pezzo a rottura.

In linea generale, l'introduzione di ioni alcalini causa un forte aumento del coefficiente di dilatazione. Una forte influenza è esercitata anche dagli ioni alcalino terrosi, quali il calcio e magnesio, e in minor misura dall'ossido di piombo. L'aggiunta di anidride borica abbassa il coefficiente di dilatazione, ma solo per quantità inferiori al 13%.

## 2.4 - Proprietà chimiche

La resistenza chimica del vetro, detta anche durabilità, è generalmente eccellente, soprattutto nei confronti di soluzioni acide, grazie alla natura forte dei legami chimici che lo costituiscono. L'unico composto in grado di attaccare il vetro rapidamente è l'acido fluoridrico, che aggredisce la silice decomponendo il reticolo vetroso. L'attacco di altri acidi consiste in uno scambio tra gli ioni alcalini del vetro (sodio e potassio) e i cationi di idrogeno dell'acido; tuttavia questo processo è strettamente legato alla diffusione e può essere controllato. Soluzioni basiche possono produrre una corrosione o dissoluzione del reticolo più o meno accentuata in funzione del pH della soluzione e a seconda della composizione del vetro.

Un altro tipo di resistenza chimica è la resistenza idrolitica del vetro: esso è solubile in acqua, e può essere intaccato anche a contatto con l'umidità atmosferica. L'introduzione di ioni alcalino-terrosi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) aumenta notevolmente la stabilità chimica: grazie al legame molto forte che costituiscono con il reticolo vetroso riducono la mobilità degli ioni alcalini  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , ostacolandone la diffusione.

La resistenza chimica dipende perciò dalla composizione chimica del vetro e dalla combinazione degli ossidi introdotti. In linea generale aumenta a seguito dell'introduzione di allumina, ossido di calcio, ossido di zinco ed ossido di bario e diminuisce a seguito dell'introduzione di ossidi alcalini. Come già visto nel paragrafo 1.4.2, un vetro di elevatissima stabilità chimica si può ottenere riducendo al minimo la presenza di alcali nel vetro e introducendo uno stabilizzante, come l'anidride borica, che essendo formatore di reticolo forma con la silice un vetro borosilicato, lavorabile a temperature molto minori del vetro di silice e altrettanto stabile.

La durabilità si misura in base alla perdita di peso per unità di superficie, a seguito dell'immersione in un solvente. L'esito della prova dipende fortemente da diverse condizioni di prova, che devono essere riportate assieme ai risultati ottenuti: tipo di solvente, temperatura del bagno, tempo di immersione, assieme alla perdita di peso, espressa generalmente come percentuale del peso iniziale costituiscono la misura della durabilità.

## 2.5 - Proprietà elettriche

La resistività nei vetri è generalmente molto alta, fra  $10^{10}$  e  $10^{14}$   $\Omega\text{m}$  in condizioni atmosferiche. Perciò il vetro a temperatura ambiente è un isolante elettrico, ma se viene riscaldato a temperature superiori a 800 °C diventa conduttore. Non si tratta di una conduzione elettronica come per i metalli ma di tipo ionico: in particolare sono responsabili della conduzione gli ioni alcalini litio, sodio e potassio, allora all'aumentare della concentrazione degli ioni alcalini la resistività elettrica si riduce; ne deriva che la composizione del vetro influenza le proprietà elettriche. La dipendenza della temperatura è dovuta al carattere ionico della conduzione: la mobilità ionica è infatti legata strettamente alla temperatura, secondo le leggi di Fick (paragrafo 4.2.1).

La resistività è proporzionale alla viscosità, motivo per cui la legge che lega la resistività elettrica  $\rho$  (in  $\Omega\text{cm}$ ) alla temperatura è simile a quella della viscosità:

$$\log \rho = A + \frac{B}{T - T_0} \quad \text{dove } A, B, T_0 \text{ sono costanti e } T \text{ è la temperatura.}$$

Questa proprietà viene sfruttata per fondere il vetro in forni interamente elettrici. Il vantaggio della fusione elettrica è quello di ridurre moltissimo le emissioni inquinanti in ambiente e per questo motivo il forno elettrico è definito per legge "a ridotto impatto ambientale".

## 2.6 - Proprietà ottiche

La proprietà della trasparenza alle radiazioni visibili (ossia con lunghezza d'onda  $\lambda$  compresa fra 0,39 e 0,80  $\mu\text{m}$ ) è probabilmente la proprietà più importante del vetro. Essa è dovuta alla struttura amorfa: in mancanza di grani orientati, che bloccano il passaggio dei fotoni della luce, questi ultimi sono in grado di filtrare nel materiale. Per essere trasparente e incolore il vetro deve essere omogeneo, almeno entro una scala confrontabile con la lunghezza d'onda della luce, ed avere un basso assorbimento nei confronti di tutte le lunghezze d'onda della luce. Se il vetro contiene delle disomogeneità, si creano zone a diverso indice di rifrazione (perché dipende dal materiale), che opacizzano il vetro o lo rendono traslucido.

Semplificando, se si considerano un fascio di luce e una lastra di vetro si possono definire la trasmittanza e la riflettanza come le frazioni del fascio rispettivamente trasmesse e riflesse. La trasmittanza dipende dalla frazione di luce assorbita dal vetro e dalla frazione riflessa dalle superfici. La luce riflessa aumenta con l'indice di rifrazione,  $n$ , il quale dipende a sua volta dalla lunghezza d'onda.

L'indice di rifrazione  $n$  è il rapporto fra la velocità di propagazione della luce nei due mezzi e si può valutare in base agli angoli di incidenza e rifrazione a determinate lunghezze d'onda. Dipende dalla densità elettronica, dalla polarizzabilità del vetro e dall'eventuale stato di sforzo.

Per un vetro comune sodico calcico  $n=1,51$ , mentre materiali a più alto impaccamento di atomi hanno indici di rifrazione più elevati, perciò le proprietà ottiche variano in funzione alla composizione.

L'indice di rifrazione dipende proporzionalmente dallo stato di tensione del materiale. Questa proprietà è sfruttata nella prova al microscopio elettronico, che permette di valutare le tensioni residue nel vetro in conseguenza a determinati trattamenti.



## CAPITOLO 3 - Tecnologie di produzione e lavorazione del vetro

### 3.1 - I punti di lavorazione

Ogni tipo di vetro ha un comportamento viscoelastico diverso che dipende dalla composizione e dalla temperatura. Nelle operazioni tecnologiche di formatura e lavorazione del vetro assumono particolare importanza determinati valori della viscosità, che per ogni vetro corrispondono a temperature ben precise. Si definiscono le temperature in base alla viscosità:

- 1) Punto di lavorazione (Working Point) : temperatura corrispondente ad una viscosità del vetro  $\eta = 10^4$  P (ricordando che 1 Poise = 0,1 Pa s), sufficiente per iniziare le operazioni di formatura del vetro;
- 2) Punto di rammollimento (Softening Point) : temperatura corrispondente ad una viscosità  $\eta = 10^{7,6}$  P (=  $10^{6,6}$  Pa·s), a cui il vetro scorre ancora in modo apprezzabile, ma in assenza di carichi mantiene la forma acquisita;
- 3) Punto di ricottura (Annealing Point): temperatura per cui  $\eta = 10^{13}$  P, alla quale eventuali tensioni residue presenti nel vetro vengono ridotte entro limiti accettabili in un tempo dell'ordine dei minuti;
- 4) Punto di tensione (Strain Point): temperatura per cui  $\eta = 10^{14,5}$  P, è la temperatura da cui il materiale può essere raffreddato velocemente senza introdurre tensioni residue significative.

### 3.2 - La fusione

La fusione è la fase iniziale, durante la quale le componenti del vetro vengono polverizzate e mescolate a rottami di vetro, che agiscono da fondente. Le componenti inserite in questa fase sono quelle che determinano la composizione del vetro, esse vengono aggiunte alle sabbie silicee o quarzifere in opportune proporzioni in peso. Inoltre vengono aggiunti rottami di vetro (20-40%) per facilitare la fusione stessa e per ragioni economiche.

Tutti i componenti della miscela, prima della fusione, vengono ridotti in frammenti di 0,2 - 0,5 mm. Le dimensioni dei grani (granulometria) sono importanti per la riuscita della fusione: polveri troppo fini sono soggette a problemi di spolverio, cioè di dispersione del prodotto nella camera di fusione e nell'ambiente attraverso i fumi; polveri grossolane danno problemi di disomogeneità nella miscelazione.

L'omogeneità del fuso è importantissima, perciò è fondamentale la buona qualità della miscelazione e l'aggiunta di piccole quantità d'acqua (2-4%) che impedisce la separazione delle fasi.

Durante la fusione si verificano l'eliminazione dell'acqua presente nei componenti di partenza, la dissociazione dei carbonati e dei solfati con sviluppo di anidride carbonica o solforosa e la formazione di una massa fusa il più possibile omogenea.

I parametri di processo, quali temperature, tempo di fusione e produttività, dipendono dal tipo di forno usato.

I forni a crogiolo o a vasca sono costituiti da uno o più contenitori in materiale refrattario, in cui avviene la fusione e la lavorazione del vetro. Hanno produzione variabile, da qualche decina di kg a qualche tonnellata per blocco e richiedono lunghi tempi di riscaldamento e di fusione. Lavorano a temperature fra i 1400°C per la fusione e i 1000°C in fase di lavorazione. Il crogiolo viene riscaldato dalla fiamma di un bruciatore e diffonde uniformemente il calore, mentre nei forni a vasca il riscaldamento è a gas, diretto.

I forni a bacino sono utilizzati per produzioni in continuo, permettono grandi produzioni, fra 100 e 1000 tonnellate di vetro al giorno. La temperatura può raggiungere i 1500°C. Sono costituiti da grandi vasche rettangolari in materiale refrattario, di dimensioni da qualche metro quadro a centinaia di metri quadri (per la produzione di vetro float) e lo spessore del bagno di vetro fuso va da 80 a oltre 150 cm.

L'energia di fusione è prodotta da bruciatori a gas o olio combustibile e il riscaldamento avviene per irraggiamento, in certi sistemi vengono aggiunti elettrodi nel fuso per coadiuvare la fusione (solo in grosse produzioni).

### 3.3 - L'affinazione

L'affinazione, o affinaggio, è l'operazione con cui la massa fusa viene privata di tutte le bollicine di gas presente, che potrebbero dare origine a difetti. In questa fase, si assiste alla deposizione sul fondo del forno delle parti non fuse e all'arrivo in superficie delle bolle di gas formatesi durante la fusione, a causa della decomposizione dei carbonati e dei solfati iniziali in ossidi e anidride carbonica o solforica.

L'affinazione viene realizzata aggiungendo alla massa fusa piccole percentuali di agenti affinati. Questi facilitano notevolmente l'operazione, in quanto fanno aumentare il volume delle bolle e ne provocano l'espulsione, oppure permettono la diminuzione della solubilità dei gas nel vetro. Conclusa questa fase, il vetro fuso è una massa avente in tutti i punti uguale composizione chimica e, conseguentemente, le medesime proprietà fisiche.

La prima fase della lavorazione del vetro, di fusione e affinaggio, si conclude con la fase di riposo o di condizionamento, durante la quale la massa fusa viene raffreddata gradualmente fino alla temperatura di foggatura o di formatura.

### 3.4 - La formatura

La formatura del vetro avviene in diverse modalità, quando il vetro è ancora fluido e si trova in un campo di temperatura nel quale assume viscosità tale da poter essere lavorato e da conservare la forma impartita, senza alterazioni (punto di rammollimento).

#### 3.4.1 - Colata e stampaggio

E' un tipo di lavorazione in cui gli stampi, che possono essere di gesso, di refrattario o di ghisa, sono riempiti tramite gravità ed eventuale rotazione centrifuga attorno all'asse di rivoluzione, in modo da agevolare l'adesione della massa vetrosa allo stampo. Lo stampaggio può avvenire per compressione, oppure per soffiatura.

Stampaggio per compressione: utilizzato per creare prodotti di discreto spessore, avviene tramite l'immissione nel vetro fuso di uno stampo in cui penetra un pistone. Questo fa aderire il vetro allo stampo stesso.

Stampaggio per soffiatura: utile per la produzione di oggetti sottili, è una tecnica simile alla precedente, in cui l'insufflazione di aria sostituisce il pistone. Si realizza a bocca o con ugelli che immettono nell'impasto aria compressa ed è utilizzata per la creazione di pezzi d'arte o per i vetri di laboratorio.

#### 3.4.2 - Laminazione o procedimento "float"

La laminazione è una tecnica adottata per la produzione di vetro piano. Introdotta negli anni '50 da Pilkington, è tuttora il metodo di produzione di vetro piano più diffusa.

Il vetro, una volta liberato dalle bolle di gas e omogeneizzato nella zona di affinaggio a circa 1350°C, viene progressivamente raffreddato fino a circa 1000-1100°C e successivamente viene fatto colare in un secondo forno ad atmosfera controllata, contenente stagno fuso molto puro. L'atmosfera di questo forno deve essere leggermente riducente (atmosfera di idrogeno) per evitare l'ossidazione del metallo. Il vetro, meno denso dello stagno, galleggia formando un nastro dello spessore naturale di circa 6 mm. In questo modo la superficie inferiore viene appiattita per diretto contatto con lo stagno, mentre la parte superiore si appiattisce per gravità, essendo ancora allo stato semifuso.

Lo spessore del nastro dipende dalla velocità di rotazione dei rulli situati ai bordi della vasca: un rallentamento dei rulli determina una stesura del vetro liquido a minore velocità e la formazione di un vetro più spesso. Viceversa, una maggiore velocità dei rulli stira il vetro più velocemente, determinando uno spessore minore. In uscita dal bagno di stagno il vetro ha una temperatura di 600°C ed è sufficientemente rigido per essere trasportato su rulli e introdotto in continuo in un tunnel di raffreddamento o ricottura e inviato a lavorazioni successive, quali taglio e imballaggio.

I vantaggi di questo procedimento sono la semplicità, che lo rende un procedimento relativamente economico, l'elevata produttività (fino a 600 tonnellate al giorno, con ridotto scarto), ma soprattutto l'elevata planarità e parallelismo delle superfici. Si possono ottenere lastre di spessore tra 1 e 24 mm.

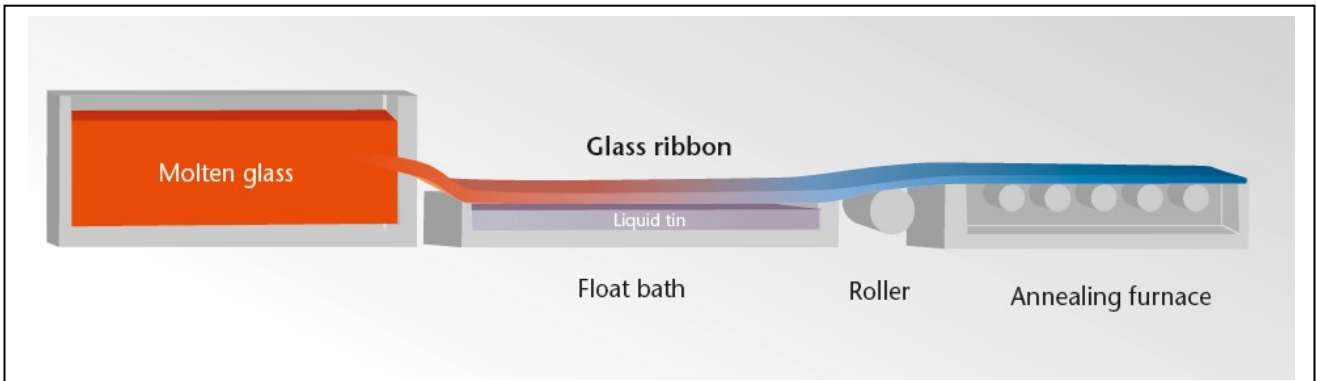


Fig. 3.1- Processo float - Immagine tratta da www.schott.com

### 3.4.3 - Tiratura delle lastre in continuo

La laminazione permette la realizzazione di spessori non minori di 1 mm. La tiratura delle lastre, o formatura per stiro, consente di produrre fogli continui con spessore minore della laminazione fino a 0,1-1mm, e larghezza di 2,5 m. Il procedimento prevede di adescare il vetro dalla massa fusa e di sollevare un largo nastro continuo, evitando che si restringa. Esistono 2 procedimenti di tiratura:

Il procedimento Fourcault utilizza una macchina dell'altezza di 12 m, la cui base, dotata di una fessura centrale, viene immersa nel vetro fuso. Questo viene in tal modo tirato verso l'alto e si raffredda progressivamente.

Nel procedimento Libbey - Owens la lastra viene tirata verticalmente dal forno per circa 1 m e, con un cilindro, viene fatta proseguire orizzontalmente, fino al forno di cottura.

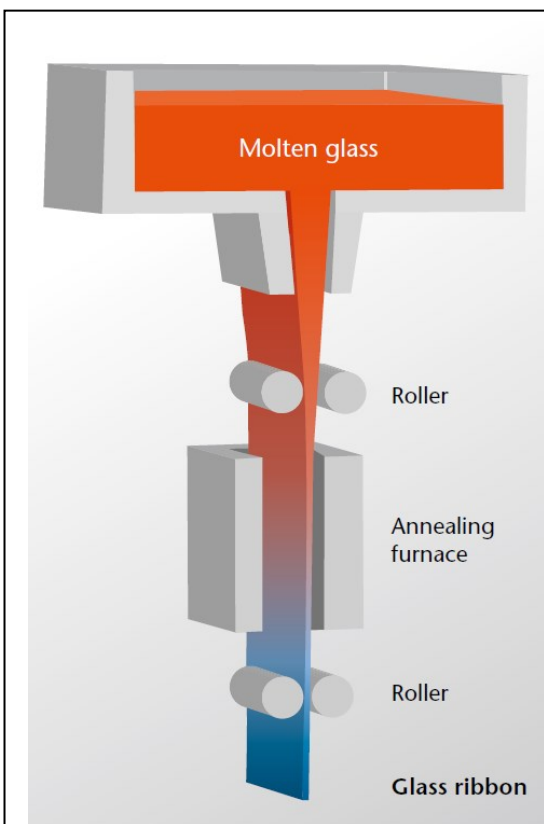


Fig.3.1 - Down-draw process  
Immagine tratta da www.schott.com

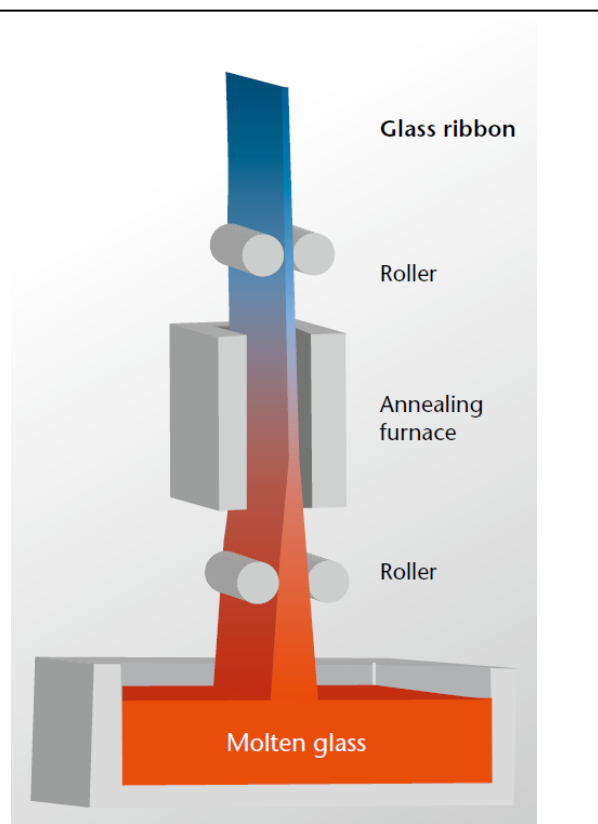
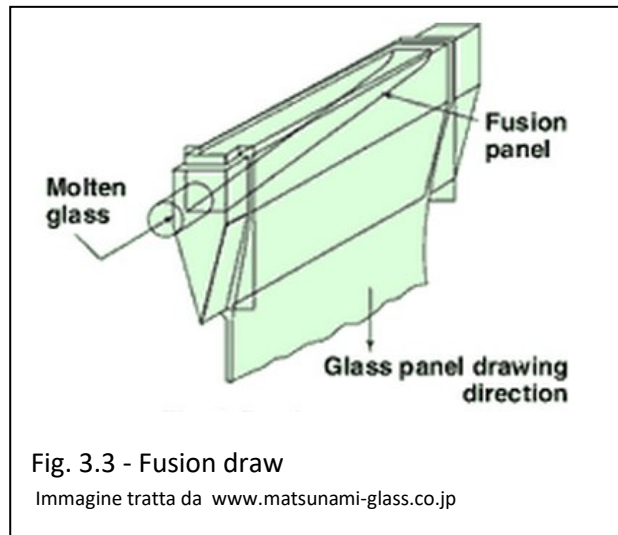


Fig.3.2 - Up-draw process  
Immagine tratta da www.schott.com

Di recente si sono sviluppati altri procedimenti di tiratura delle lastre. Una tecnica che permette di produrre lastre particolarmente fini è chiamata "down-draw process", in quanto la tiratura avviene stirando il fuso con dei rulli verso il basso, al contrario dei metodi precedenti, in cui la tiratura era verso l'alto, indicati per questo motivo come "up-draw process".

Il down-draw process permette di ottenere lastre di spessori fino a un minimo di 30  $\mu\text{m}$  (mentre i processi di tipo up-draw raggiungono un minimo spessore di 0,8mm), con rugosità superficiale minori di 1 nm.

Il down-draw process deriva dalla tecnica sviluppata precedentemente dalla Corning, detta "fusion draw", in cui il contenitore del fuso è una vasca detta isopipe, a sezione triangolare, con il vertice verso il basso. La vasca viene riempita di vetro fuso, fino a traboccare. Il fuso cola lungo le pareti fino al vertice inferiore, dove viene stirato con dei rulli verso il basso, a velocità impostata. Maggiore è la velocità del processo di tiratura verso il basso, più il vetro risulta sottile. Questa tecnica permette di ottenere un'ottima planarità della lastra di vetro e non necessita di finitura, in quanto le due superfici non vengono mai a contatto con alcuna parte dell'apparato di fusione.



### 3.4.7 - La filatura

La filatura è la tecnica di produzione delle fibre di vetro utilizzate come rinforzi nei materiali compositi. Le fibre hanno diametro variabile fra 1 e 8 micrometri e raggiungono i valori di resistenza più alti per il vetro: fino a 4500 MPa . Le fibre si ottengono attraverso tiraggio meccanico e soffiatura o attraverso tiraggio meccanico ad alta velocità.

### 3.4.8 - Vetro retinato e stampato

Basandosi sulla tecnica della colatura, all'uscita dal forno, prima della laminazione, si può introdurre un'armatura di fili metallici inossidabili nella lastra di vetro, ancora allo stato pastoso. In questo modo si ottiene il vetro retinato, con l'armatura di metallo completamente immersa nel vetro, con una migliorata resistenza allo sfondamento e in cui si previene il distacco di frammenti in caso di rottura.

Con la stessa tecnica, se si fa passare il vetro in uscita dal forno attraverso due cilindri laminatori che abbiano sulla superficie dei disegni in bassorilievo, il disegno si imprime sul vetro (vetro stampato).

## 3.5 - Ricottura

La ricottura è un trattamento successivo alla formatura, che consiste in un riscaldamento del vetro ad una temperatura di poco superiore al punto di ricottura, un mantenimento per un certo tempo a questa temperatura e successivamente un lento raffreddamento fino al punto di tensione. La temperatura e la velocità di raffreddamento sono determinate in funzione al tipo di vetro e al suo spessore; il tempo di mantenimento deve essere tale da garantire il raggiungimento dell'uniformità termica in ogni suo punto. Il raffreddamento deve essere lento fino a 50°C al di sotto del punto di ricottura, poi si può procedere con un raffreddamento più rapido fino a temperatura ambiente.

In questa fase vengono eliminate le tensioni residue interne al vetro formatesi durante le precedenti operazioni, che possono provocare effetti negativi sulle proprietà ottiche (birifrangenza) e meccaniche (diminuzione della resistenza, predisposizione a rottura) del pezzo o rendere difficili le operazioni di finitura, come ad esempio il taglio.

### 3.6 - Trasformazioni del vetro piano

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

**Taglio:** avviene seguendo due principi fisici: affinché il vetro si rompa si deve creare una sottile e profonda incisione oppure si deve localizzare una grande quantità di calore in superficie.

Il taglio si può effettuare utilizzando un fascio laser, che consente tagli estremamente precisi e già rifiniti, anche molto complessi, e privi di spigolo taglienti. Industrialmente si utilizza anche un getto ad altissima pressione di acqua mista a polvere abrasiva, mentre il taglio più tradizionale consiste nell'incidere il vetro con una rotellina in acciaio più duro del vetro (acciaio vidiam). Una volta effettuata l'incisione è sufficiente una serie di leggeri colpi sulla superficie opposta perché la frattura si propaghi rapidamente seguendo la linea dell'incisione. Il vetro si può anche tagliare con una ruota metallica fissata ad un tornio che ruota ad altissima velocità sul cui bordo sono fissati dei piccoli diamanti o altro materiale più duro del vetro.

**Foratura:** Si possono eseguire fori, praticamente su ogni tipo di lastra, con appositi trapani dotati di punte a corona diamantata o, per fori molto grandi, possono eseguiti con tubo di ottone o di ferro, e polveri abrasive, che trascinate dalla punta eseguono il foro.

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

**Finitura:** Sul prodotto finito si possono effettuare operazioni di finitura meccanica (pulitura, molatura, smerigliatura, intagli), chimiche (opacificazioni) o termiche (fusioni locali per saldature, ricottura, tempra).

## CAPITOLO 4 - Metodi di rinforzo del vetro

Nonostante molte ottime proprietà, il vetro è caratterizzato da alcune proprietà meccaniche scadenti o indesiderabili. Innanzitutto il vetro è un materiale fragile, si rompe senza preavviso creando superfici di rottura taglienti. E' facilmente danneggiabile in superficie (durezza  $H = 5\text{GPa}$ ,  $Kc=0,75\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ), soggetto perciò ad abrasione e resistenza limitata (valori minimi di  $\sigma_r = 100\text{MPa}$ ). Proprio la superficie costituisce il punto debole del materiale: si formano microcricche e cricche molto affilate, che sottoposte a trazione provocano un'alta concentrazione di tensioni e perciò costituiscono l'innesco della rottura del pezzo.

Inoltre il vetro presenta evidenti fenomeni di fatica, sempre dovuti alla presenza di fessurazioni che permettono la penetrazione di umidità, favorendo l'attacco idrolitico.

Per queste motivazioni esistono diversi trattamenti effettuabili sul vetro atti a migliorarne le caratteristiche. I metodi di rinforzo si dividono in due tipologie. Un primo metodo è costituito dai processi di tempra, che comprendono tempra di tipo termico e di tipo chimico. Un secondo metodo prevede la realizzazione di un vetro composito, che può essere costituito da lastre di vetro laminate insieme, o da un laminato di vetro e fogli polimerici, oppure da un vetro retinato, contenente un'armatura in acciaio inox.

L'obiettivo della presente esposizione è una trattazione sui metodi di rinforzo delle lastre di vetro, rivolte in particolare alla produzione di diverse tipologie di schermi per dispositivi elettronici portatili e schermi per monitor e televisori. Si analizzano di seguito i metodi di rinforzo destinati a tali applicazioni.

### 4.1 - La tempra termica

La tempra termica è un trattamento che ha lo scopo di provocare tensioni residue superficiali di compressione, migliorando così la resistenza a rottura del vetro.

Il processo consiste nel riscaldare il pezzo fino ad una temperatura prossima a quella di rammollimento e quindi nel raffreddarlo rapidamente, investendolo simmetricamente con aria soffiata.

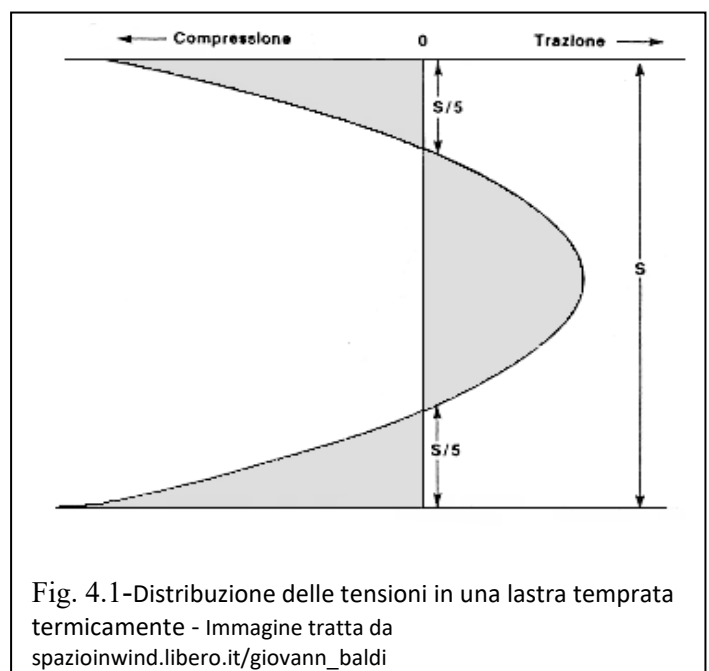
Data la bassa conducibilità termica, si genera una grande differenza di temperatura tra la superficie del pezzo e il suo interno. La superficie solidifica più velocemente della regione centrale, che resta relativamente fluida e libera di scorrere, contrastando il ritiro termico della superficie, fino a solidificazione. Al raffreddamento l'interno affronta un salto termico maggiore rispetto alla superficie, che corrisponde ad un maggiore ritiro termico. Il vetro tuttavia è rigido e la superficie oppone resistenza al maggior ritiro della regione interna, questa resistenza si traduce in una tensione di trazione all'interno del volume e una tensione di compressione sulla superficie.

Il risultato globale del processo è dunque l'introduzione di tensioni permanenti nel vetro: superficie in compressione bilanciata da una trazione interna, come si può osservare in Fig. 4.1.

In particolare, si ottiene una compressione superficiale circa doppia della trazione al centro, con una profondità dello strato in compressione pari a circa  $1/5$  dello spessore totale del pezzo.

La formazione di questo stato di tensione causa un assorbimento dell'energia elastica da parte del vetro.

Quando un vetro temprato si rompe, l'energia immagazzinata viene liberata sotto forma di energia superficiale, per questo motivo si formano, alla rottura, frammenti piccoli e non taglienti, al contrario di quanto avviene nella rottura di vetro ordinario. Grazie a questa proprietà il vetro temprato è largamente utilizzato come vetro di sicurezza.



D'altra parte, questa proprietà influisce sulla lavorabilità del vetro: taglio, foratura o modellazione del vetro temprato portano irrimediabilmente a rottura, perciò devono avvenire prima del processo di tempra.

Poiché il vetro resiste meglio a compressione che a trazione, se si applica uno sforzo di trazione, esso deve superare la precompressione oltre alla resistenza a trazione, prima che il vetro si rompa. Per questo motivo la tempra termica conferisce una migliore resistenza meccanica al vetro, pari a 2-3 volte la resistenza di un generico vetro ricotto. Ad esempio, se si sottopone il vetro a flessione si ottiene una distribuzione di tensioni simile a quella rappresentata in fig. 4.2: si può notare che la trazione nella superficie superiore viene mitigata dalla precompressione, mantenendo la trazione complessiva al di sotto di valori critici. Le componenti di compressione sulla superficie inferiore si sommano, ma non costituiscono un parametro critico, in quanto il vetro resiste ottimamente a compressione. Il vetro temprato così raggiunge una resistenza a flessione tre volte maggiore rispetto a un vetro ricotto.

Oltre alla modalità sopra descritta, la tempra induce un rinforzo attraverso un secondo meccanismo: la compressione superficiale inibisce la propagazione delle microfessure verso l'interno del vetro, migliorando in questo modo la resistenza all'urto.

Un esempio di miglioramento della resistenza agli urti si ottiene con una prova di impatto: una lastra temprata, dello spessore di 8 mm, resiste all'urto di una bilia di 1 Kg in caduta libera dall'altezza di 2 metri. La stessa bilia, che cade da 30 cm di altezza, rompe una lastra ricotta dello stesso spessore.

Altro vantaggio della tempra termica è la maggiore resistenza agli sbalzi termici, che raddoppia rispetto ad una lastra di vetro ricotto, riuscendo a sopportare sbalzi fino a 200°C.

Esistono due processi di tempra termica.

Il processo di tempra tradizionale avviene in appositi impianti, composti essenzialmente da due stadi. Le lastre di vetro sono trasportate su rulli rivestiti di materiale refrattario fibroso, entrano all'interno di una prima camera, dove vengono riscaldate uniformemente mediante aria calda o resistenze elettriche, fino a 650 - 700°C (per vetro sodico-calcico, la temperatura può variare in base alla composizione), ovvero fino a temperature prossime al punto di ricottura. Una volta raggiunta la temperatura desiderata, le lastre vengono trasportate in una seconda camera, dove subiscono un rapido raffreddamento mediante getti di aria compressa. Questo processo permette di temprare lastre piane o poco curve.

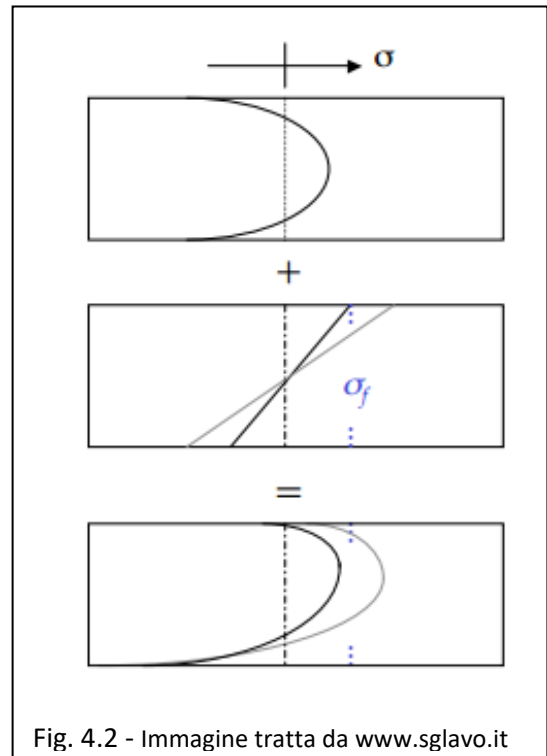


Fig. 4.2 - Immagine tratta da [www.sglavo.it](http://www.sglavo.it)

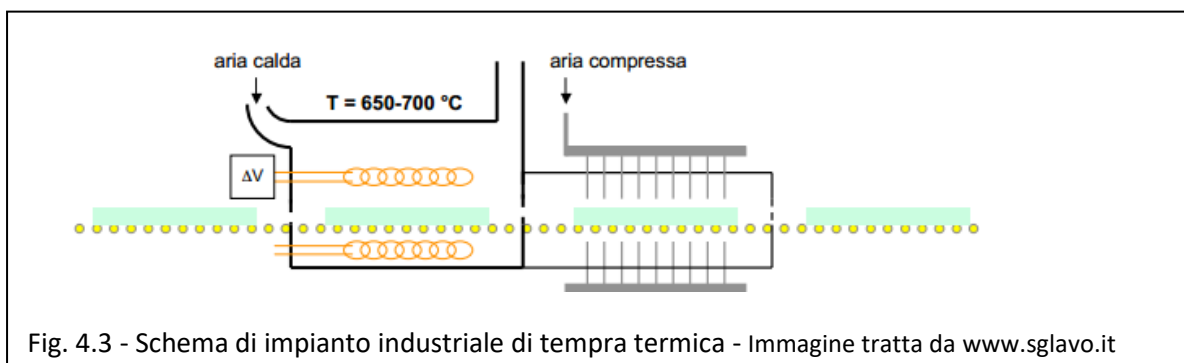


Fig. 4.3 - Schema di impianto industriale di tempra termica - Immagine tratta da [www.sglavo.it](http://www.sglavo.it)

La tempra termica tradizionale risente di alcuni problemi che la rendono un processo applicabile solo limitatamente alle lastre di vetro. In particolare, può essere applicato solo a lastre di spessore superiore ai 3,0 mm. Inoltre richiede un controllo molto preciso delle temperature: se troppo alte producono un abbassamento della viscosità tale che il pezzo si deforma sotto il proprio peso, mentre temperature troppo basse portano al cedimento per shock termico del pezzo durante la fase di raffreddamento, in quanto la regione centrale non è abbastanza fluida e non riesce a scorrere, risentendo di trazioni tali da giungere a rottura. Un altro grosso difetto di questo procedimento è il rischio di insorgenza di distorsioni ottiche, che intaccano le proprietà di trasparenza. Quest'ultimo fattore è di primaria importanza nel campo di applicazione considerato, degli schermi per dispositivi elettronici.

Una seconda tecnica di tempra, sviluppato più recentemente, è la tempra termica ad onde radio. Dopo un preriscaldamento fino a circa 620-650°C, la lastra viene trasportata in una camera in cui viene investita da onde radio che la riscaldano ulteriormente fino a circa 660°C, successivamente si procede al raffreddamento, come avviene per la tempra termica tradizionale. I vantaggi della tempra a onde radio comprendono la minor tendenza allo sviluppo di distorsioni ottiche, la maggiore uniformità della superficie temprata e la possibilità di estendere l'applicazione a lastre sottili fino a 2,0 mm.

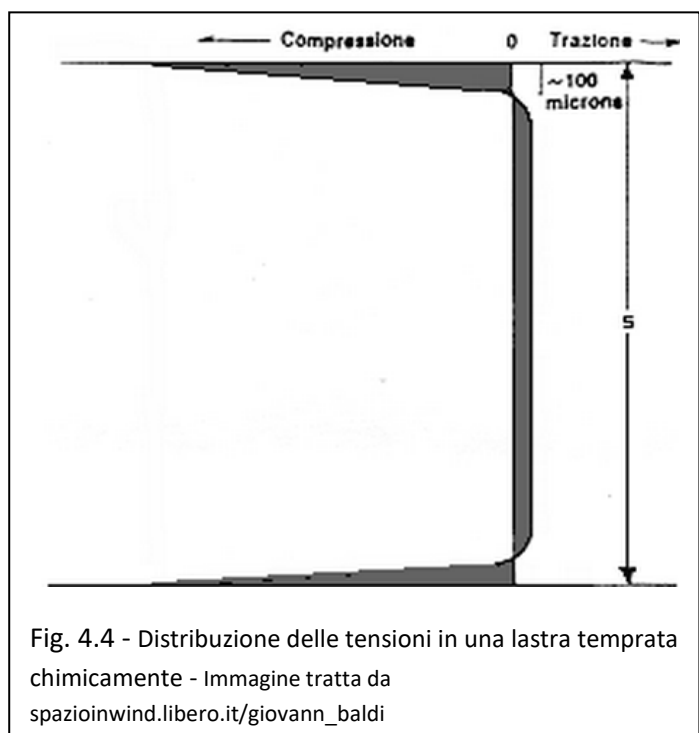
## 4.2 - La tempra chimica

La tempra chimica, come la tempra termica, è un processo che conferisce al vetro maggiori valori di resistenza a trazione, a flessione, agli urti, ad abrasione e agli sbalzi termici, creando uno strato superficiale di compressione.

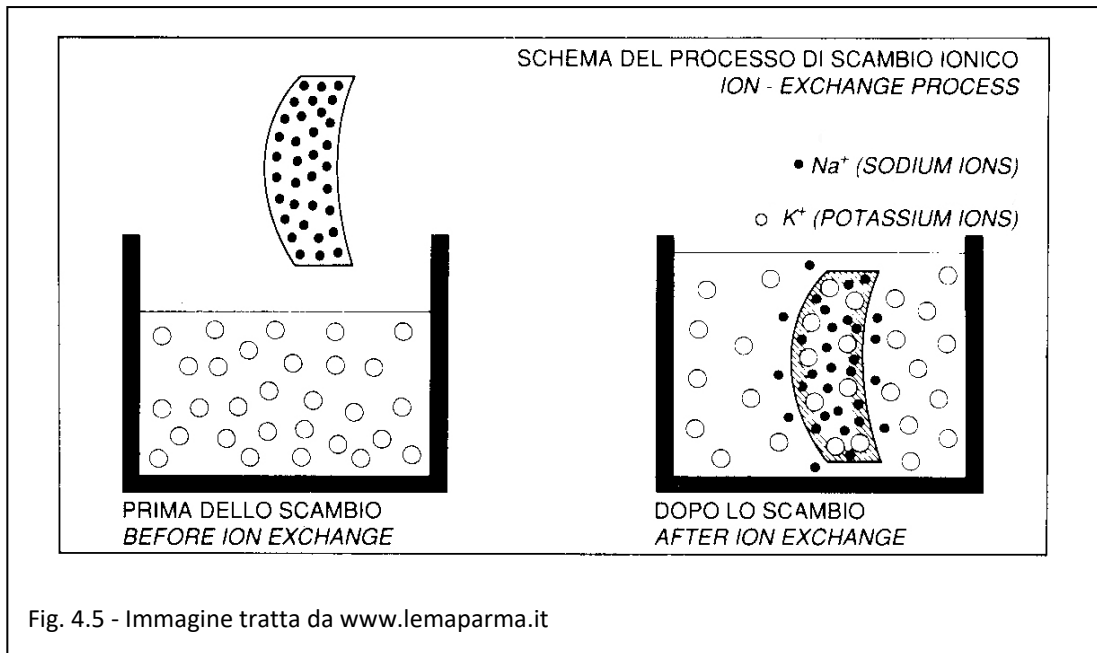
La tempra chimica consiste in una alterazione chimica della composizione superficiale del vetro. E' un processo più versatile della tempra termica, in quanto richiede temperature molto minori con una serie di vantaggi, per esempio si può applicare a prodotti con forme complesse, ma soprattutto non sorge il pericolo di provocare distorsioni ottiche nell'oggetto. Inoltre si può applicare a lastre molto sottili, con spessori fra 0,5 e 6 mm: in fig.4.4 si può osservare la distribuzione delle tensioni interne provocate da un processo di tempra chimica. Si nota che il gradiente delle tensioni superficiali è molto maggiore rispetto alla tempra termica e interessa uno strato di profondità minore, di circa 0,1 mm. Ne consegue che questo processo può essere applicato a lastre molto sottili, ottenendo vantaggi paragonabili alla tempra termica: la tensione di compressione superficiale è maggiore, ma interessa uno spessore minore.

L'alterazione chimica superficiale si ottiene attraverso un processo di scambio di ioni metallici alcalini.

I vetri da trattare vengono immersi in un bagno di sali fusi di potassio ( $KNO_3$ ), a temperatura superiore ai 380°C (fino a 450°C) e inferiore al punto di ricottura. Per effetto dei gradienti dei rispettivi potenziali elettrochimici, si produce uno scambio fra gli ioni alcalini presenti in superficie e quelli del bagno, generalmente tra gli ioni di sodio presenti nella superficie del vetro e gli ioni potassio contenuti nel sale.







L'introduzione di ioni di potassio, di dimensioni notevolmente superiori rispetto al sodio, comporta una dilatazione del reticolo vetroso superficiale rispetto agli strati interni e di conseguenza provoca l'instaurarsi di un sistema di sollecitazioni residue caratterizzato da tensioni di compressione sulla superficie, compensate da tensioni di trazione all'interno del vetro.

Lo spessore dello strato posto in compressione è molto sottile (circa 50 micrometri), questo fattore può costituire una limitazione all'utilizzazione dei vetri chimicamente temprati, in quanto l'aumento di resistenza dipende anche dalla profondità di penetrazione del trattamento.

Il campo di applicazione del vetro temprato è molto vasto, le sue caratteristiche lo rendono spesso indispensabile come metodo di rinforzo.

Gli utilizzi si estendono nel campo automobilistico, aeronautico, aerospaziale, navale, militare, nei settori di elettronica e architettonico, oltre che per la produzione di elettrodomestici, vetrine, mensole, scale, sanitari, porte automatiche e per l'arredo urbano.

L'ampia diffusione è dovuta alla possibilità di ottenere vetri con forme complesse e spessori ridotti ad alta resistenza. Data la fase evolutiva in cui si trovano oggi tutti questi settori la tempra chimica è indicata per trovare compromessi ottimali fra spessori, forme e proprietà meccaniche.

La possibilità di ottenere forme incurvate o arrotondate è permessa dalle temperature relativamente basse di questo processo, che si mantengono al di sotto della temperatura di rammollimento, perciò le forme precedentemente impresse ad una lastra si mantengono durante la lavorazione.

La tempra chimica è indispensabile in una serie di situazioni:

- quando lo spessore del vetro da temprare è inferiore ai 2,5 - 3 mm. Sotto questo spessore, diventa infatti molto difficile e quasi impraticabile l'applicazione del processo di tempra termica;
- nel caso di vetri con curvatura molto complesse o caratteristiche dimensionali che non potrebbero essere in alcun modo prese in considerazione dagli impianti di tempra termica;
- necessità di resistenze meccaniche superiori a quelle normalmente ottenibili dalla tempra termica, nel caso di applicazioni industriali o architettoniche particolari;
- necessità di resistenze agli urti superiori a quelle ottenibili con la tempra tradizionale termica;
- necessità di ottenere oltre alla resistenza meccanica, elevati requisiti ottici o totale assenza di deformazioni superficiali sul vetro, per applicazioni di tipo industriale o veicolare.

La tempra chimica è un processo regolato dalla capacità di diffusione di un vetro, proprietà legata a diversi fattori.

### 4.2.1 - La diffusione - le leggi di Fick

La diffusione è un fenomeno per cui gli atomi o le molecole degli elementi o dei composti chimici passano da una zona nella quale sono più concentrati a un'altra nella quale presentano una concentrazione più bassa.

In un corpo solido, i legami chimici tendono a mantenere gli atomi nelle loro posizioni di equilibrio, tuttavia le vibrazioni termiche permettono il movimento degli atomi stessi. Sono quindi possibili dei movimenti atomici che definiscono il fenomeno della diffusione, responsabile della maggior parte delle reazioni allo stato solido.

Per strutture a legame chimico di tipo ionico, la mobilità non riguarda atomi, ma ioni, comunque il meccanismo è simile. In strutture di tipo covalente, invece, la natura direzionale del legame chimico rende difficile il movimento di un atomo rispetto agli altri.

La diffusione può essere di tipo sostituzionale, quando atomi o ioni scambiano posto con una vacanza, oppure di tipo interstiziale, quando un atomo o ione relativamente piccoli passano da un interstizio all'altro di una struttura determinata da atomi più grossi. Entrambi i tipi di diffusione richiedono una certa energia di attivazione per avvenire. La diffusione sostituzionale richiede una energia di attivazione più alta, in quanto richiede lo spostamento degli atomi più vicini, mentre nella diffusione interstiziale il reticolo non viene alterato ed è l'atomo che si muove che viene compresso nel passaggio fra un interstizio e un altro.

La diffusione avviene spontaneamente e tende a promuovere, nel tempo, l'omogeneità fisica e chimica di un corpo e dipende da una serie di parametri, fra cui i più importanti sono la temperatura, il gradiente di concentrazione, il meccanismo di diffusione e l'interazione fra solvente e soluto.

Le leggi di Fick descrivono il fenomeno di diffusione di atomi "B" in una matrice di atomi di tipo "A", a partire da delle ipotesi definite.

La prima legge di Fick descrive la diffusione nell'ipotesi di stato stazionario, definito come la situazione in cui le due concentrazioni, da entrambe le parti dell'interfaccia, sono mantenute costanti. Il flusso di materia lungo la direzione x (normale all'interfaccia), è proporzionale al gradiente di concentrazione  $dC/dx$ :

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

dove D è un fattore di proporzionalità detto diffusività, che varia esponenzialmente con la temperatura:

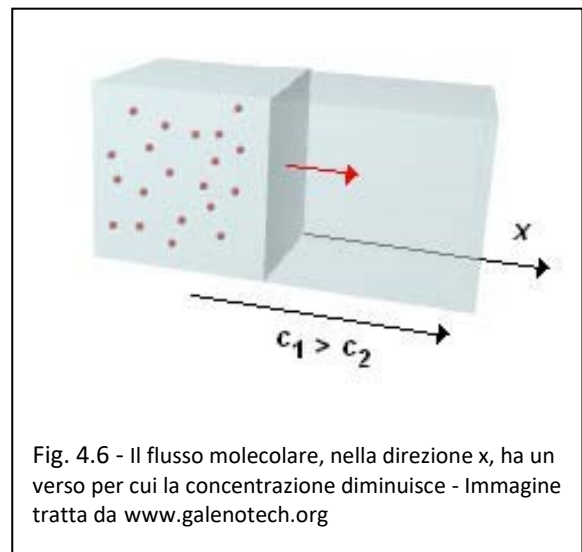
$$D = D_0 \cdot e^{-E/RT}$$

dove E è l'energia di attivazione espressa in J/mole, che dipende dal meccanismo di diffusione,  $D_0$  è una costante che dipende dall'abbinamento tra soluto (B) e solvente (A), R è la costante dei gas ( $R = 8,31 \text{ J/mole K}$ ) e T è la temperatura termodinamica assoluta.

La seconda legge di Fick descrive la diffusione allo stato non stazionario, ovvero la variazione nel tempo della concentrazione  $dC/dt$  di atomi di soluto "A", che diffonde in un blocco di atomi di solvente "B":

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

L'equazione differenziale si può integrare assumendo una condizione a contorno: nell'ipotesi di una "sorgente infinita" di atomi di soluto (di tipo "B"), i quali diffondono in un blocco di atomi "A" di solvente, date le concentrazioni iniziali di "B" da parte della sorgente ( $C_s$ ) e dalla parte del solvente "A" ( $C_0$ ), si ottiene l'andamento della concentrazione di "B" ad una distanza x dalla superficie di contatto:



$$\frac{C_s - C(x)}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

dove erf é la funzione degli errori di Gauss.

Si nota la forte dipendenza (esponenziale) dalla temperatura: all'aumentare della temperatura cresce la mobilità degli atomi, direttamente collegata con la tendenza a diffondere. Per questo motivo è possibile effettuare il trattamento chimico a temperature inferiori al punto di rammollimento in tempi accettabilmente brevi (poche ore).

La diffusione nel vetro è generalmente più rapida in superficie, in quanto i legami chimici sono irregolari, "difettosi" rispetto al resto del materiale, la spaziatura atomica è irregolare e lo spostamento degli ioni avviene minimizzando lo spostamento degli atomi vicini, e quindi occorre una minore energia di attivazione dello spostamento.

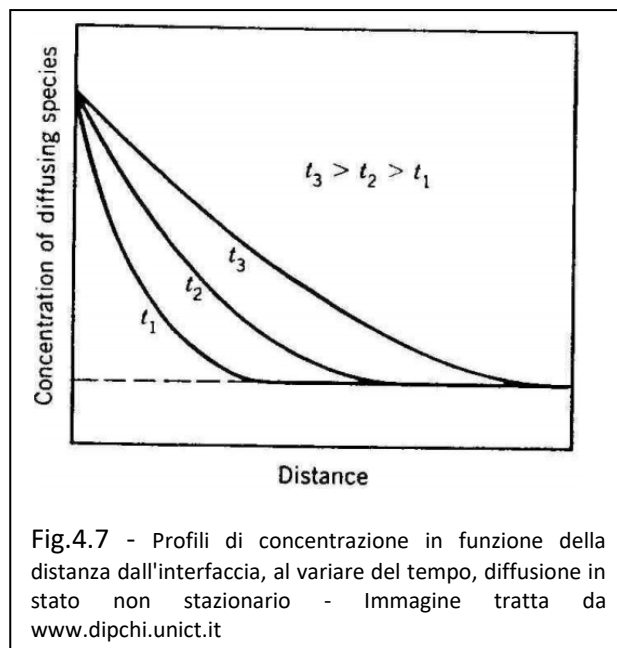


Fig.4.7 - Profili di concentrazione in funzione della distanza dall'interfaccia, al variare del tempo, diffusione in stato non stazionario - Immagine tratta da [www.dipchi.unict.it](http://www.dipchi.unict.it)

### 4.3 - Vetri stratificati

Si definisce vetro stratificato un vetro composto da due o più lastre di vetro, comune o temprato, incollate fra loro tramite sottili strati di materiale plastico, generalmente il polivinilbutirrale (PVB) oppure il policarbonato (PC).

Il polivinilbutirrale è un polimero gommoso, che può essere trasparente o colorato; possiede indice di rifrazione simile a quello del vetro sodico-calcico e pertanto non provoca distorsione dell'immagine; esso presenta una buona aderenza al vetro e un alto grado di allungamento a rottura. Viene usato nella creazione di vetri laminati di sicurezza, in quanto trattiene le schegge di vetro al momento della rottura, diminuendo il rischio di tagli causati da schegge.

Il policarbonato è un polimero molto tenace, in un vetro stratificato aumenta la capacità di assorbire energia meccanica, quindi rende il vetro resistente a impatti e urti. Possiede però un indice di rifrazione diverso dal vetro e può creare distorsioni ottiche.

Il vetro stratificato è molto resistente agli urti e quando viene colpito da un corpo estraneo, la rottura rimane localizzata al punto di impatto.

Il processo produttivo prevede l'accoppiamento delle lastre e dei fogli polimerici per rullatura a freddo (eventualmente utilizzando anche adesivi poliuretanic), in modo da espellere eventuali sacche d'aria e creare una prima unione fra i due materiali, e un trattamento sotto vuoto in autoclave, a temperature prossime a quelle di rammollimento del materiale plastico (circa 70°C) per favorire l'adesione.

I vetri stratificati trovano impiego come vetri di sicurezza nei parabrezza e finestrini di auto, treni, aerei, ecc., nelle pareti in vetro, in modo da resistere a eventuali cadute di persone o cose, ma anche contro il vandalismo e l'effrazione, protezione rinforzata di oggetti d'arte nei musei di tutto il mondo e contro le esplosioni e i colpi d'arma da fuoco (vetri blindati antisfondamento).

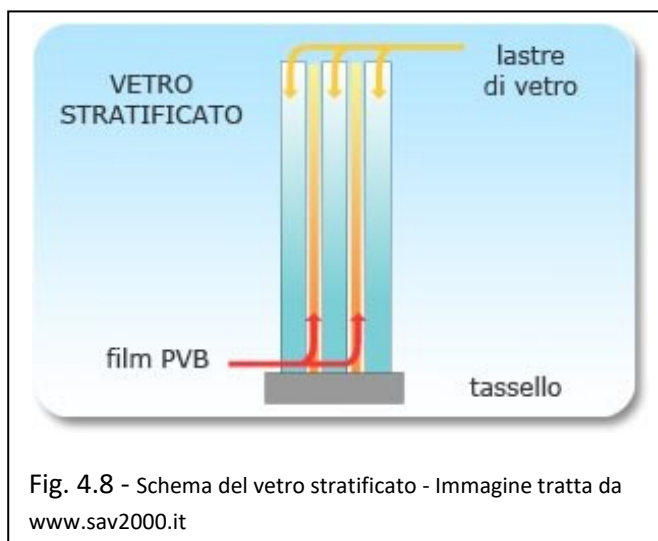


Fig. 4.8 - Schema del vetro stratificato - Immagine tratta da [www.sav2000.it](http://www.sav2000.it)

Il vetro stratificato può essere composto ad esempio da due lastre di vetro di 3 mm con un foglio plastico di 0.38 mm (vetro stratificato 6.38). Incrementando il numero di strati o lo spessore del vetro la lastra aumenta la propria resistenza.

#### 4.4 - Vetri laminati

Un particolare metodo di rinforzo del vetro consiste nella laminazione meccanica di lastre di vetro con diversi coefficienti di espansione.

Con questo procedimento si riesce ad ottenere una tensione di compressione superficiale, che rinforza la superficie del vetro contro graffi e urti, secondo lo stesso principio della tempra termica e chimica.

I vetri laminati sono prodotti accoppiando vetri con simile composizione chimica (che presentano perciò lo stesso intervallo di lavorazione), simile viscosità e con differente coefficiente di espansione termica.

Si laminano insieme o si legano tre lastre di vetro, in modo che le lastre esterne abbiano un coefficiente di espansione termica relativamente basso e la lastra centrale abbia un coefficiente di espansione termica relativamente alto. I vetri vengono laminati a caldo, in modo da permettere una buona adesione delle interfacce, e successivamente vengono raffreddate. Il raffreddamento che segue la formatura provoca la contrazione del materiale: la lastra centrale, con coefficiente più alto, tende a ritirarsi di più delle lastre esterne. In questo modo si introduce una tensione di trazione nella lastra centrale e una tensione di compressione nelle lastre esterne. In pratica, il materiale viene "pre-compresso" sulla superficie, con la conseguenza di migliorare la resistenza a flessione, a urti e a graffi, in quanto lo stato di compressione inibisce la propagazione delle cricche naturalmente presenti sulla superficie del vetro.

Questa tecnica di rinforzo si può combinare al processo di tempra chimica, per ottenere profili di tensione complessi (paragrafo 5.4).

## 5 - SVILUPPI DELLA TEMPRA CHIMICA

### 5.1 - Composizione dei vetri per tempra chimica

La tempra chimica è legata strettamente al fenomeno della diffusione, che come visto dipende dai tempi e dalle temperature di trattamento e dalla diffusività, legata a sua volta all'interazione fra le sostanze che compongono il vetro e il bagno di sali.

In seguito a diverse prove effettuate su vetri di composizioni diverse si è potuto giungere alla conclusione che i vetri allumino-silicati sono il tipo di vetro che permette di ottenere i migliori risultati in termini di miglioramento delle prestazioni, a seguito di un trattamento di tempra chimica.

La silice deve essere presente in percentuali molari superiori al 55 % per garantire la formazione di un vetro con alta durabilità e scarsa tendenza alla devettrificazione, inoltre percentuali troppo basse di silice rendono il vetro troppo fluido, inadatto ai tipi di processi di formatura più comuni e in particolare alle tecnologie di tipo down-draw, per la creazione di lastre di vetro. Tuttavia la concentrazione di silice deve restare al di sotto del 70 mol%, perché concentrazioni superiori aumentano la difficoltà di fusione e lavorazione del vetro, a causa dell'elevata viscosità.

L'allumina,  $Al_2O_3$ , come visto nel primo capitolo è un ossido formatore di reticolo, simile alla silice. Si comporta come la silice, aumentando la viscosità del vetro, a causa della coordinazione tetragonale che assume quando viene incorporata nel materiale. Inoltre un aumento della concentrazione di allumina, in rapporto agli ossidi alcalini e alcalino-terrosi, nella composizione di un vetro generalmente diminuisce il coefficiente di espansione termica e aumenta la durabilità del vetro. L'allumina accresce la predisposizione di un vetro allo scambio ionico, aumentando la temperatura del punto di tensione e di ricottura e accresce la diffusività degli ioni alcalini nel reticolo vetroso. Di conseguenza, la presenza di  $Al_2O_3$  migliora la cinetica del processo di scambio ionico e aumenta la tensione di compressione massima che può essere ottenuta. Tuttavia la concentrazione totale di ossidi alcalini nella composizione del vetro deve essere minore della concentrazione di  $Al_2O_3$ , in caso contrario l'aggiunta di allumina può diminuire la tensione di compressione superficiale e la profondità di tempra raggiungibile in un processo di scambio ionico.

La composizione di un vetro per tempra chimica comprende inizialmente una certa percentuale di ioni alcalini di dimensioni relativamente piccole, per poter essere sostituite da ioni di dimensioni maggiori durante il processo di scambio ionico. Gli ioni alcalini sono contenuti nel materiale sotto forma di ossidi alcalini  $R_2O$ , dove R può essere Li, Na, K. Possono esserci anche ioni di dimensioni maggiori, come rubidio e cesio, oppure altri tipi di ioni, ma generalmente sono una delle tre specie citate. Generalmente questi ossidi hanno l'effetto di diminuire la temperatura di fusione e di transizione vetrosa del vetro, diminuendone la viscosità. L'introduzione di questi elementi rende il vetro più lavorabile e adatto alle tecniche di produzione di tiratura in continuo (down-draw, fusion-draw e simili). Inoltre una maggiore concentrazione di ossidi alcalini aumenta il coefficiente di espansione termica del vetro e maggiori sono le dimensioni degli ioni, più l'aumento è rapido. Per quanto riguarda la tempra chimica, lo scambio ionico è favorito per una maggiore presenza di ossidi alcalini, tuttavia non si può eccedere nella concentrazione, in quanto bisognerebbe ridurre gli altri componenti, perdendo proprietà meccaniche.

Osservando le composizioni dei vetri più comuni per tempra chimica si nota che in genere non è presente soltanto un tipo di ioni alcalini. Ad esempio, si considera lo scambio ionico più comune, in cui ioni di sodio originariamente presenti nel vetro vengono sostituiti con gli ioni di potassio provenienti dal bagno di sali. Tipicamente, il vetro di partenza possiede già una certa concentrazione di potassio: si è notato che il processo di scambio ionico è facilitato dalla presenza di potassio nella composizione originaria, perché il vetro comprendente potassio ha una struttura più "aperta" rispetto al vetro comprendente solo sodio, e il passaggio di ioni durante la tempra chimica avviene più facilmente.

### 5.1.1 - Vetri alcalino-allumino-silicati per tempra chimica

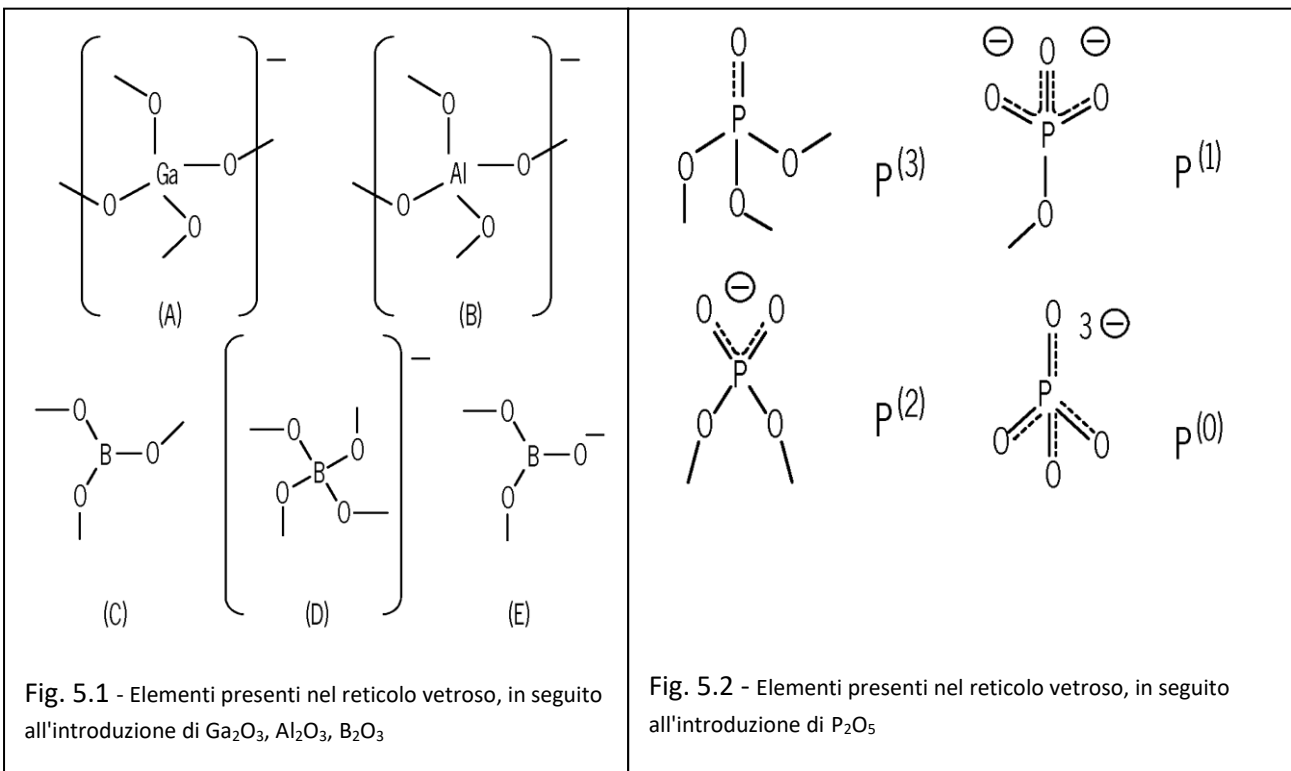
L'estetica, il design e la funzionalità dei dispositivi elettronici stanno conoscendo un continuo sviluppo e articoli in vetro vengono incorporati in tali apparecchi con forme sempre più complesse, che possono includere curvature e contorni arrotondati, soprattutto in casi in cui il vetro non è planare. D'altra parte la composizione dei vetri che vengono normalmente utilizzati spesso è caratterizzata da alte temperature di transizione e rammollimento e da un coefficiente di espansione termica che rende difficoltosa la formatura di vetri in forme complesse.

Inoltre il vetro per l'applicazione nel campo dell'elettronica di consumo deve essere processabile con i metodi di produzione su larga scala di lastre di vetro, come i processi di tiratura in continuo di tipo up-draw, down-draw o fusion-draw.

Si cerca dunque la composizione del vetro che permetta di ottenere le migliori prestazioni, una buona processabilità e un'alta predisposizione allo scambio ionico.

Si considera innanzitutto un vetro alcalino-allumino-silicato; generalmente nella composizione sono compresi, in quantità variabili,  $Ga_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , o varie combinazioni di questi. Si considera un vetro su cui si possa effettuare uno scambio ionico e che presenti un coefficiente di espansione termica relativamente basso, in questo modo il vetro è lavorabile facilmente e si possono creare forme complesse.

Si considera inoltre che il vetro preso in considerazione raggiunga, a seguito di uno scambio ionico, una tensione di compressione superficiale superiore a 500 MPa e una profondità dello strato in compressione di circa 10  $\mu m$  o superiore.



In Fig. 5.1 e Fig. 5.2 si possono osservare alcuni degli elementi che si formano nel reticolo vetroso in seguito all'introduzione di determinati ossidi.

In particolare in Fig. 5.1 si osserva che gli atomi di Ga, Al e B si sostituiscono al silicio nella struttura tetragonale del reticolo (nelle forme (A), (B), (D) tetragonali), formando elementi elettronegativi. Le nuove specie chimiche così formate aiutano ad equilibrare le cariche quando vengono introdotti nel reticolo degli ioni  $Na^+$ , modificando le proprietà del vetro (mentre la struttura (C) è neutra e la struttura (E) ha un ossigeno non pontante e non contribuiscono all'introduzione di ioni alcalini).

L'interazione fra gli ioni di sodio e queste specie si basa sulla localizzazione delle cariche e l'entità dell'interazione dipende dall'elettronegatività del catione centrale. In altri termini, se cambiano gli elementi che compongono il reticolo, come negli esempi (A),(B) e (D), di conseguenza cambiano anche le interazioni fra gli elementi di reticolo e gli ioni di sodio.

Alterando la composizione con queste specie si forma un ambiente favorevole all'interazione con  $\text{Na}^+$ , perciò le prestazioni di scambio ionico del vetro possono essere migliorate agendo sulla composizione in questo modo.

In maniera simile, l'introduzione di  $\text{P}_2\text{O}_5$  crea delle specie con carica negativa, che bilanciano la carica degli ioni di sodio. In specifico, alcuni gruppi fosfati hanno carica molto alta e richiedono l'introduzione di più ioni di sodio per il bilanciamento delle cariche nel reticolo vetroso. L'introduzione di fosforo perciò crea dei siti di alta densità di carica per l'interazione con gli ioni di sodio, proprio formando gruppi fosfati fortemente elettronegativi.

Si considerano sempre composizioni in cui  $\text{SiO}_2$  resta il maggior costituente del vetro e ne costituisce la matrice: la silice serve generalmente come densificante della viscosità, che permette la formabilità del vetro e ne impartisce la durabilità.  $\text{SiO}_2$  è generalmente presente in quantità di percentuali molari comprese fra 40-50 mol% e 70 mol%: valori superiori al 70 mol% rendono la temperatura di transizione vetrosa troppo alta per essere facilmente lavorabile.

Si considerano vetri contenenti una certa percentuale di allumina, in percentuali variabili, entro il 20-25 mol%. Una parte o tutta l'allumina può essere sostituita con  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , che ha l'effetto di abbassare la temperatura di rammollimento, abbassando la viscosità del vetro. Il punto di rammollimento deve essere compreso fra 450°C e 865°C per essere ben lavorabile, perciò si può introdurre  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , in quantità tali da raggiungere le temperature di processo desiderate. Se non è presente  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , si può aggiungere del fluoro in quantità minori del 6 mol%, che ha simili capacità fondenti. Il fluoro diminuisce il punto di rammollimento senza influire sulle proprietà ottenute dallo scambio ionico.

Al fine di abbassare le temperature di transizione a valori che permettono un processo di produzione continuo (come la fusion-draw o i processi down-draw) , come visto nel capitolo 1, si possono aggiungere dei fondenti. La composizione sopra descritta comprende una percentuale di ossido di sodio, che agisce da fondente. Inoltre l'aggiunta di  $\text{Na}_2\text{O}$  permette lo scambio ionico nel vetro allumino-silicato, facilitando il rinforzo per scambio ionico successivo alla lavorazione. Esso viene perciò introdotto in percentuali variabili, da 5-10 mol% a 25-35 mol% in base alle prestazioni che si desidera ottenere.

L'introduzione di  $\text{B}_2\text{O}_3$  ha l'effetto di promuovere lo scambio ionico (come  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) e viene introdotto in quantità variabili fra 0 e 10 mol%.

Per le proprietà sopra descritte si introduce una certa quantità di potassio: i risultati sperimentali confermano che l'introduzione di  $\text{P}_2\text{O}_5$  accorcia i tempi necessari allo scambio ionico per raggiungere un dato valore di compressione superficiale, senza alterare la profondità dello strato in compressione. Oppure per un dato tempo di trattamento si raggiunge una profondità maggiore dello strato in compressione. Il  $\text{P}_2\text{O}_5$  viene perciò introdotto nella composizione del vetro in sostituzione a tutto o a una parte del  $\text{B}_2\text{O}_3$ , più in generale in quantità minori del 5-10 mol%.

I coefficienti di espansione termica ottenuti in vetri di composizione sopra descritta sono <20-30 ppm/°C e i valori più bassi si ottengono per vetri contenenti  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . In tutti i casi la composizione descritta genera coefficienti di espansione termica che permettono la formazione dei vetri mediante le tecniche di tipo down-draw e di ottenere forme tridimensionali.

Si descrivono alcune specifiche composizioni di vetri alcalino-allumino-silicati che conferiscono al vetro ottime proprietà di lavorabilità e predisposizione allo scambio ionico.

Nei vetri descritti in seguito i materiali di base sono stati fusi a 1600°C per 4 ore e successivamente colati e ricotti fra 550 e 650°C. Le composizioni sono state misurate per determinare le esatte composizioni in percentuali molari e successivamente sono state misurate le proprietà fisiche dei vetri (temperature di transizione, di rammollimento, di tensione, coefficiente di espansione termica e densità). I vetri sono stati sottoposti a scambio ionico per tempi da 8 a 16 ore a temperature comprese fra 400 e 430 °C. Sono dunque

state determinate la tensione di compressione superficiale (in MPa) e la profondità dello strato di compressione (in micron).

In tabella 1 si osserva come variano le proprietà di un vetro sostituendo  $Ga_2O_3$  al posto di  $Al_2O_3$ : più si sostituisce più decresce il punto di rammollimento, che però è fortemente influenzato anche dalla quantità percentuale di silice.

In Fig. 5.3 sono riportate le temperature di rammollimento in funzione della concentrazione di  $Ga_2O_3$  al posto di  $Al_2O_3$ .

I valori sono variabili, in quanto la variabilità della composizione influisce molto sui risultati, ma si può notare una decrescita di circa  $5.5^\circ C$  per 1mol% di  $Ga_2O_3$ .

Quello riportato è uno studio di come la composizione influenza le proprietà, si può procedere nello stesso modo, mantenendo costanti gli altri composti e sostituendone uno man mano, per studiare in modo empirico le proprietà dei vetri in base alla composizione e successivamente basarsi sui dati ricavati per ottenere vetri con le proprietà desiderate.

Allo stesso modo si può procedere per determinare gli effetti sul vetro prodotti da uno scambio ionico, al variare della composizione.

**Tabella 1**

Sample	A	B	C	D	E	F	G
SiO <sub>2</sub> (mol%)	51	50	50	53	51	50	53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	20	18	15	15	14	10	8
Na <sub>2</sub> O (mol%)	19	20	20	19	19	21	18
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	10	10	10	9	9	10	9
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	3	5	5	7	10	12

Softening Pt. (°C)	850	817	790	815	816	761	790
Annealing Pt. (°C)	609	594	579	593	603	560	585
Strain Pt. (°C)	559	545	532	545	554	515	538

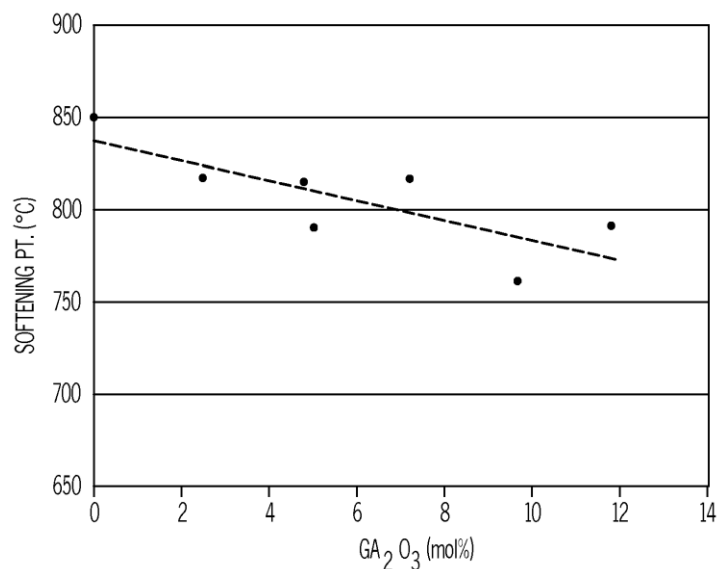


Fig. 5.3 -Temperatura di rammollimento in funzione della quantità di  $Ga_2O_3$

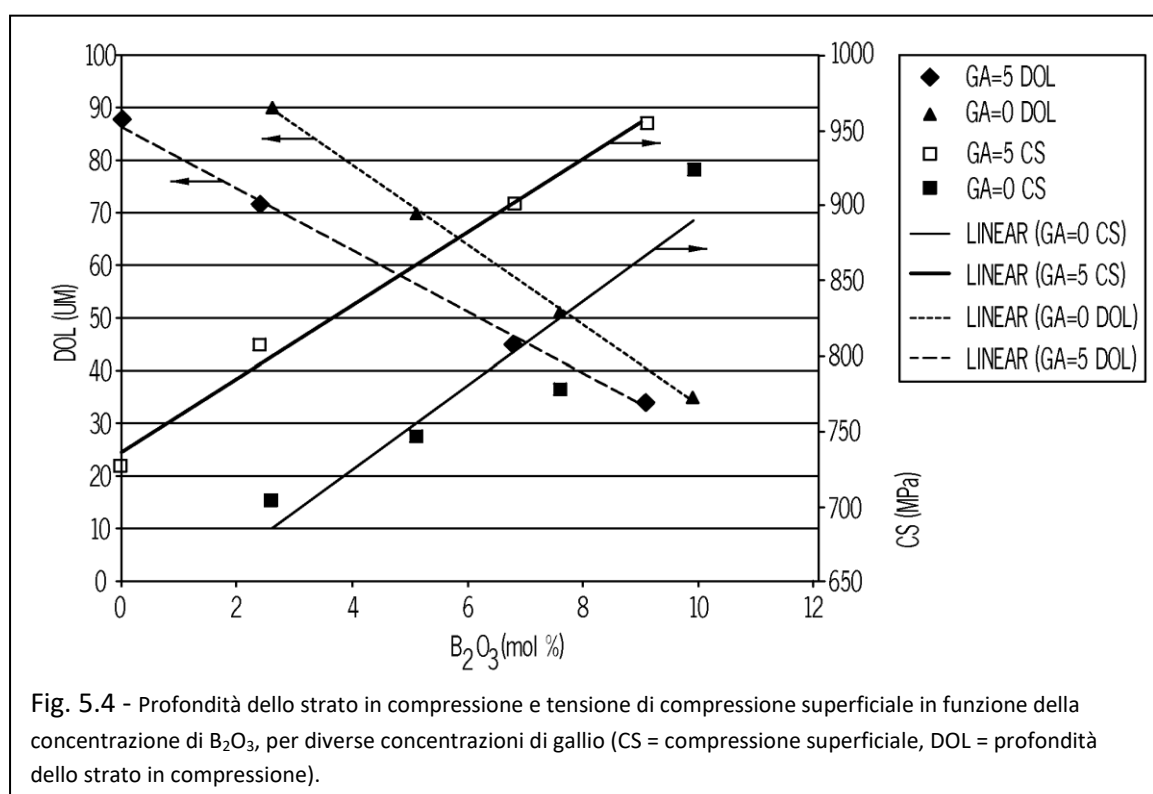
In tabella 2 sono riportati i dati relativi alla profondità dello strato di compressione (in  $\mu m$ ) e alla tensione di compressione superficiale (in MPa) prodotti in vetri di composizione variabile, da uno scambio ionico effettuato in un bagno di sali di  $KNO_3$  a  $410^\circ C$  per 4, 6, 8 e 16 ore. Ogni provino è stato temprato chimicamente per determinare le condizioni più rapide e a temperature minori che portassero ad ottenere una profondità di penetrazione maggiore di  $40 \mu m$  e una compressione di almeno 800 MPa.

In Fig. 5.4 sono riportati i risultati linearizzati di profondità dello strato di compressione ( $\mu m$ ) e tensione di compressione superficiale (MPa) al variare della concentrazione di  $B_2O_3$ , per concentrazioni di gallio di 0 mol% e 5 mol%.



**Tabella 2**

Sample	H	I	J	D	K	L	M	N
SiO <sub>2</sub> (mol%)	50	49	51	53	52	52	53	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	16	18	16	15	18	19	16	20
Na <sub>2</sub> O (mol%)	19	19	19	19	20	20	20	19
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	0	2	7	9	3	5	8	10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol%)	10	7	2	0	7	5	3	0
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	5	5	5	5	0	0	0	0
Softening Pt. (°C)	861	851	830	815	862	843	821	793
Annealing Pt. (°C)	620	607	600	593	597	598	568	573
Strain Pt. (°C)	570	556	550	545	545	546	523	528
Density (gm/cm <sub>3</sub> )	2.552	2.555	2.564	2.558	2.419	2.421	2.427	--
IX 410°C 4 hrs: DOL/CS	58 / 781	49 / 864			68 / 725	47 / 795		
IX 410°C 6 hrs: DOL/CS	81 / 747	65 / 831				60 / 790		
IX 410°C 8 hrs: DOL/CS	88 / 727	72 / 807	45 / 901	33 / 955	90 / 704	70 / 747	51 / 778	35 / 924
IX 410°C 16 hrs: DOL/CS		100 / 764	64 / 839	46 / 914	117 / 667	97 / 698	66 / 766	



Si può osservare che la profondità di penetrazione del trattamento e la tensione di compressione superficiale sono inversamente proporzionali. Si nota che la compressione superficiale è molto maggiore per vetri contenenti gallio, mentre la profondità di tempra varia di circa 10 - 20 µm.

In generale i dati ottenuti testimoniano che vetri alcalino-allumino-silicati contenenti Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hanno una migliore predisposizione allo scambio ionico, che si traduce in minori tempi di trattamento per raggiungere un dato valore di profondità di tempra o di tensione di compressione.

In tabella 3 sono riportati i dati relativi alle proprietà dei vetri alcalino-allumino-silicati contenenti anidride borica (alcalino-alluminoborosilicati), con i rispettivi valori di profondità di tempra e di tensione di compressione superficiale ottenuti dopo trattamenti diversi di scambio ionico.

Sample	T	U	V	W	X
SiO <sub>2</sub> (mol%)	60	50	56	56	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	11	20	20	25	20
Na <sub>2</sub> O (mol%)	27	25	19	14	10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	3	5	5	5	5
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	1.3	1.0	0.6	0.5
Softening Pt. (°C)	668	NA	927	924	970
Annealing Pt. (°C)	513	588	667	699	710
Strain Pt. (°C)	478	545	610	646	653
Density (gm/cm <sub>3</sub> )	2.501	2.475	2.437	2.454	2.403
<b>IX 410°C 8 hrs:</b>		32 /	37 /	18 /	30 /
<b>DOL/CS</b>	53 / 81	982	1183	964	738
<b>IX 410°C 16 hrs:</b>		43 /		25 /	37 /
<b>DOL/CS</b>	54 / 71	902		963	635
<b>IX 430°C 8 hrs:</b>		98 /	25 /	23 /	35 /
<b>DOL/CS</b>	NA	918	NA	939	601

In Fig. 5.5 e Fig. 5.6 sono riportati i valori della tensione di compressione superficiale e la profondità dello strato in compressione successivi allo scambio ionico, in funzione del rapporto fra Na<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Si può osservare che la tensione di compressione superficiale ottenuta dallo scambio ionico ha valori prima crescenti e poi decrescenti, con un punto di massimo in corrispondenza della composizione per cui il rapporto fra Na<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è pari a 1.

Al contrario, la profondità di tempra ottenuta per scambio ionico nelle stesse condizioni cresce per valori del rapporto maggiori di 1.5, mentre per un rapporto pari a 0.5 - 1 è ai livelli minimi.

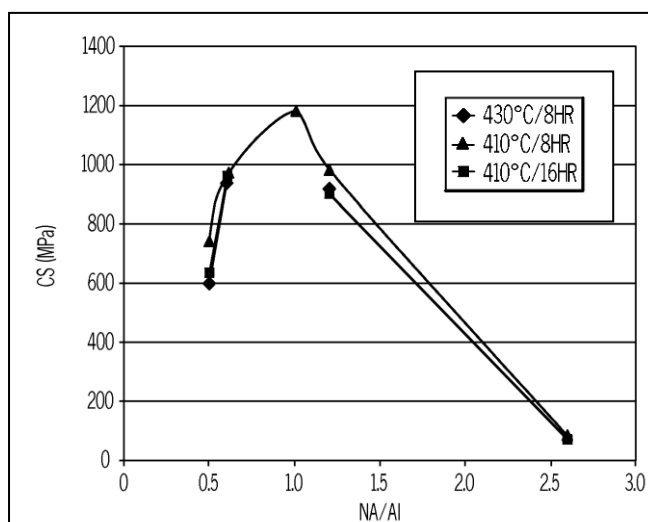


Fig. 5.5 - Compressione superficiale in funzione del rapporto fra Na<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

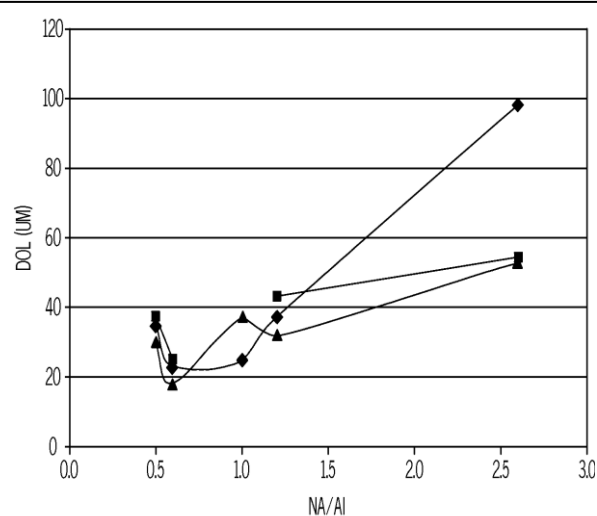


Fig. 5.6 - Profondità dello strato in compressione in funzione del rapporto fra Na<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

I risultati ottenuti restano validi per percentuali diverse di anidride borica: la massima tensione di compressione si ottiene per un rapporto Na/Al pari a 1, mentre i valori di massima profondità di penetrazione risultano intorno a 1.5, per poi decrescere.

In Fig. 5.7 e Fig. 5.8 sono riportati i valori di compressione superficiale e di profondità di tempra per un vetro alcalino-allumino-silicato contenente 10 mol% di  $B_2O_3$ .

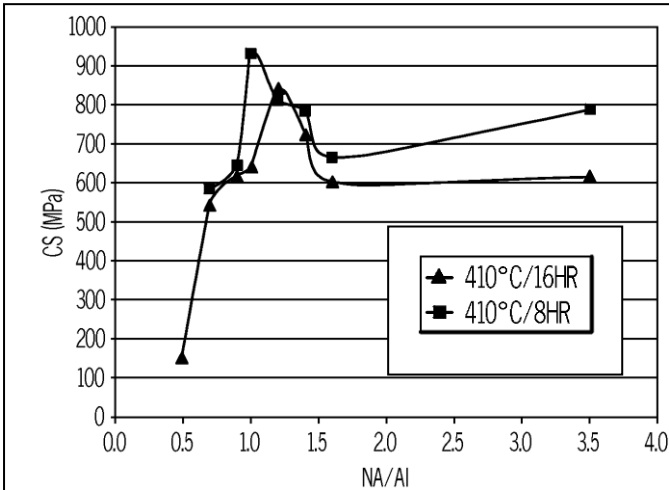


Fig. 5.7 - Compressione superficiale in funzione del rapporto fra  $Na_2O$  e  $Al_2O_3$

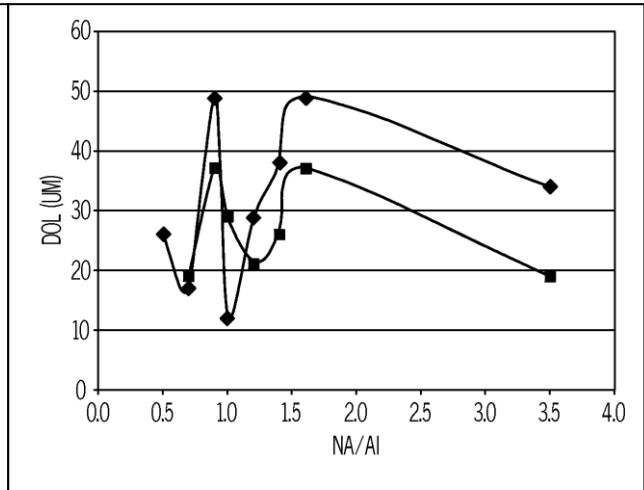


Fig. 5.8 - Profondità dello strato in compressione in funzione del rapporto fra  $Na_2O$  e  $Al_2O_3$

Mediante considerazioni simili si possono studiare innumerevoli composizioni al fine di trovare il migliore compromesso fra lavorabilità e resistenza, fra compressione superficiale e profondità dello strato di compressione e altre proprietà del materiale.

Per quanto riguarda la composizione qui analizzata si può affermare che la presenza di gallio conferisce al vetro un'ottima lavorabilità (basso coefficiente di espansione termica e temperature facilmente raggiungibili) rispetto al vetro senza gallio. Perciò questi sono vetri che si prestano ai trattamenti di tipo down-draw e fusion-draw e applicazioni che richiedono una formatura tridimensionale (curvature concave o convesse). Inoltre, l'aggiunta di anidride borica o fluoro abbassano il punto di rammollimento del vetro, migliorando la lavorabilità in tre dimensioni.

I vetri alcalino-allumino-silicati qui descritti possono essere sottoposti con facilità a trattamenti di scambio ionico con ottimi risultati: si riescono a raggiungere alti livelli di tensione di compressione senza compromettere la profondità dello strato in compressione. In particolare l'aggiunta di  $P_2O_5$  generalmente accresce la profondità dello strato in compressione ottenibile a parità di condizioni di trattamento e di compressione ottenuta.

In generale perciò il vetro qui descritto permette di velocizzare il processo di scambio ionico e di raggiungere ottimi risultati in tempi e per temperature minori, riducendo i tempi e i costi di produzione.

### 5.1.2 - Vetri contenenti fosforo

Si analizza in questo paragrafo l'influenza della composizione chimica sull'efficacia di un trattamento di tempra chimica, in riferimento a vetri allumino-silicati o allumino-boro-silicati contenenti fosforo ( $P_2O_5$ ).

Un vetro allumino-silicato contenente fosforo presenta una struttura in cui la silice nel vetro è sostituita da fosfato di alluminio ( $AlPO_4$ ), che consiste di atomi di alluminio e fosforo a coordinazione tetragonale. Un ulteriore rinforzo può essere ottenuto mediante l'inclusione di boro nella composizione, in particolare anidride borica ( $B_2O_3$ ); il boro e il fosforo si legano (fosfato di boro,  $BPO_4$ ) e formano una struttura tetragonale, anch'essa in grado di sostituirsi ai tetraedri silicici.

I vetri così composti presentano una soglia di innesco della cricca di almeno 500 grammi forza (misurati attraverso prova Vickers); con un trattamento di tempra chimica si punta ad ottenere una soglia di resistenza a danneggiamento di almeno 10 kgf (Vickers).

La prova di Vickers per la misura della soglia di innesco della cricca è effettuata applicando e rimuovendo un carico di impronta alla superficie del vetro a 0.2 mm/min. Il carico massimo di impronta viene mantenuto per 10 secondi. La soglia di innesco della cricca è definita come il carico per cui più del 50% di 10 impronte si propagano in cricche che partono dagli angoli dell'impronta. Durante la prova il carico massimo applicato viene gradualmente aumentato finché non si raggiungono le condizioni limite descritte.

Viene inoltre testata la resistenza dei provini, mediante una prova di flessione di tipo ring-on-ring.

Il boro viene talvolta aggiunto alla composizione del vetro, al fine di aumentarne la resistenza a danneggiamento. Tuttavia la presenza di  $B_2O_3$ , essendo uno stabilizzante, può inibire il fenomeno della diffusione, impedendo il rinforzo mediante scambio ionico. I risultati sperimentali hanno svelato che il fosforo, introdotto nel vetro come  $P_2O_5$ , ha la proprietà di aumentare la resistenza a danneggiamento, senza intaccare la capacità di diffusione del materiale.

Come già introdotto, il fosforo inserito come rinforzo in un vetro temprabile chimicamente, crea legami con l'alluminio ( $AlPO_4$ ) e con il boro ( $BPO_4$ ) presenti nel vetro, dando luogo a strutture tetraedriche che possono sostituire i tetraedri silicici nel reticolo vetroso.

Generalmente si producono composizioni tali che il rapporto  $[P_2O_5 + R_2O] / [Al_2O_3 + B_2O_3]$  è compreso fra 0.75 e 1.3, dove  $R_2O$  è un ossido di metallo alcalino (R può rappresentare uno o più metalli alcalini, ovvero Li, Na, K, Rb, Cs). Più in specifico si può dire che il rapporto deve essere prossimo a 1.

Si può ipotizzare un vetro di composizione tale che siano presenti: 40-70 mol%  $SiO_2$ , 0-28 mol%  $B_2O_3$ , 0-28 mol%  $Al_2O_3$ , 1-14 mol%  $P_2O_5$ , 12-16 mol%  $R_2O$ , minori percentuali di CaO e MgO.

Se non è presente boro, ma solo alluminio, la composizione del vetro segue la regola  $Al_2O_3 = P_2O_5 + R_2O$ , dove i composti sono espressi in percentuale molare. In queste condizioni le cariche del fosforo e degli alcali compensano gli ioni di alluminio.

Se è presente boro, la composizione del vetro segue le regole:  $Al_2O_3 = R_2O$ ;  $B_2O_3 = P_2O_5$  (dove le composizioni sono espresse sempre in percentuali molar).

In vetri con le caratteristiche sopra descritte, ogni ione metallico alcalino è in grado di formare un ossigeno non pontante: l'unità di carica positiva di uno ione metallico alcalino può essere bilanciata da un legame ionico con un atomo di ossigeno del reticolo vetroso silicato. Per creare il legame deve essere rotto un "ponte" con una vicina unità strutturale, nel momento in cui un ossigeno viene liberato da  $R_2O$ . Va ricordato che quando un atomo di ossigeno perde la funzione "pontante" si riduce l'interconnessione del reticolo vetroso. Quando  $Al_2O_3$  e  $B_2O_3$  sono aggiunti al vetro, gli ioni alcalini compensano le cariche degli ioni  $Al^{3+}$  e  $B^{3+}$ , permettendo la formazione di unità strutturali tetraedriche. L'ossigeno fornito dalle unità di  $R_2O$  sono perciò consumati per formare i tetraedri. Perciò se  $Al_2O_3 + B_2O_3 = R_2O$  (in mol%) la struttura non dovrebbe contenere ossigeni non pontanti e il reticolo dovrebbe risultare completamente interconnesso. Gli alcali si legano preferenzialmente all'Al, piuttosto che al B, dando luogo a unità tetraedriche. Gli alcali rimanenti si legano al boro formando a loro volta strutture tetraedriche.

In via generale si suppone che il vetro in considerazione sia privo di ossigeni non pontanti e che il reticolo sia completamente interconnesso, ovvero che l'equazione di cui sopra sia soddisfatta. Siccome  $AlPO_4$  e  $BPO_4$  sostituiscono tetraedri silicici la composizione del vetro risulterà avere percentuali minori di silice rispetto ad altri vetri per tempra chimica.

In tabella 4 sono riportate alcune composizioni specifiche che rispettano le condizioni finora descritte, viene riportata anche la quantità di unità strutturali  $\text{AlPO}_4$  che si formano in seguito all'aggiunta di fosforo nelle quantità indicate ( $\text{AlPO}_4$  equivalente), misurato in mol%.

**Tabella 4**

Sample	1	2	3	4	5	6	7
mol%							
$\text{SiO}_2$	46	48	50	44	42	49	52
$\text{B}_2\text{O}_3$	4	2	0	6	8	4	4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25	25	25	25	25	23.5	22
$\text{P}_2\text{O}_5$	9	9	9	9	9	7.5	6
$\text{Na}_2\text{O}$	14	14	14	14	14	14	14
$\text{K}_2\text{O}$	2	2	2	2	2	2	2
$\text{As}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0	0	0
$\text{AlPO}_4$ equivalent	18	18	18	18	18	15	12

Sample	8	9	10	11	12	13	14
mol%							
$\text{SiO}_2$	43	40	52	54	56	58	50
$\text{B}_2\text{O}_3$	4	4	0	0	0	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	26.5	28	24	23	22	21	27
$\text{P}_2\text{O}_5$	10.5	12	8	7	6	5	7
$\text{Na}_2\text{O}$	14	14	14	14	14	14	14
$\text{K}_2\text{O}$	2	2	2	2	2	2	2
$\text{As}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0	0	0
$\text{AlPO}_4$ equivalent	21	24	16	14	12	10	

Sample	15	16	17	18	19	20
mol%						
$\text{SiO}_2$	50	50	50	60	62	64
$\text{B}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23	25	25	20	19	18
$\text{P}_2\text{O}_5$	11	9	9	4	3	2
$\text{Na}_2\text{O}$	14	13	15	14	14	14
$\text{K}_2\text{O}$	2	3	1	2	2	2
$\text{As}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0	0
$\text{AlPO}_4$ equivalent		18	18	8	6	4

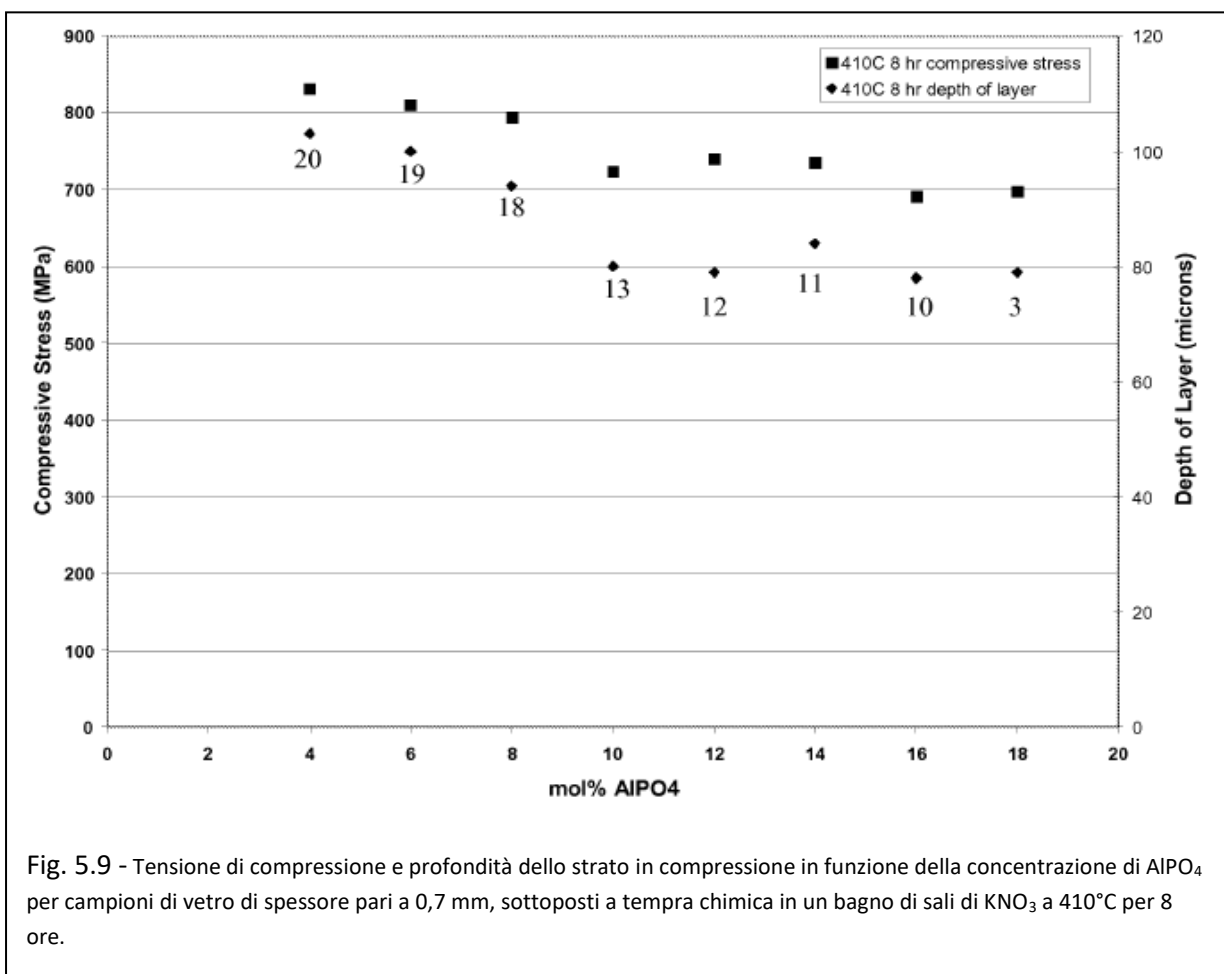
I vetri descritti sono caratterizzati da un'alta resistenza a danneggiamento intrinseca, anche prima di eventuali trattamenti termici o chimici.

Inoltre, i vetri composti come descritto dimostrano un'ottima predisposizione allo scambio ionico: si riesce ad effettuare uno scambio ionico a profondità maggiori rispetto a vetri soda-lime, alcalino-alluminosilicati o alcalino-alluminoborosilicati.

Per quanto riguarda i vetri incorporati in dispositivi elettronici portatili, la profondità dello strato in compressione è risultata essere un fattore critico nella resistenza a rottura e alle cricche, durante prove di impatto e di caduta. Una composizione che favorisca la profondità di penetrazione in tempi brevi e a temperature relativamente basse di scambio ionico significa un notevole risparmio in costi e tempi di produzione.

La profondità di penetrazione deve raggiungere almeno 40-60  $\mu\text{m}$  di profondità in uno scambio ionico.

In Fig. 5.9 sono riportati i valori delle tensioni di compressione e della profondità dello strato in compressione ottenuti a seguito di un trattamento di scambio ionico effettuato su provini di vetro contenente fosfati, di spessore pari a 0.7 mm. La composizione dei provini utilizzati è riportata nella tabella 4; in particolare sono stati testati i campioni 3, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20. Lo scambio ionico è stato effettuato in un bagno di sali di  $\text{KNO}_3$  a  $410^\circ\text{C}$  per 8 ore. I dati sono riportati in funzione della concentrazione di  $\text{AlPO}_4$ . I campioni considerati non presentano boro e soddisfano l'equazione sopra descritta,  $[\text{R}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5] / [\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3] = 1$  (in mol%).



La profondità dello strato in compressione risulta sempre maggiore di 78  $\mu\text{m}$  e la tensione di compressione superficiale sempre maggiore di 692 MPa.

Si può osservare come la presenza di fosforo influisca sugli effetti dello scambio ionico, paragonando due campioni sottoposti allo stesso trattamento di scambio ionico (come sopra descritto): nel campione

contenente fosforo si raggiunge una profondità di tempra sempre superiore a 60 µm, mentre in quello senza la profondità di tempra raggiunta nelle stesse condizioni è di circa 50 µm.

Inoltre si può dimostrare sperimentalmente che lo scambio ionico procede più velocemente nei campioni in cui il rapporto  $[P_2O_5 + R_2O]/[Al_2O_3 + B_2O_3]$  è compreso fra 0.75 e 1.3 (dove  $R_2O$  è un ossido di metallo alcalino).

In tabella 5 sono riportati i valori di tensione di compressione superficiale, profondità di tempra, soglia di innesco della cricca (prova Vickers), dopo un trattamento di scambio ionico effettuato in un bagno di sali di  $KNO_3$  a 410°C per 8 ore e dopo un trattamento di scambio ionico effettuato in un bagno di sali di  $KNO_3$  a 410°C per 2 ore. I trattamenti descritti sono stati effettuati sui campioni di vetro contenente fosforo, di composizione descritta in tabella 4.

<b>Tabella 5</b>														
Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<b>410°C 8 hr</b>														
Compressive Stress (MPa)	645	686	698	665	642	697	732	600	638	692	735	740	724	
Depth of Layer (microns)	60	62	79	49	45	62	67	52	56	78	84	79	80	
Vickers Crack Initiation Load (kgf)	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	
Avg. Abraded ROR Failure Load (kgf) (N=4)	91	88	95	79	70	102	116	61						
<b>410°C 2 hr</b>														
Compressive Stress (MPa)			711								774		817	
Depth of Layer (microns)			35								39		42	
Vickers Crack Initiation Load (kgf)											>30		>30	
Sample	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
<b>410°C 8 hr</b>														
Compressive Stress (MPa)	618	643	757	794	811	831	833	871	818					
Depth of Layer (microns)	96	82	67	94	100	103	66	68	72					
Vickers Crack Initiation Load (kgf)	>30	>30	>30	>20	>20	15-20	>30	>30	>30					
Avg. Abraded ROR Failure Load (kgf) (N=4)														
<b>410°C 2 hr</b>														
Compressive Stress (MPa)				836	838	871	872	905						
Depth of Layer (microns)				45	50	53	33	34	880					
Vickers Crack Initiation Load (kgf)				25-30	>20	>20	>30	>30	38					

La profondità di tempra che si raggiunge in 2 ore risulta sempre superiore a 30 µm.

Il punto di ricottura dei vetri contenenti fosfati è superiore a 620-640°C e inferiore a 750-800°C, risulta solitamente maggiore della temperatura di ricottura dei vetri alcalino-alluminosilicati senza fosforo.

Un vetro con punto di ricottura maggiore ha il vantaggio di essere meno soggetto al rilassamento delle tensioni residue durante il trattamento di scambio ionico e permette di effettuare lo scambio ionico a temperature maggiori, senza perdere caratteristiche di resistenza.

I vetri descritti si possono formare mediante procedimenti di tipo down-draw, come le tecniche slot-draw e fusion-draw, ma sono adatti anche a molti altri tipi di formatura, compresi i metodi di colata, rullatura, tecnica float e simili. Il vetro alcalino-alluminosilicato contenente fosfati è dunque molto versatile, grazie alla viscosità liquida, che si mantiene al di sopra di 130 kilopoise, (ovvero 13 KPa·s) alle temperature di processo.

In Fig. 5.10 sono riportati la tensione di compressione superficiale e la profondità dello strato in compressione in funzione della concentrazione (in percentuale molare) di  $\text{AlPO}_4$ , per provini di spessore pari a 0.7 mm, di vetro contenente fosfati (provini 13, 18, 19, 20 descritti in tabella 4), sottoposti a un trattamento di scambio ionico effettuato in un bagno di sali di  $\text{KNO}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  per 1 ora.

I risultati sono notevoli: si ottengono valori di compressione superficiale superiori a 800 MPa e profondità di penetrazione superiori a  $54\ \mu\text{m}$ . Ciò significa che si può ottenere un rinforzo notevole in tempi molto brevi, a vantaggio dei costi di processo.

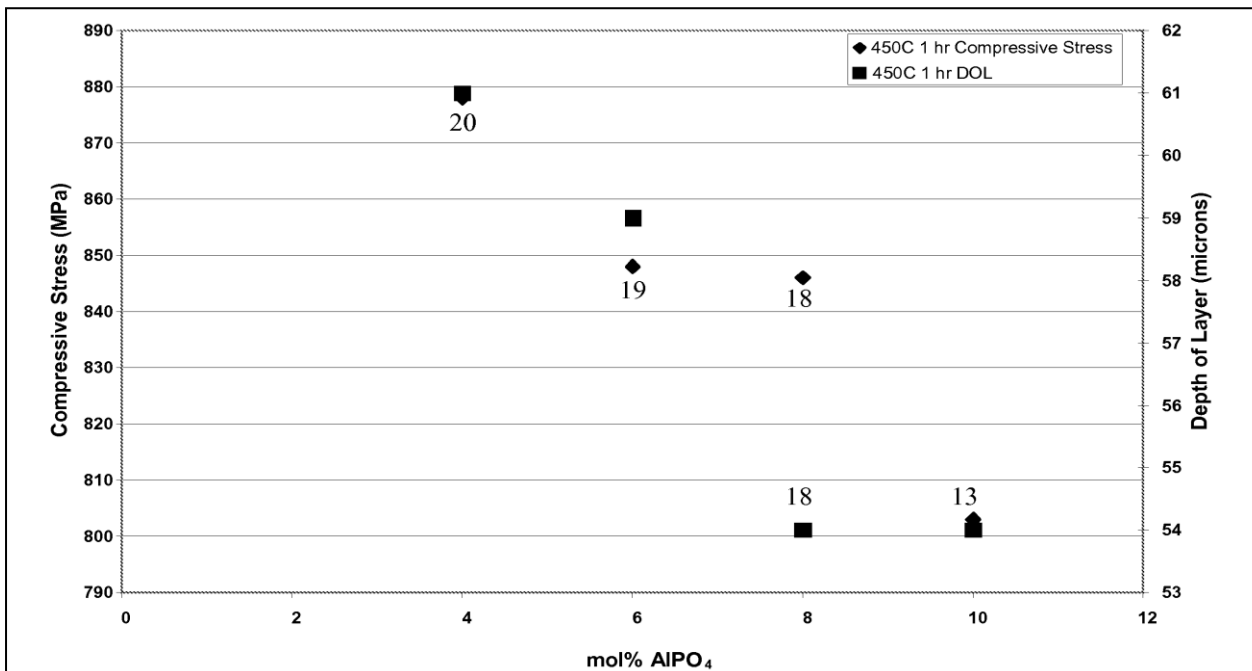
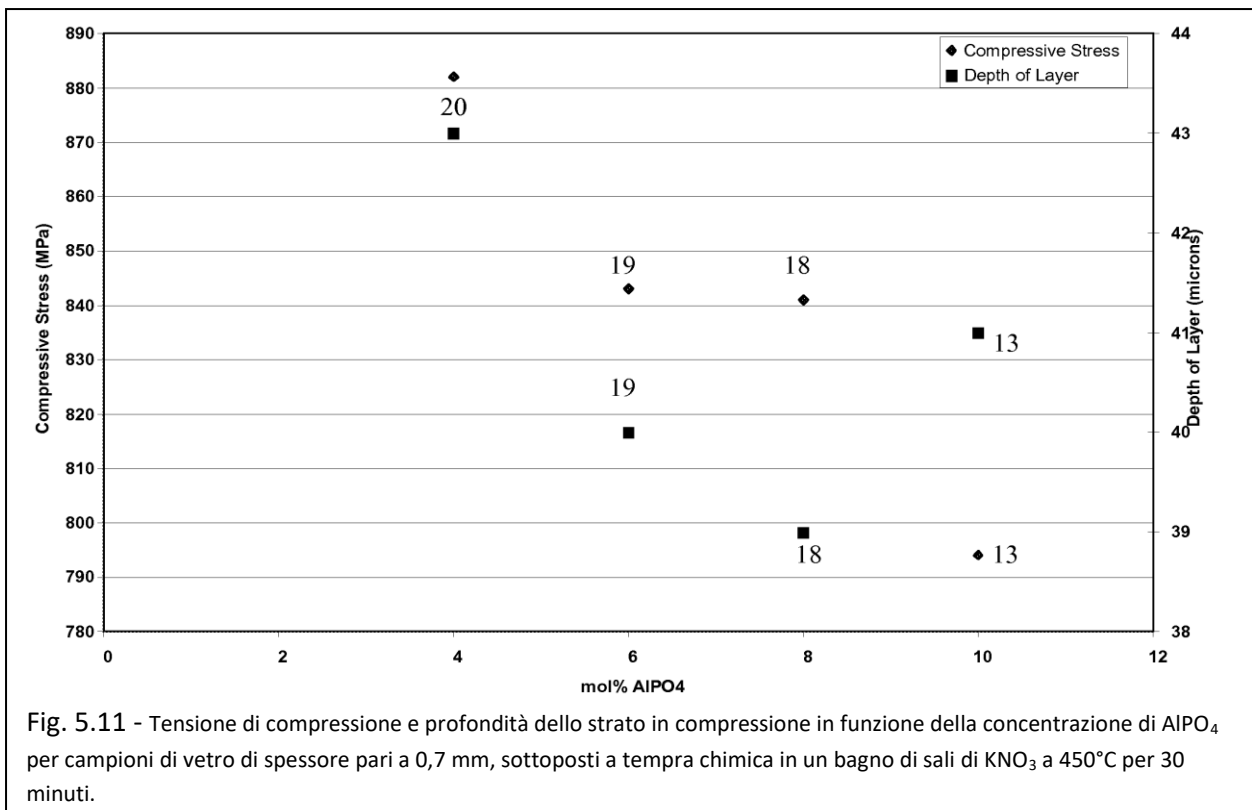


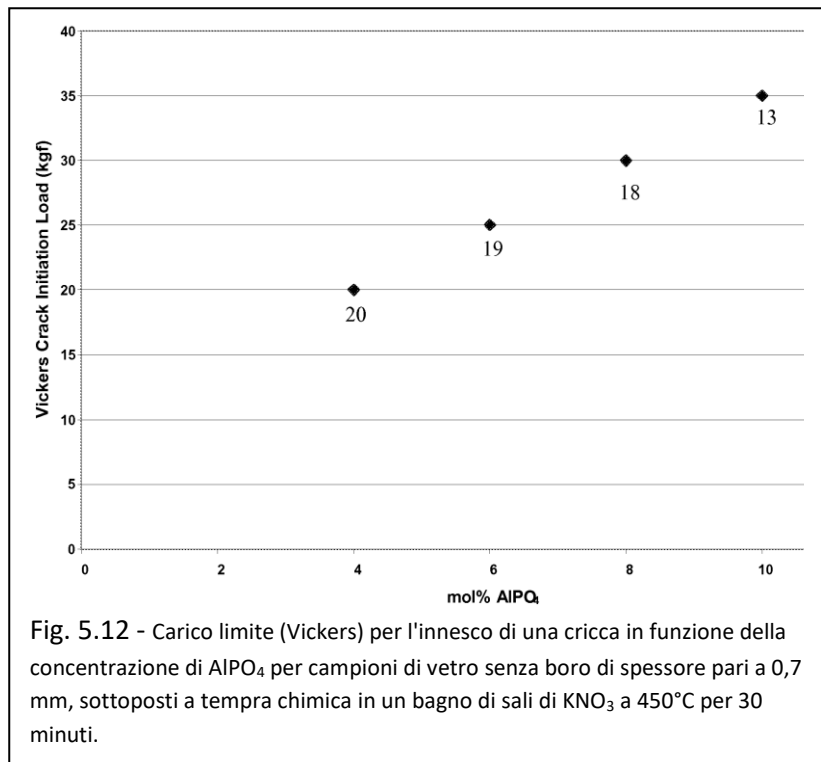
Fig. 5.10 - Tensione di compressione e profondità dello strato in compressione in funzione della concentrazione di  $\text{AlPO}_4$  per campioni di vetro di spessore pari a 0,7 mm, sottoposti a tempra chimica in un bagno di sali di  $\text{KNO}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  per 1 ora.

In Fig. 5.11 sono riportati la tensione di compressione superficiale e la profondità dello strato in compressione in funzione della concentrazione (in percentuale molare) di  $\text{AlPO}_4$ , per provini di spessore pari a 0.7 mm, di vetro contenente fosfati (provini 13, 18, 19, 20 descritti in tabella 4), sottoposti a un trattamento di scambio ionico effettuato in un bagno di sali di  $\text{KNO}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  per 30 minuti. I risultati ottenuti sono simili alla prova precedente per quanto riguarda la tensione di compressione raggiunta, mentre la profondità di tempra è minore di circa  $20\ \mu\text{m}$ , ma sempre superiore a  $38\ \mu\text{m}$ .





Si può osservare che il vetro contenente fosfati sottoposto a tempra chimica (in un bagno di sali di  $\text{KNO}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  per 30 minuti) presenta un aumento del carico limite per l'innesco di una cricca superiore a 10 kgf. In Fig. 5.12 sono riportati i carichi limite di innesco della cricca per i provini 13, 18, 19, 20 descritti in tabella 4, di spessore pari a 0,7 mm. Si può notare che all'aumentare della concentrazione di fosforo aumenta la soglia di innesco della cricca. Ciò significa un importante miglioramento della resistenza del vetro. Si è provato empiricamente che vetri contenenti fosfati, dopo scambio ionico, riescono a raggiungere carichi pari a 80 kgf prima di giungere a rottura (in prove di flessione di tipo ring-on-ring).



In conclusione i vetri alcalino-alluminosilicati e alcalino-alluminoborosilicati contenenti fosfati sono i vetri che più si prestano alla tempra chimica: per le loro proprietà chimiche rispondono ai trattamenti di scambio ionico in tempi e per temperature minori rispetto ad altri tipi di vetro, consentendo di risparmiare tempo e costi nella produzione di vetri rinforzati chimicamente; ottenendo al contempo i migliori incrementi di resistenza e alti valori di profondità di penetrazione.

## 5.2 - Lo scambio ionico

Il trattamento di tempra chimica del vetro consiste in uno scambio ionico superficiale, generalmente fra ioni di sodio all'interno del vetro e ioni di potassio presenti nel bagno di sali, che si applica ad un vetro al fine di creare uno strato superficiale in compressione nel vetro. Questo strato assume così una maggiore resistenza alla propagazione delle cricche, che possono formarsi per esempio in conseguenza ad un urto o impatto, e quindi una maggior resistenza a trazione.

Lo scambio ionico in un vetro contenente metalli alcalini consiste, in generale, nella sostituzione di uno o più tipi di ioni metallici alcalini all'interno del vetro con uno o più tipi di ioni metallici alcalini contenuti in una sorgente al di fuori del vetro stesso, come un bagno di sali, un gel, una pasta o simili.

La sostituzione di ioni alcalini più piccoli contenuti nel vetro, con ioni alcalini di dimensioni maggiori provoca una forza di compressione parallela alla superficie del vetro. Il modulo della forza diminuisce allontanandosi dalla superficie più o meno in proporzione alla concentrazione locale degli ioni di dimensioni maggiori.

Se l'oggetto di vetro ha due facce opposte (come nelle lastre di vetro) entrambe le facce sono sottoposte a scambio ionico e se i profili di concentrazione degli ioni alcalini più grandi sono simmetrici, in corrispondenza e nello strato al di sotto delle facce opposte del vetro, allora il bilancio delle forze impone che l'interno del vetro sia sottoposto ad una tensione di trazione, con un massimo in corrispondenza, o vicino, al punto medio fra le facce opposte.

Il punto all'interno del vetro dove la tensione residua cambia segno (da compressione a trazione) viene detto profondità dello strato di compressione (o profondità di tempra chimica).

Sia la tensione di compressione che la profondità dello strato in compressione forniscono al vetro una maggiore resistenza a danneggiamento. Quando la superficie di un vetro temprato chimicamente è sottoposto a impatti, urti, raschiature o simili, la tensione di compressione superficiale e nello strato in compressione previene e inibisce la propagazione delle cricche generate dall'evento, in modo che esse non si propagano verso l'interno del vetro, provocandone la rottura catastrofica. Dunque la profondità di penetrazione del trattamento, ovvero la profondità dello strato in compressione, fornisce un'ulteriore protezione contro il danneggiamento.

Idealmente, è auspicabile ottenere entrambi i valori più alti possibili, compatibilmente con i valori di tensione interna che si creano e con il tipo di frammentazione che si provoca a seguito di un danno sufficientemente grave da provocare la rottura. Nella maggior parte delle applicazioni elettroniche di consumo è auspicabile mantenere la trazione centrale complessiva al di sotto del livello per cui, in caso di cedimento improvviso, vengono rilasciati piccoli pezzi con grande energia cinetica.

Per quanto riguarda la presente trattazione si considerano vetri ottenuti per tiraggio (down-draw), ovvero lastre sottili. Con questo trattamento si mira a raggiungere uno strato superficiale di una determinata profondità, in cui la tensione residua di compressione superficiale raggiunga almeno 800 MPa.

La composizione del vetro influisce fortemente nella temprabilità chimica: in base alla composizione variano i tempi di processo, la profondità di penetrazione e in generale l'efficacia dello scambio ionico.

Si considerano per ora vetri alcalino-alluminosilicati o alcalino-alluminoborosilicati, tenendo presente che possono contenere anche fosforo e metalli alcalino-terrosi (come descritto nel paragrafo 5.1)

In via generale si considerano vetri allumino-silicati contenenti almeno 58 mol% di  $\text{SiO}_2$ , in cui  $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3] > [\Sigma \text{ossidi di metalli alcalini modificatori}]$  (valori misurati in percentuale molare).

### 5.2.1 - Lo scambio ionico con pretrattamenti termici

Il procedimento della tempra chimica può prevedere il riscaldamento del vetro ad una prima temperatura, minore della temperatura di ricottura, e un mantenimento a questa temperatura. Lo scambio ionico nel vetro riscaldato avviene ad una seconda temperatura, minore della prima, al fine di raggiungere un'alta tensione di compressione, con una determinata profondità di penetrazione.

Si può preventivamente trattare il vetro, ad una temperatura minore (da 25° a 100°C al di sotto) del punto di ricottura, per alterarne la struttura, al fine di aumentare il coefficiente di dilatazione o il modulo di Young o la densità. L'effetto generico di tale alterazione è quello di ottenere una densificazione della struttura.

Il trattamento termico può inoltre prevedere una parziale ristrutturazione della superficie del vetro, sempre al di sotto del punto di ricottura, prima dell'immersione nel bagno di sali.

Il tempo e la temperatura dei trattamenti termici appena descritti è determinato empiricamente, in modo da ottenere una tensione di compressione ottimale nel vetro. Generalmente si mantiene il vetro a questa temperatura per un tempo che può variare da circa 30 minuti a circa 4 ore.

Successivamente al pretrattamento termico si crea uno strato in compressione (ovvero uno strato sottoposto ad una tensione di compressione) sulla superficie del vetro, mediante trattamento di scambio ionico, ad una temperatura (seconda temperatura) al di sotto della temperatura del pretrattamento termico (prima temperatura).

Se il vetro è formato mediante un processo down-draw o fusion-draw, il livello di rilassamento delle tensioni durante lo scambio ionico si oppone all'ottenimento di un'alta tensione di compressione. A volte è possibile aggiustare la composizione del vetro così da ottenere valori di compressione intrinsecamente maggiori, ma si presentano diversi problemi per quanto riguarda questo tipo di approccio. Per esempio, le composizioni che portano ad un'alta tensione di compressione, spesso si accompagnano ad effetti indesiderati rispetto alla fusione e lavorazione, come maggiori temperature di fusione o minore viscosità. Per questo motivo è meglio ricorrere ad altri mezzi per manipolare la tensione di compressione ottenibile in un vetro, senza alterarne la composizione.

Lo stato strutturale del vetro dopo la formatura, in particolare per vetri prodotti mediante processo down-draw, non è uno stato di equilibrio alle temperature a cui avviene generalmente il processo di scambio ionico. Per questo motivo, in assenza di un pretrattamento termico che ristrutturati almeno parzialmente il materiale, durante lo scambio ionico avviene un notevole rilassamento strutturale, sotto forma di rilassamento viscoso o di rilassamento delle tensioni. Di conseguenza, fissata una determinata profondità dello strato di compressione che si desidera ottenere, lo scambio ionico che avviene a temperature elevate produce una compressione minore rispetto ad uno scambio ionico processato a temperature minori.

Siccome il tasso di scambio ionico varia esponenzialmente in funzione della temperatura di processo, per temperature minori sono richiesti tempi molto più lunghi, per ottenere la stessa profondità di penetrazione, mentre per temperature elevate i tempi si accorciano notevolmente.

Inoltre il tasso di rilassamento delle tensioni cresce se la temperatura di equilibrio (fictive temperature) del pezzo è alta. I vetri down-draw o fusion-draw hanno un'alta temperatura di equilibrio (in quanto raffreddati molto velocemente da temperature elevate) e alle comuni temperature di tempra chimica tendono ad esibire livelli di rilassamento tanto elevati che si deve raggiungere una profondità di tempra molto spessa, per essere sufficiente a fornire un'adeguata compressione.

### Temperature e durata del pretrattamento termico e del trattamento di scambio ionico

In figura 5.13 sono diagrammate le tensioni di compressione per un campione di vetro alcalino alluminosilicato, in funzione del tempo, per diverse temperature di scambio ionico. E' evidente che il tasso di rilassamento delle tensioni è accelerato a temperature di processo maggiori. Tale rilassamento delle tensioni si può evitare, effettuando nel vetro un pretrattamento termico che induca un rilassamento strutturale alla temperatura a cui avviene lo scambio ionico. Questo metodo, tuttavia, richiede tempi di mantenimento alla temperatura di trattamento termico estremamente lunghi.

Quando un vetro temprato termicamente è ricotto alla sua temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) o alla temperatura di ricottura, la tensione di compressione del vetro ricotto è maggiore rispetto al vetro temprato.  $T_g$  e la temperatura di ricottura sono simili e corrispondono a viscosità dell'ordine di  $10^{13} - 10^{13,2}$  poise.

A tali viscosità, un vetro temprato termicamente raggiunge l'equilibrio strutturale in tempi fra 1 e 2 ore. La temperatura di scambio ionico è tipicamente  $100^\circ - 200^\circ\text{C}$  al di sotto del punto di ricottura di un vetro per tempra chimica. La differenza fra temperatura di equilibrio e la temperatura di processo è perciò molto minore rispetto al caso del vetro temprato (e non ricotto). Questo significa un tasso molto minore di rilassamento delle tensioni e quindi una tensione di compressione superficiale molto maggiore, a parità di profondità di penetrazione.

La ricottura ha anche l'effetto di ridurre il tasso di scambio ionico ad una data temperatura, in quanto produce una densificazione del materiale, ma l'impatto sulla tensione di compressione è talmente grande che la stessa profondità di penetrazione si può ottenere nello stesso tempo con un modesto incremento della temperatura, con una penalizzazione per la tensione di compressione leggerissima rispetto ai vantaggi ottenuti mediante la ricottura.

Lo svantaggio principale della ricottura è che la bassa viscosità che facilita e velocizza il rilassamento strutturale può portare anche a deformazione del vetro. Senza un sistema di fissaggio elaborato, per esempio, una lastra ricotta in posizione verticale si deforma significativamente. Allo stesso modo un oggetto tridimensionale in vetro, ottenuto da un foglio sottile può distorcersi o ondularsi durante il processo di ricottura. Si può in questi casi ricorrere ad un trattamento termico al di sotto della temperatura di transizione o di ricottura e al di sopra del punto di tensione, al fine di ridurre le tensioni residue. Tuttavia non si riesce a raggiungere il completo equilibrio strutturale, ottenibile in 2 ore a temperature maggiori.

Nel corso dello studio dei tassi di rilassamento strutturale a temperature al di sotto del punto di ricottura, è stato notato che la tensione di compressione risultante dopo lo scambio ionico è maggiore per vetri che hanno subito un pretrattamento termico per brevi periodi di tempo a temperature al di sotto del punto di ricottura.

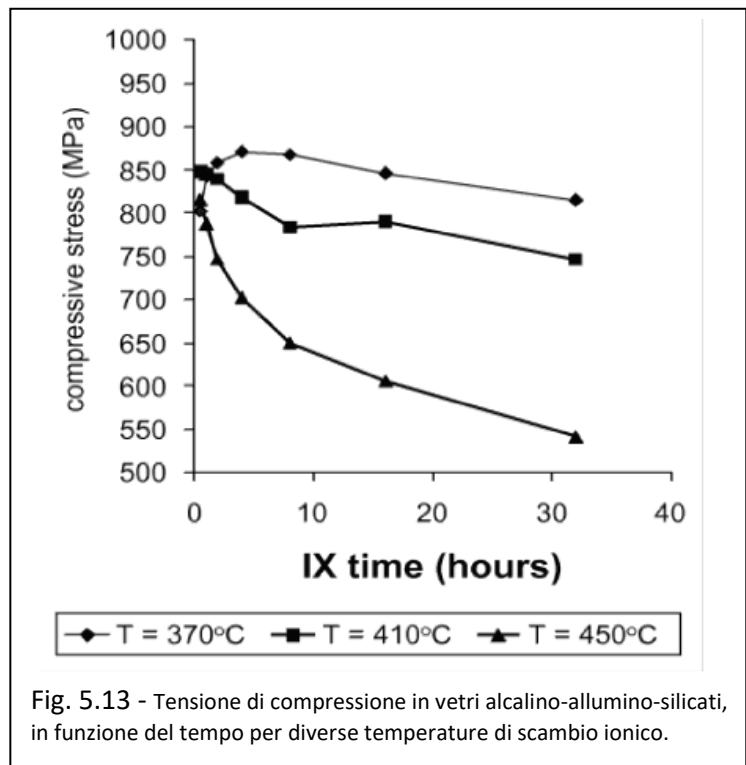


Fig. 5.13 - Tensione di compressione in vetri alcalino-allumino-silicati, in funzione del tempo per diverse temperature di scambio ionico.

In figura 5.14 sono diagrammate le tensioni di compressione ottenute in campioni di vetro alcalino-allumino silicati (composizione nominale, in peso percentuale: 66,02% SiO<sub>2</sub>; 13,62% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13,73% Na<sub>2</sub>O; 1,7% K<sub>2</sub>O; 3,95% MgO; 0,45% CaO; 0,44% SnO<sub>2</sub>; 0,02%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). I campioni sono stati trattati a temperature diverse: 500°C, 550°C, 575°C, 600°C, per tempi variabili (30 minuti, 1, 2 o 4 ore). Il punto di ricottura del vetro testato è di circa 609°C. Successivamente al pretrattamento termico, i campioni sono stati sottoposti ad un processo di scambio ionico per 8 ore a 410°C, in un bagno di sali fusi composti al 99,4% di KNO<sub>3</sub> e 0,6% NaNO<sub>3</sub>. L'etichetta "as drawn" si riferisce al vetro non pretrattato termicamente: per comparare gli effetti del trattamento termico sono riportati i valori di compressione ottenuti in un vetro da fusion-draw, sottoposto a tempra chimica nelle stesse condizioni degli altri campioni, ma che non è stato pretrattato termicamente.

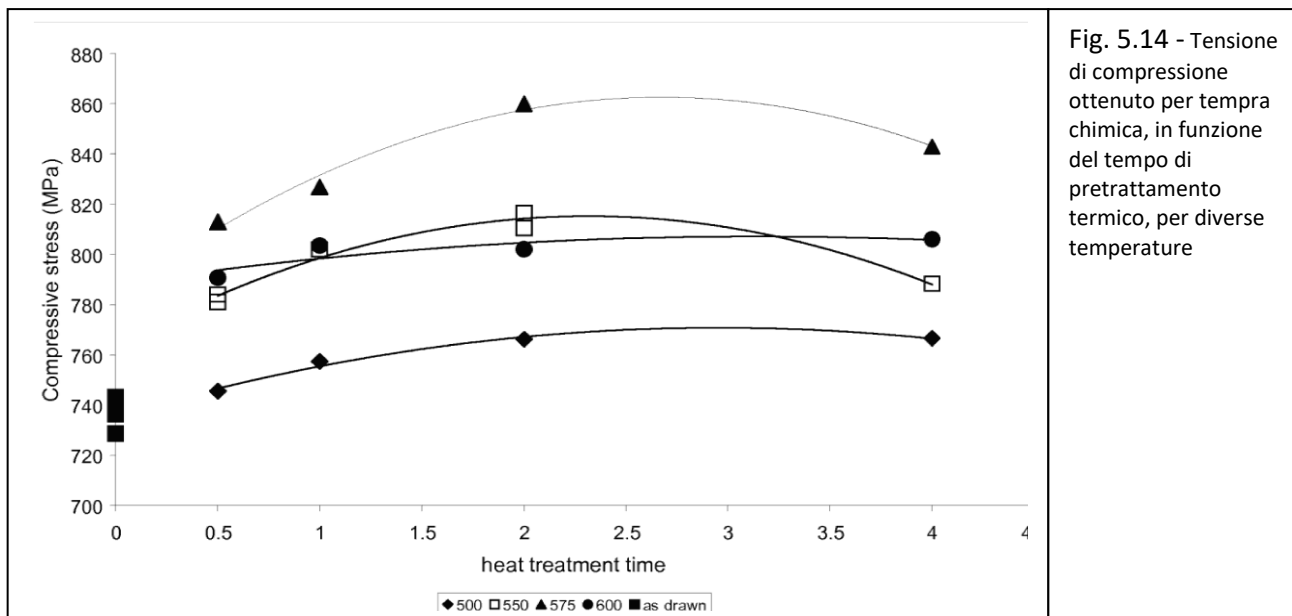


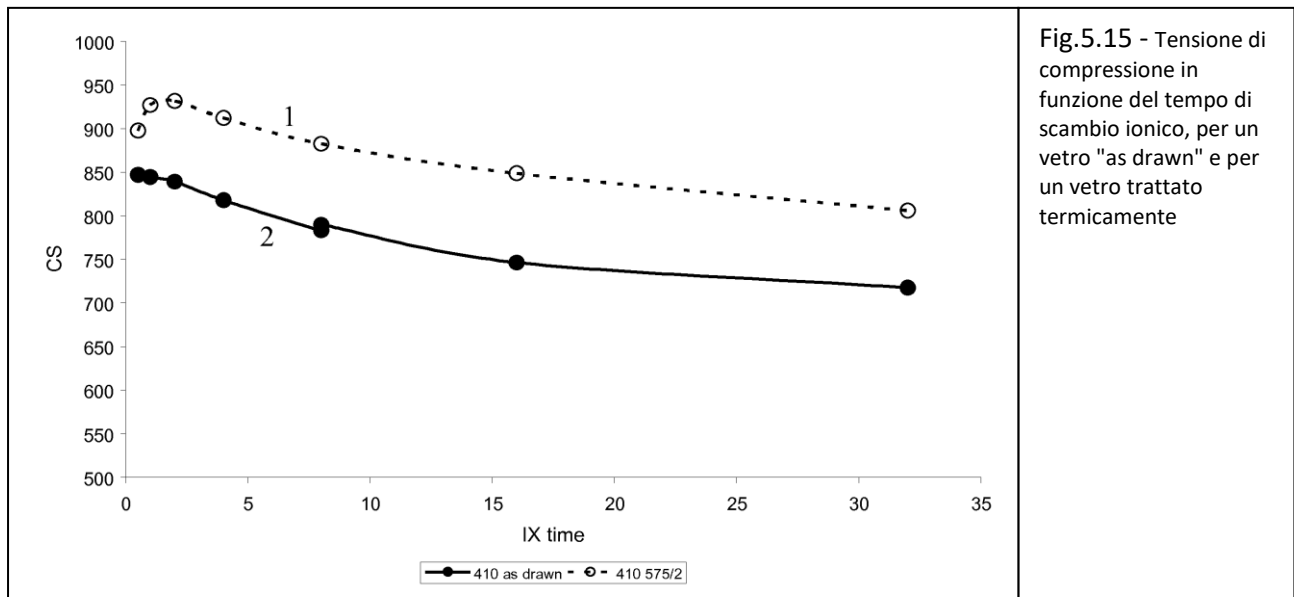
Fig. 5.14 - Tensione di compressione ottenuto per tempra chimica, in funzione del tempo di pretrattamento termico, per diverse temperature

Si può notare che il trattamento a temperature al di sotto del punto di ricottura rinforza significativamente la tensione di compressione rispetto al vetro "as drawn". Inoltre, si osserva che le tensioni di compressione per i campioni trattati alla temperatura di 575°C per 2 ore sono risultate le massime, maggiori di quelle ottenute per il vetro completamente ricotto mantenuto a 600°C, temperatura più vicina al punto di ricottura (o T<sub>g</sub>) del vetro.

L'incremento della tensione di compressione conferito dai pretrattamenti termici al di sotto di T<sub>g</sub>, come descritto, è indifferente dalla durata del successivo scambio ionico. In fig. 5.15 sono riportati i valori di tensione di compressione in funzione del tempo in un processo di scambio ionico. La linea 1 riporta i valori per campioni di vetro pretrattati termicamente a 575°C per 2 ore prima di essere sottoposti alla tempra chimica. la linea 2 rappresenta i valori di vetri non pretrattati, "as drawn". Entrambi i tipi di campioni sono stati sottoposti a scambio ionico, in un bagno di sali fusi composti al 99,8% in peso di KNO<sub>3</sub> e 0,2% NaNO<sub>3</sub>, per periodi di trattamento da 30 minuti a 32 ore. I vetri utilizzati avevano la stessa composizione descritta precedentemente (per la prova di fig. 5.14). Si può osservare che il pretrattamento termico incrementa la tensione di compressione di circa 80-90 MPa per ogni prova, indipendentemente dal tempo di trattamento di scambio ionico.

La profondità dello strato in compressione ottenuto nel vetro pretrattato in 10 ore è circa pari a quello ottenuto per il vetro "as drawn" in 8 ore: come premesso il trattamento termico rallenta il tasso di scambio ionico e quindi la velocità con cui gli ioni propagano all'interno del materiale.

I dati riportati in fig. 5.15 mostrano che mentre tempi di scambio ionico troppo lunghi danno come risultato una lieve diminuzione della tensione di compressione dei campioni pretrattati, essa rimane comunque maggiore del materiale non trattato termicamente avente la stessa profondità di tempra.



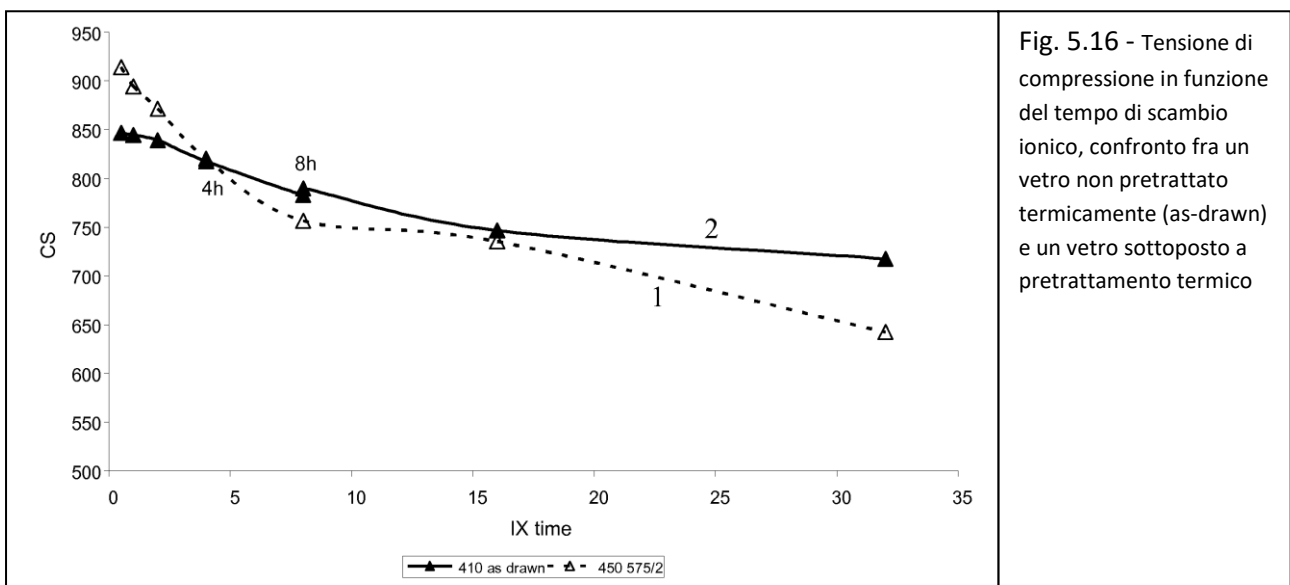
Tuttavia un tempo di trattamento che raggiunge le 10 ore è lento e dispendioso. Per diminuire i tempi di trattamento dello scambio ionico si deve necessariamente aumentare la temperatura.

L'alterazione della struttura vetrosa (ovvero il rilassamento strutturale) indotta da trattamenti al di sotto del punto di ricottura, permette al vetro di essere temprato chimicamente a temperature al di sopra di quelle tipicamente usate nella tempra chimica. Inoltre i trattamenti termici descritti possono essere utilizzati per accelerare lo scambio ionico, restando entro tensioni di compressione accettabili.

In fig. 5.16 sono riportati i valori della tensione di compressione in funzione del tempo di scambio ionico per due tipi di provini, entrambi della composizione descritta in precedenza. La linea 1 si riferisce ai provini sottoposti a pretrattamento termico e successivamente sottoposti a scambio ionico ad una temperatura pari a 450°C. La linea 2 si riferisce a vetro "as drawn", in cui lo scambio ionico è stato effettuato a 410°C.

Lo strato di compressione ottenuto dopo uno scambio ionico di 4 ore a 450°C nel provino 1 è pari allo strato di compressione ottenuto nel provino non pretrattato dopo 8 ore a 410°C. E' evidente come un lieve aumento di temperatura diminuisce di molto il tempo di penetrazione, ma influisce negativamente sulla tensione di compressione (come si osserva paragonando le linee 1 nelle figure 5.15 e 5.16).

Comunque, il vetro pretrattato rinforzato a 450°C mantiene una tensione di compressione maggiore del vetro "as drawn" rinforzato a 410°C, a parità di profondità di penetrazione



Il pretrattamento termico descritto migliora le prestazioni del vetro. In fig. 5.17 sono riportati i valori di tensione di compressione in funzione del tempo di scambio ionico (per un vetro di composizione nominale, in peso percentuale: 57,64% SiO<sub>2</sub>; 21,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7,27% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12,78% Na<sub>2</sub>O; 0,73% K<sub>2</sub>O; 0,03% MgO; 0,08% CaO; 0,22% SnO<sub>2</sub>; 0,08%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). I campioni sono stati sottoposti a tempra chimica in un bagno di sali fusi composti al 99,8% in peso di KNO<sub>3</sub> e 0,2% NaNO<sub>3</sub>, a diverse temperature (370°C, 410°C, 450°C). Le linee 1a, 2a, 3a indicano i risultati ottenuti per un vetro "as drawn", le linee 1b, 2b, 3b indicano i risultati ottenuti per un vetro pretrattato termicamente a 575°C per 2 ore.

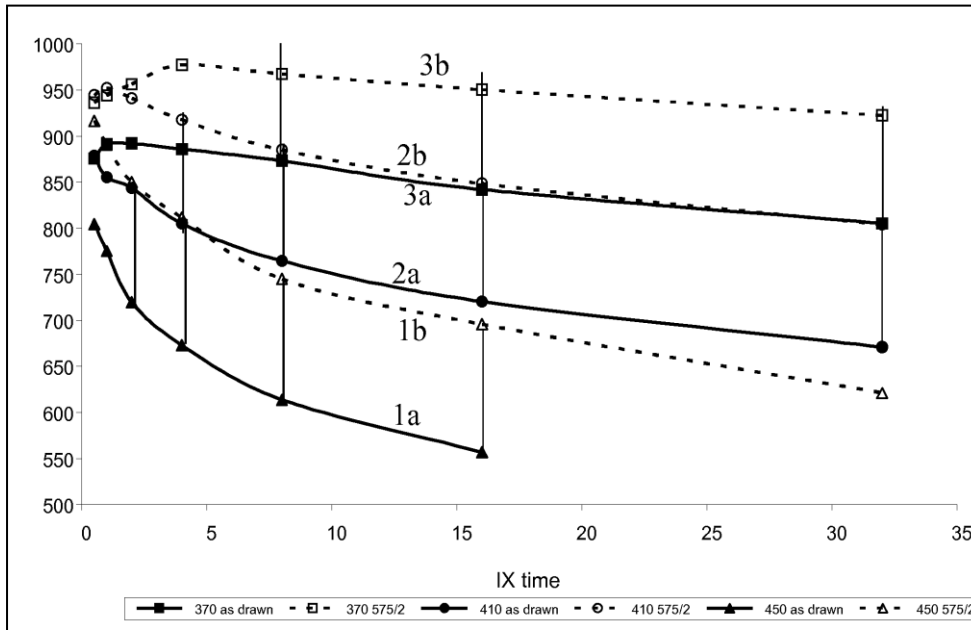


Fig. 5.17 - Tensione di compressione in funzione del tempo di trattamento, confronto fra un vetro non temprato termicamente (as-drawn) e un vetro sottoposto a tempra termica, sottoposti a scambio ionico a temperature diverse.

Si può osservare che per tutte le temperature di tempra chimica, le curve di tensione misurate in funzione del tempo di processo per il campione "as drawn" e per il campione pretrattato sono quasi parallele. Questo risultato indica che il tempo di rilassamento delle tensioni durante lo scambio ionico non è influenzato significativamente dal pretrattamento termico.

In conclusione, è preferibile praticare uno scambio ionico in un vetro pretrattato termicamente, a temperature maggiori e per minori tempi di scambio ionico rispetto alla tempra chimica tradizionale effettuata su vetri non pretrattati, al fine di ottenere un ottimale livello di tensione di compressione e profondità di tempra chimica in tempi e temperature minori. Il pretrattamento deve avvenire a temperature inferiori al punto di ricottura, e non si raggiunge la completa ristrutturazione del materiale. In questo modo si raggiungono valori ottimali di tensione di compressione superficiale e di profondità di penetrazione, senza provocare distorsioni nel pezzo.

In termini pratici questo procedimento si traduce in un raddoppiamento della produttività di un dato numero di bagni di sali disponibili e di conseguenza facilita la produzione di grossi volumi di vetri rinforzati per scambio ionico.

Il metodo descritto è usato in applicazioni che richiedono una buona resistenza del vetro a urti, impatti, graffi e danneggiamenti simili. Si applica a vetri per touch screen, vetri "cover" protettivi per dispositivi elettronici come telefoni cellulari e altri strumenti di intrattenimento, portatili e fissi (tablet, navigatori satellitari, televisori, monitor,...), terminali dotati di touch screen, e simili; parabrezza, custodie, teche, vetrine, finestre e simili.

## 5.3 - ESP glass

Attraverso la tempra chimica, come visto, si riesce ad ottenere uno strato superficiale in compressione che induce un rinforzo nel vetro e una maggiore resistenza a flessione, abrasione, urti e altri tipi di danneggiamento.

Come conseguenza alla compressione superficiale, per equilibrare le forze, si crea necessariamente una tensione di trazione all'interno del materiale. Se la tensione di trazione è eccessiva il vetro può diventare "frantumabile", cioè si frattura energeticamente in un grande numero di frammenti che possono essere liberati con alta energia cinetica, risultando pericolosi per le persone, oppure può criccarsi, cioè si formano delle cricche che non penetrano nello spessore del vetro.

Le applicazioni del vetro rinforzato comprendono un largo utilizzo nei dispositivi elettronici portatili (telefoni cellulari, smartphone, tablet, navigatori satellitari,...) e ovviamente è indesiderabile che un vetro si frantumi o si cricchi in conseguenza ad un impatto, per esempio una caduta.

Un'altro svantaggio della tempra (termica o chimica) è che la creazione di uno stato di compressione superficiale provoca una maggiore inaffidabilità, ovvero una maggiore dispersione dei dati di resistenza.

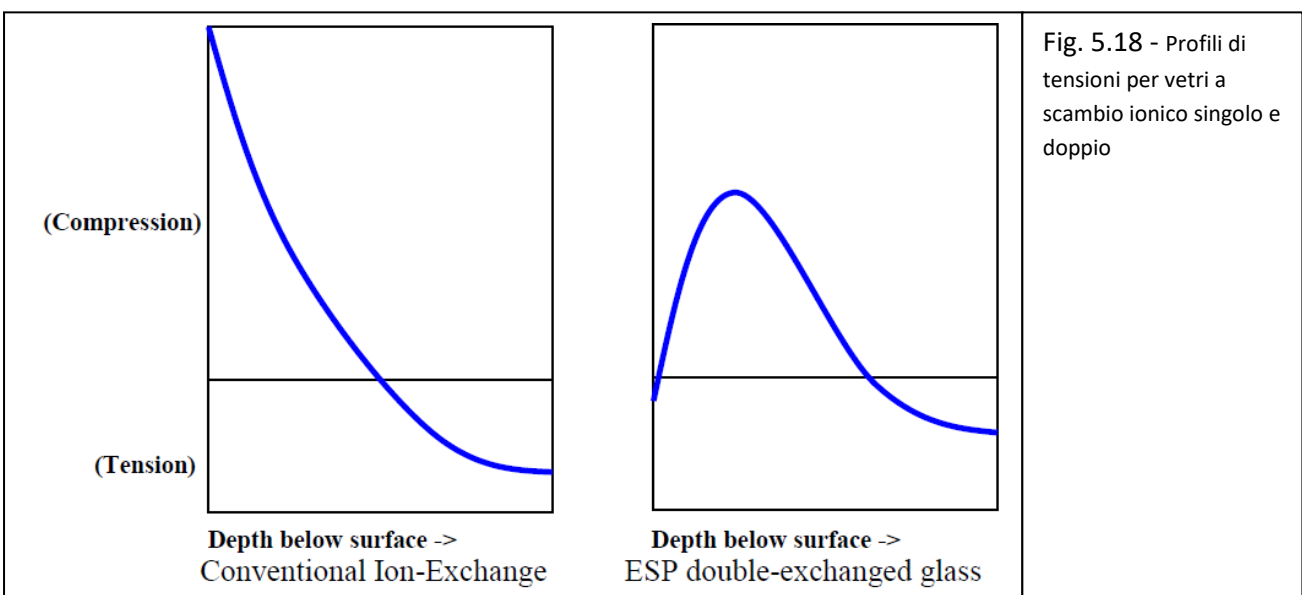
### 5.3.1 - Engineered stress profile

In risposta a questi problemi è stato sviluppato un metodo di rinforzo basato sulla teoria della meccanica della frattura: il vetro giunge a rottura a causa di difetti localizzati presenti sulla superficie. Controllando la propagazione dei difetti si può ottenere un maggior controllo sulla rottura.

Qualora un difetto raggiunge una lunghezza critica, tale difetto provoca l'innesco di una cricca che si propaga instabilmente nel pezzo, in modo istantaneo e incontrollato, portando il pezzo a cedimento. L'idea è quella di cercare di promuovere una crescita stabile dei difetti superficiali prima che essi raggiungano la dimensione critica. In altri termini si cerca di controllare la crescita dei difetti, in modo da raggiungere la lunghezza critica in condizioni il più possibile controllate.

Un recente approccio teorico, basato sulla meccanica della frattura, afferma che la variabilità della resistenza può essere controllata manipolando i profili di tensione, producendo un massimo di tensione di compressione al di sotto della superficie, invece che in corrispondenza della stessa. Il profilo di tensione così generato permette di arrestare la cricca ad una lunghezza calcolata, riducendo notevolmente la variabilità dello sforzo di rottura.

Per mettere in pratica il controllo della lunghezza dei difetti si ricorre agli ESP (Engineered Stress Profile), ovvero si calcola il profilo di tensioni residue che deve presentare un vetro per ottenere l'arresto dei difetti ad una lunghezza ottimale, al fine di raggiungere la migliore resistenza possibile





Un metodo dimostrato per ottenere i profili di tensione desiderati è l'utilizzo di un processo di doppio scambio ionico, in cui si ottiene un'alta tensione residua di compressione al di sotto della superficie.

### 5.3.2 - Effetti del doppio scambio ionico sull'affidabilità del vetro

Da prove effettuate su campioni di vetro alcalino-allumino-silicato (contenente originariamente una buona percentuale di sodio), è risultato che il rinforzo ottenuto mediante un processo di doppio scambio ionico produce una resistenza 4 o 5 volte maggiore rispetto ad un vetro comune, mentre la variabilità dei dati di resistenza diminuisce.

Il modulo di Weibull è un parametro che quantifica la distribuzione di probabilità di rottura. In linea di massima si può affermare che valori sopra 15 identificano un materiale con valori di resistenza abbastanza affidabili, mentre valori minori di 5 si ottengono per materiali in cui i valori di resistenza sono molto dispersi.

Un vetro comune sottoposto ad un processo di ricottura ha valori del modulo di Weibull variabili da 5 a 10. Materiali con un modulo di Weibull così basso sono molto inaffidabili, in quanto la rottura può avvenire molto prima del valore di resistenza medio. In questo caso sarebbe necessario sovradimensionare il pezzo.

I valori del modulo di Weibull ottenuti a seguito di un doppio scambio ionico salgono fino a 60.

Per applicazioni in cui si prevede un carico pari all'80% del valore medio di resistenza, un vetro ESP con un modulo di Weibull di 60 ha una probabilità di cedimento del vetro pari a uno o due su un milione, contro una probabilità di cedimento pari al 30% del vetro comune ricotto (modulo di Weibull = 5). I benefici ottenuti in termini di affidabilità sono rappresentati in fig. 5.19.

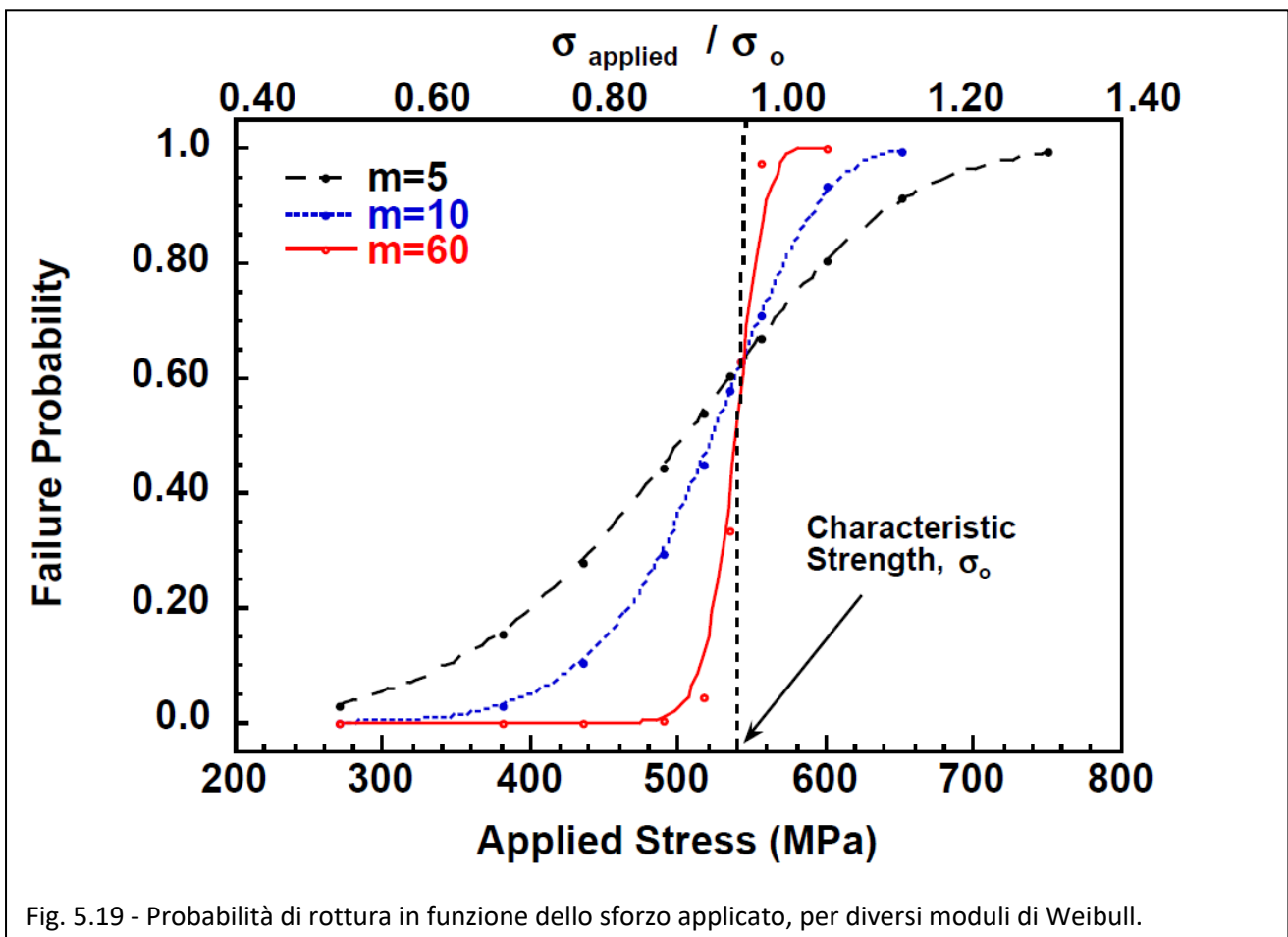


Fig. 5.19 - Probabilità di rottura in funzione dello sforzo applicato, per diversi moduli di Weibull.

Un vetro ESP ha la tendenza a rompersi in tanti piccoli frammenti, invece che in pezzi grossi. Questa proprietà è dovuta alla tensione di trazione che si forma all'interno del materiale pre-compresso. Mentre può essere una qualità ricercata per un vetro strutturale, per l'applicazione di cui si tratta in questa tesi è una caratteristica indesiderabile: la rottura energetica di un vetro in tanti piccoli pezzi, che vengono proiettati dalla loro posizione originaria con alta energia cinetica può essere pericolosa per le persone, quando il vetro in questione è utilizzato in un dispositivo portatile. Nel paragrafo 5.3.4 si discute di metodi di risoluzione per questa problematica.

Un'ulteriore vantaggio dei vetri ESP in relazione all'affidabilità è il comportamento a rottura. Durante le prove di resistenza si possono osservare le cricche estendersi sulla superficie del vetro e poi arrestarsi. Per far propagare ulteriormente le cricche bisogna aumentare ulteriormente il carico, al contrario di quanto avviene per un tipico materiale fragile, in cui, una volta raggiunta la lunghezza critica, una cricca si propaga in tutto il materiale portandolo a rottura, senza aumentare il carico.

La cricca nel vetro ESP propaga lentamente solo in superficie e viene arrestata alla profondità in cui la pre-compressione riporta i valori di sforzo al di sotto dei livelli critici.

Le cricche quindi si espandono lentamente al crescere del carico applicato, indicando che la rottura è imminente. Il materiale dimostra un comportamento di tipo "fail-safe" (cioè "cedimento in sicurezza"), nonostante sia un materiale fragile: tale comportamento è inusuale per un vetro e può essere preso in considerazione per numerose applicazioni tecnologiche che richiedono un livello minimo di affidabilità.

### 5.3.3 - La frattura nei vetri ESP

Si può affermare che il controllo della propagazione della cricca e in particolare il fenomeno di crack arrest, è strettamente collegato con lo stato di sforzo residuo indotto nel materiale in seguito a trattamenti di tempra chimica.

Recenti attività di ricerca hanno evidenziato che trattamenti di doppio scambio ionico sono in grado di generare in un vetro un profilo di tensioni tale da consentire la propagazione stabile dei difetti, prima della rottura, detto fenomeno di "crack arrest": quando un pezzo è sottoposto ad un carico, si osserva una crescita stabile dei difetti superficiali prima della rottura, la quale avviene in genere per fine frammentazione.

Numerosi sono i vantaggi in campo di proprietà meccaniche conseguiti grazie al particolare stato di sforzo residuo ottenuto nel vetro. Innanzitutto manifestano, come già introdotto, il fenomeno del "crack arrest" durante un'azione meccanica, prima di pervenire a rottura; presentano una resistenza elevata e decisamente poco dispersa; inoltre non risentono del fenomeno di fatica statica, per questo motivo la resistenza non risente dell'ambiente di prova.

La produzione di vetri ESP si può estendere principalmente a vetri sodico-calcici e vetri allumino-silicati.

Attraverso un'analisi frattografica è possibile identificare le modalità di frattura, al fine di correlare il fenomeno del crack arrest con il profilo di tensioni residue ottenute nel materiale e con la resistenza meccanica del vetro temprato chimicamente.

Si sono analizzate delle lastre di vetro alluminosilicato, di composizione approssimativamente pari a: 67% SiO<sub>2</sub>; 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14% Na<sub>2</sub>O; 4% K<sub>2</sub>O, 9% MgO; 1% altro (misure in peso percentuale). La temperatura di transizione vetrosa per tale composizione corrisponde a 585°C.

Le lastre sottoposte alla prova, di spessore pari a 3 mm, sono state tagliate in barre di dimensioni 50 mm x 10 mm, a cui sono stati smussati e lucidati gli spigoli e lucidati i fianchi. Al fine di rimuovere eventuali sforzi residui dovuti alla produzione o al taglio i campioni sono stati ricotti per 8 ore a 510°C.

Una parte dei campioni è stata sottoposta alle prove meccaniche, altri sono stati trattati secondo una procedura di doppio scambio ionico per ottenere vetri ESP.

I campioni temprati chimicamente sono stati sottoposti ad un primo scambio ionico in KNO<sub>3</sub> per 24 ore, a 450°C, e ad un secondo scambio ionico in una soluzione KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> (con un rapporto in peso 0.7/0.3) a 400°C.

I campioni di vetro ESP così prodotti sono stati caratterizzati dal punto di vista del profilo di sforzo residuo ottenuto (mediante il metodo della misura della curvatura prodotta a seguito di successive asportazioni di materiale, applicando un solvente di HF su una faccia del campione).

Campioni di vetro ricotto ed ESP sono stati sottoposti a prove meccaniche di flessione in quattro punti per la misura di resistenza meccanica in ambiente inerte (olio siliconico), alcuni campioni sono stati osservati attraverso un'analisi frattografica: la faccia in trazione è stata ripresa durante la prova, mentre una cella di carico ha registrato il carico applicato.

I campioni sono stati così osservati al variare del carico applicato.

I profili di sforzo residuo misurati sul vetro ESP dopo il primo e dopo il secondo scambio ionico sono riportati in fig. 5.20.

Risulta evidente la presenza di un massimo di compressione ad una certa profondità dalla superficie, mentre la superficie stessa è quasi scarica per il vetro ESP. Si può inoltre osservare che anche il primo scambio ionico ha generato un massimo di compressione ad una certa profondità, seppur decisamente meno marcato rispetto al vetro ESP.

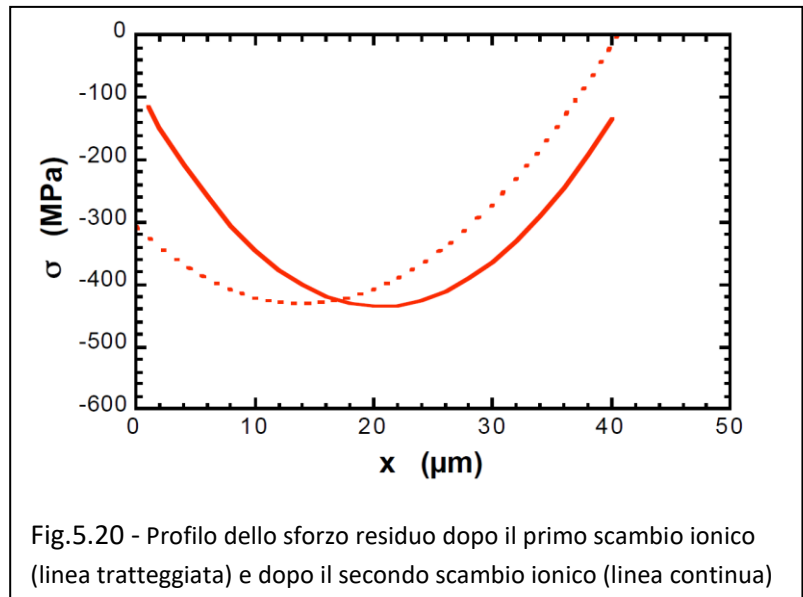


Fig.5.20 - Profilo dello sforzo residuo dopo il primo scambio ionico (linea tratteggiata) e dopo il secondo scambio ionico (linea continua)

La misura della resistenza meccanica (in ambiente inerte) ha dato come risultato il valore medio di 452 MPa, con una deviazione standard di 23 MPa (pari al 5,1% del valore medio). Questo dato è particolarmente interessante per un materiale tipicamente fragile come il vetro: il valore iniziale di resistenza era in un range fra i 60 e i 120 MPa, si nota dunque il notevole rinforzo ottenuto, oltre alla dispersione molto minore dei dati di resistenza.

E' interessante confrontare la resistenza a frattura misurata con la resistenza teorica, che può essere stimata sulla base del materiale (vetro ricotto) e dello sforzo residuo generato nel processo di doppio scambio ionico.

Supponendo un materiale caratterizzato da dei difetti superficiali, mediante la teoria della meccanica della frattura, si perviene ad un fattore di intensità degli sforzi,  $K$ , dipendente da parametri geometrici (forma e dimensione del provino), dalla lunghezza del difetto di riferimento, dallo sforzo esterno applicato e dalla tensione residua del materiale.

La propagazione del difetto si ha quando il fattore di intensità degli sforzi applicato è pari alla tenacità a frattura del materiale,  $K_c$ .

Si può a questo punto definire per il materiale una tenacità a frattura apparente, che tiene conto della tenacità a frattura del materiale di base e del contributo dello sforzo residuo indotto dai trattamenti di scambio ionico: mediante questo processo si può osservare che la presenza di sforzi residui di compressione ha l'effetto di aumentare la tenacità apparente del materiale, aumentandone la resistenza a frattura. L'andamento degli sforzi residui individuati dall'ESP può essere perciò utilizzato per

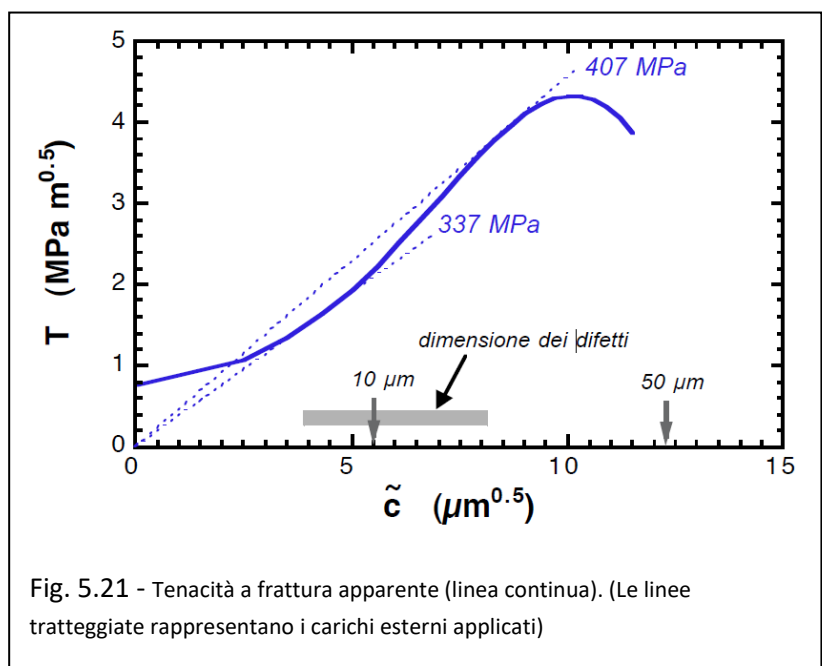


Fig. 5.21 - Tenacità a frattura apparente (linea continua). (Le linee tratteggiate rappresentano i carichi esterni applicati)

ricavare la tenacità a frattura apparente del vetro. In fig. 5.21 è rappresentato l'andamento della tenacità a frattura apparente: grazie allo sforzo residuo di compressione indotto dal doppio scambio ionico, la tenacità apparente ha un andamento crescente con le dimensioni ( $c^{\sim}$ ) dei difetti, (almeno fino a 25  $\mu\text{m}$ ). Per carichi esterni compresi fra 337 MPa e 407 MPa si verifica la crescita stabile dei difetti (in riferimento ad una condizione ideale, in assenza di una crescita sub-critica).

I dati sperimentali possono essere confrontati con i dati teorici della meccanica della frattura. Si osserva che la resistenza stimata è minore della resistenza misurata (la discrepanza è di circa il 10%, oltre i valori della deviazione standard). La differenza fra i dati può dipendere dalle semplificazioni effettuate nel modello di riferimento, che resta in favore di sicurezza.

I risultati dell'analisi frattografica sono riportati in fig. 5.22. Al crescere del carico applicato si può osservare un preciso fenomeno di frattura: nel caso rappresentato, al carico di 100 MPa inizia a formarsi sulla superficie in trazione una schiera di fessure, parallele fra loro e ortogonali alla trazione generata dal carico di flessione. All'aumentare del carico cresce la densità delle fratture, fino a circa 300 MPa, carico a cui corrisponde una variazione della luminosità delle fessure. Questo fenomeno è indice di una diversa riflessione della luce, dovuto ad una variazione nella forma delle cricche in profondità.

La distanza media fra le cricche è risultata pari a 0,11 mm a 100 MPa e pari a 54  $\mu\text{m}$  a 200 MPa.

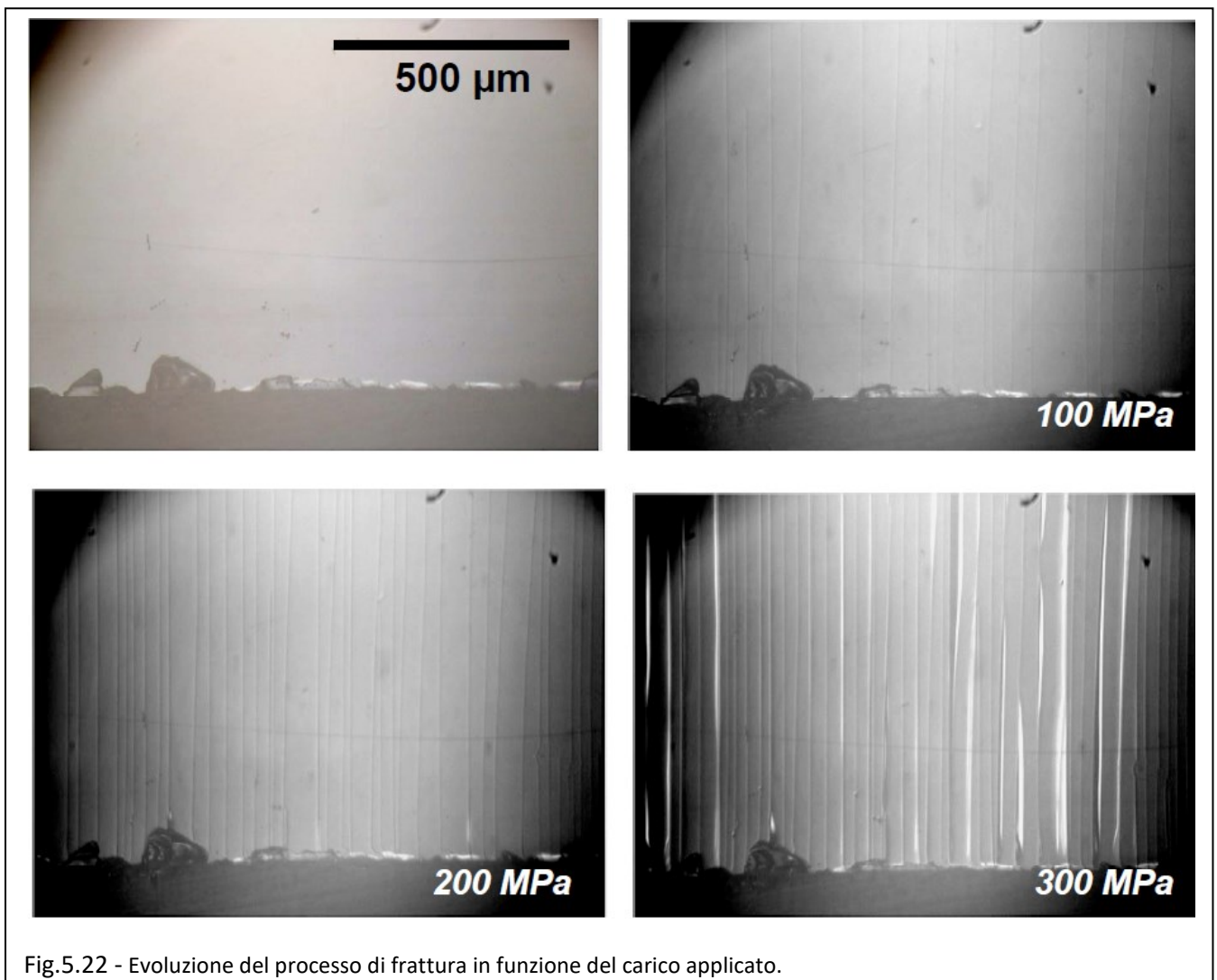


Fig.5.22 - Evoluzione del processo di frattura in funzione del carico applicato.

Si può riassumere il fenomeno osservando che inizialmente (tra 100 e 300 MPa) le fessure si propagano a partire dai difetti preesistenti sulle superfici in trazione delle barrette, in direzione ortogonale alla trazione, fino ad una profondità di 8-10  $\mu\text{m}$ . Sopra i 300 MPa le cricche deviano ortogonalmente, propagandosi parallelamente alla superficie delle barrette.

La spiegazione di questo comportamento si trova nell'andamento del campo di tensioni attorno alle fessure. L'andamento degli sforzi generati in una barretta di vetro ESP contenente un difetto superficiale di una data lunghezza, sottoposta a flessione, sono stati calcolati numericamente (mediante il programma di calcolo ANSYS). Alcuni risultati significativi ottenuti sono rappresentati in fig. 5.23, in cui si possono osservare i campi di tensione delle tensioni lungo le direzioni parallela (x) e normale (y) rispetto alla superficie.

Innanzitutto si può osservare che la presenza di una cricca causa un rilassamento, nella regione circostante, degli sforzi di tensione superficiali, per una lunghezza paragonabile alla distanza fra le cricche (misurata sperimentalmente): ciò significa che la formazione di una cricca riduce la possibilità di un ulteriore difetto nelle sue vicinanze, a meno che il carico non venga aumentato.

Inoltre si osserva che i valori di tensione all'apice della cricca dipendono dalla lunghezza del difetto stesso: come si può osservare in fig. 5.23(b), quando l'apice del difetto penetra nella zona di massima compressione residua, prevale nettamente lo sforzo ortogonale alla superficie ed è questo che causa la deviazione della cricca.

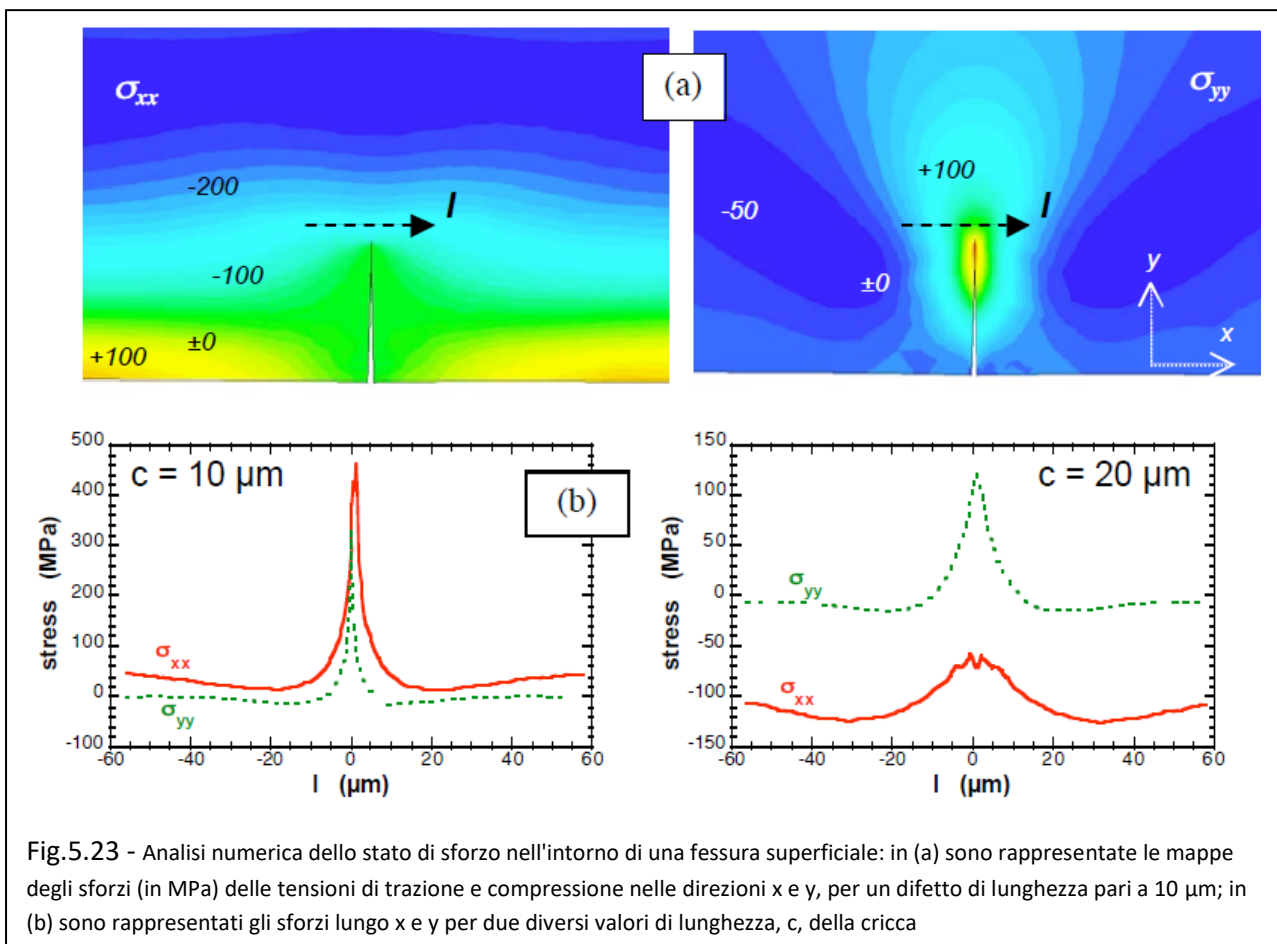


Fig.5.23 - Analisi numerica dello stato di sforzo nell'intorno di una fessura superficiale: in (a) sono rappresentate le mappe degli sforzi (in MPa) delle tensioni di trazione e compressione nelle direzioni x e y, per un difetto di lunghezza pari a 10  $\mu\text{m}$ ; in (b) sono rappresentati gli sforzi lungo x e y per due diversi valori di lunghezza, c, della cricca

I risultati ottenuti dall'analisi frattografica possono essere utilizzati per comprendere meglio il meccanismo dei vetri ESP.

In base ai risultati sperimentali si possono correggere i modelli della meccanica della frattura: al posto di una fessura si ipotizza un modello con più cricche, parallele fra loro. Un modello così definito rispetta meglio ciò che succede in realtà e permette di descrivere il comportamento del vetro prima della rottura.

Per un tale sistema il fattore di intensità degli sforzi dipende anche dal rapporto tra la distanza media fra le cricche e la loro profondità; in pratica la presenza di più cricche rende più "elastico" il sistema, preservandolo da un'ulteriore frattura. I dati ricavati dalle prove permettono, una volta ridefinito il modello, di ricalcolare il fattore di forma (da 1.12 del modello classico della meccanica della frattura si abbassa a 1 per il nuovo modello).

Una volta effettuate queste modifiche al modello si può osservare che i valori previsti sono più vicini ai dati sperimentali.

L'analisi frattografica evidenzia dunque un fenomeno di danneggiamento e di frattura molto particolare per i vetri ESP: ad un carico pari al 30% della resistenza (a flessione) inizia a formarsi sulla superficie in trazione una serie di fessure parallele, che si propagano in direzione ortogonale allo sforzo applicato (cioè in direzione normale alla superficie), fino a raggiungere una profondità di alcuni micron. All'aumentare del carico cresce la densità delle cricche, finché, a circa l'80% del carico, le fessure deviano e iniziano a propagarsi parallelamente alla superficie. Tale tipologia di frattura è dovuta alla distribuzione degli sforzi (residui e applicati dall'esterno) nel vetro ESP in flessione.

Questo tipo di frattura produce un effetto schermante della superficie rispetto al carico esterno applicato, che si aggiunge al rinforzo prodotto dalle tensioni residue indotte dal doppio scambio ionico, determinando una resistenza a flessione ancora più elevata di quella prevista teoricamente.

#### 5.3.4 - Effetti dello scambio ionico multiplo sulla resistenza e frantumazione del vetro

Il trattamento di scambio ionico permette un controllo abbastanza preciso dei profili di tensione: regolando i tempi e le temperature di trattamento si possono ottenere profili di tensione complessi.

Si desidera quindi identificare una relazione diretta fra il valore di tensione di compressione e la sua distribuzione nella regione prossima alla superficie del vetro (circa 10 micrometri al di sotto della superficie). Si vuole inoltre analizzare la tensione di trazione, nel volume centrale del vetro, associata allo stato di compressione e la tendenza del vetro a diventare frantumabile<sup>1</sup> se sottoposto a tensioni residue troppo elevate.

In particolare si analizza il caso di vetri allumino-silicati, in lastre piane o incurvate, di spessore compreso fra 0,5 mm e 3 mm, in cui si punta ad ottenere una tensione di compressione superficiale pari a 200 MPa e una profondità dello strato in compressione di almeno 50  $\mu\text{m}$ .

Come già introdotto, la tensione di compressione superficiale, introdotta mediante trattamento di scambio ionico, induce una tensione di trazione nella regione centrale del pezzo.

Si definisce tensione centrale integrata (TCI) l'integrale della tensione sulla porzione in trazione del profilo di tensione. La TCI è legata allo spessore del vetro, la profondità dello strato in compressione e la forma o il profilo di tensione dello strato in compressione. Rappresenta la media dello sforzo di trazione moltiplicata per la lunghezza della regione in trazione, in direzione perpendicolare alla superficie e viene espressa in MPa·cm.

Per l'equilibrio delle forze, la compressione superficiale integrata deve essere esattamente pari alla TCI, con segno opposto (meno), in quanto la somma dei due contributi deve risultare nulla.

Al fine di rendere il vetro non frantumabile (secondo la definizione fornita) in seguito ad una forza sufficiente a rompere il vetro, la tensione centrale integrata deve avere valori minori o uguali di circa 3 MPa·cm ( in un intervallo da 2,8 a 3,2 MPa·cm).

<sup>1</sup>Nota: il termine frantumazione (frangibility) si riferisce alla frattura energetica e catastrofica di una lastra di vetro, quando soggetta a impatto di un oggetto o lasciata cadere su una superficie solida con sufficiente forza da rompere il vetro in molti piccoli pezzi, con una ramificazione multipla delle cricche (più di 5 diramazioni della cricca a partire da una cricca iniziale), o con la proiezione di pezzi dalla loro posizione originaria a più di 5 cm, o con una densità di frammentazione del pezzo maggiore di 5 pezzi/cm<sup>2</sup>, oppure con una combinazione di queste tre condizioni.

Un vetro frantumabile, secondo questa definizione, è pericoloso in quanto rompendosi rilascia piccoli pezzi ad elevata energia cinetica, pericolosi per le persone.

Il processo utilizzato per creare un profilo di tensioni predefinito prevede una successione di diversi stadi di rinforzo per scambio ionico (scambio ionico multiplo), a cui si interpongono processi ulteriori che possono essere di preriscaldamento, ricottura, lavaggio o simili.

La successione di trattamenti di scambio ionico avviene mediante immersione in bagni di sale aventi composizioni diverse: la lastra di vetro viene immersa in un primo bagno di sale ad una prima temperatura, successivamente viene immersa in un secondo bagno di sale di composizione diversa, ad una seconda temperatura. Fra la prima e la seconda immersione la lastra può essere lavata (per evitare la contaminazione dei bagni di sale) o ricotta oppure preriscaldata, per evitare shock termici nell'immersione nel secondo bagno di sali.

In questo esempio si descrive il doppio scambio ionico, ma si possono effettuare trattamenti multipli, per raggiungere profili di tensione più complessi.

La condizione ottimale per ottenere un vetro resistente non frantumabile è quella in cui si raggiunge una combinazione di un'alta tensione di compressione superficiale e una tensione centrale integrata immediatamente al di sotto del limite di frantumazione.

La TCI dipende dal livello di compressione superficiale e dalla profondità dello strato in compressione, perciò per un processo di tempra chimica tradizionale (a singolo scambio ionico) si deve giungere necessariamente ad un compromesso fra questi due parametri: o un'alta compressione e uno strato temprato sottile, oppure uno strato più profondo, ma con valori di tensione minori, altrimenti la TCI supera i valori limite e il materiale diventa instabile.

Fintantoché la soglia di frantumazione è rispettata, il profilo delle tensioni in prossimità della superficie può essere complesso. Questa proprietà permette di stabilire il profilo di tensioni specifico per una particolare applicazione, piuttosto che affidarsi ad una distribuzione tipica ottenuta mediante scambio ionico singolo.

Il profilo di tensioni in un vetro dipende fondamentalmente dal profilo di concentrazione degli ioni metallici alcalini, ottenuti mediante processi di scambio ionico. Per questo motivo si ricercano dei modelli che descrivano la distribuzione degli ioni in base ai parametri di processo (composizione del vetro e dei bagni di sale, temperature e tempo di immersione) e in base alle sequenze di stadi intermedi di ricottura o preriscaldamento (che influiscono sulla resistenza provocando un rilassamento delle tensioni).

Il modello utilizzato per ottenere la TCI per vari parametri di processo usa descrizioni standard della diffusione e delle tensioni.

La mutua diffusività (cioè la diffusività relativa al movimento di potassio e sodio in direzioni opposte) è calcolata in base alle misurazioni dei profili di concentrazione al microscopio elettronico, a partire da condizioni di processo note. I valori misurati seguono le leggi di Fick (cap. 4.2.1), ponendo come condizioni a contorno per il calcolo della diffusione la composizione del bagno di sale e la composizione iniziale del vetro. Le tensioni sono dunque proporzionali alla concentrazione di ioni potassio  $K^+$  nel vetro, in seguito ai processi di scambio ionico. Per ubbidire all'equilibrio delle forze è necessario sottrarre una costante, in modo che l'integrale della curva di tensione risulti nullo.

Ad alte temperature gli effetti di rilassamento delle tensioni tendono ad essere rilevanti, questo parametro deve essere perciò incluso nel modello in funzione (esponenziale) della temperatura, in modo da riprodurre le tensioni misurate per dati parametri di processo.

Il modello deve essere testato, comparando i profili di concentrazione e di tensioni previsti con misure dirette di concentrazione, distribuzione delle tensioni e profondità di penetrazione al microscopio elettronico.

Quando si parla di ESP glass si fa riferimento a profili di tensione complessi, in linea di massima diversi dal semplice profilo di tensioni ottenuto da un processo di scambio ionico.

La resistenza a danneggiamento può essere aumentata introducendo nel materiale almeno un "picco", o un punto di massima tensione di compressione, al di sotto della superficie. Allo stesso tempo si può mantenere un'alta tensione di compressione superficiale, in corrispondenza della superficie.

Questo tipo di profilo allora si comporta come un laminato, senza lo svantaggio di presentare al suo interno delle interfacce fra le diverse parti, che nei laminati comuni rappresentano una discontinuità nel materiale, ovvero un punto debole.

Grazie a queste proprietà il vetro rinforzato per scambio ionico multiplo, con un profilo caratterizzato da uno o più picchi di tensione, offre benefici in situazioni in cui il vetro è soggetto a impatti o cadute.

Si considera un vetro alcalino-allumino-silicato, formabile attraverso un processo di tiratura di tipo down-draw, che comprenda approssimativamente: 66 mol% SiO<sub>2</sub>; 10 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.59 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14 mol% Na<sub>2</sub>O; 2.45 mol% K<sub>2</sub>O; 5.7 mol% MgO; 0.57 mol% CaO; 0.18 mol% SnO<sub>2</sub>; 0.02 mol% ZrO<sub>2</sub>.

In ogni processo di scambio ionico al fine di produrre uno stato di compressione è necessario che ioni di dimensioni minori siano scambiati con ioni di dimensioni maggiori, ovvero con numero atomico maggiore. Generalmente, in uno scambio ionico semplice, gli ioni di sodio vengono sostituiti da ioni di potassio provenienti dal bagno di sali.

In alcune applicazioni oltre al potassio si possono scambiare gli ioni di sodio del vetro con ioni di rubidio e cesio. Altrimenti si può produrre un vetro contenente litio al posto di sodio e potassio, in cui gli ioni di litio vengono scambiati con ioni di sodio, potassio, rubidio o cesio.

In base alla composizione originale del vetro e alla composizione dei bagni, si ottengono profili di concentrazione diversi e di conseguenza profili di tensione diversi.

Nelle tabelle 1 e 2 sono riportati i risultati ottenuti per scambi ionici singoli (IX1), doppi (IX2) e tripli (IX3), effettuati su provini di diversi spessori (L), di composizione approssimativamente uguale a quella sopra descritta. La frantumazione, come definita precedentemente, è stata verificata rompendo alcuni campioni, dopo aver completato il processo di rinforzo.

Table 1. Stress profiles obtained for glasses using single and double ion exchange.

Example	L[cm]	IX1 time[hours]	IX1 T[°C]	IX1 Salt	Anneal time[min]	Anneal T[°C]	IX2 time	IX2 T[°C]	IX2 Salt	DOL[μm]	CS[MPa]	ICT[MPa*cm]
1	0.197	8.5	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	50	-793	2.6
2	0.197	7.5	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47	-796	2.4
3	0.128	12	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	47	-773	2.9
4	0.158	12	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	56	-778	3
5	0.197	16	410	KNO3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	66	-770	3.4
6	0.197	12	410	KNO3	10	480	15	410	KNO3	60	-718	3
7	0.197	7.5	410	KNO3	45	480	15	410	KNO3	59	-649	2.5
8	0.197	16	430	KNO3	10	480	10	430	KNO3	82	-715	4.4
9	0.197	16	430	KNO3	10	480	30	430	KNO3	83	-735	4.4
10	0.197	16	430	KNO3	10	480	60	430	80/20*	87	-240	3.8

n.a. = not applicable; sample not subjected to this step.

80/20 = 80% NaNO<sub>3</sub> and 20% KNO<sub>3</sub> by weight.

Table 2. Stress profiles obtained for glasses using double and triple ion exchange.

Example	L[cm]	IX1 time[hours]	IX1 T[°C]	IX1 Salt	IX2 time[min]	IX2 T[°C]	IX2 Salt	IX3 time	IX3 T[°C]	IX3 Salt	DOL[μm]	CS[MPa]	ICT[MPa*cm]	Frangible
11	0.197	18	410	KNO3	100	410	80/20	10	410	KNO3	73	-557	3.2	No
12	0.197	18	410	KNO3	100	410	80/20	40	410	KNO3	74	-602	3.3	Yes
13	0.197	18	410	KNO3	300	410	80/20	40	410	KNO3	81	-546	3	Yes
14	0.197	18	410	KNO3	100	410	NaNO3	n.a.	n.a.	n.a.	74	-172	3	Not tested
15	0.197	18	410	KNO3	200	410	NaNO3	n.a.	n.a.	n.a.	78	-134	2.7	Not tested

Tabella 1 - Profili di tensione ottenuti per vetri sottoposti a scambio ionico singolo e doppio - Profondità di tempra (DOL), tensione di compressione superficiale (CS) e tensione centrale integrata (ICT) in funzione dei parametri di processo degli scambi ionici e dello spessore del provino.

Tabella 2 - Profili di tensione ottenuti per vetri sottoposti a scambio ionico doppio e triplo - Profondità di tempra (DOL), tensione di compressione superficiale (CS), tensione centrale integrata (ICT) e frantumazione in funzione dei parametri di processo degli scambi ionici e dello spessore del provino.



Si è giunti alla conclusione che i campioni aventi tensione centrale minore di circa 3 MPa·cm non sono frantumabili, mentre quelli con TCI maggiore di circa 3 tendono ad essere frantumabili, ma il passaggio da frantumabile a non frantumabile non è discontinuo, ma avviene in una fascia di passaggio fra 2,8 e 3,2 MPa·cm.

I valori di profondità di tempra, tensione di compressione superficiale e tensione centrale integrata riportati in tabella sono ottenuti in base ai modelli di calcolo descritti. I risultati ottenuti con i modelli si sono rilevati simili ai valori misurati. Per calcolare la TCI è necessario utilizzare un modello diffusione/tensione per ricavare la forma dettagliata dell'intero profilo di tensioni, in quanto è più complicata da misurare. Essa comunque serve a predire il tipo di frantumazione del vetro, mentre per prevedere la resistenza del pezzo sono sufficienti i dati di profondità di tempra e tensione superficiale di compressione.

I profili di scambio ionico ottenuti per campioni sottoposti a tempra chimica semplice, doppia e tripla sono riportati in figura 5.24. I profili di scambio ionico rappresentano la concentrazione di ossido di potassio in funzione della profondità, calcolata a partire dalla superficie. I dati sono stati ricavati da un'analisi al microscopio elettronico.

Il profilo di concentrazione ottenuto per uno scambio ionico semplice, effettuato in un bagno di sali di puro  $\text{KNO}_3$  per 8,5 ore, a  $410^\circ\text{C}$  (curva 1) è paragonato ai profili di due scambi ionici multipli: uno scambio ionico doppio (curva 2), effettuato in un bagno di sali di puro  $\text{KNO}_3$  per 16 ore, a  $410^\circ\text{C}$ , seguito da un bagno di sali di puro  $\text{NaNO}_3$  per 80 minuti, a  $410^\circ\text{C}$ ; e uno scambio ionico triplo (curva 3), che comprende una prima fase in un bagno di sali di puro  $\text{KNO}_3$  per 16 ore, a  $410^\circ\text{C}$ , seguito da un bagno di sali di puro  $\text{NaNO}_3$  per 3 ore, a  $410^\circ\text{C}$ , seguito a sua volta da un bagno di sali di puro  $\text{KNO}_3$  per 20 minuti, a  $410^\circ\text{C}$ .

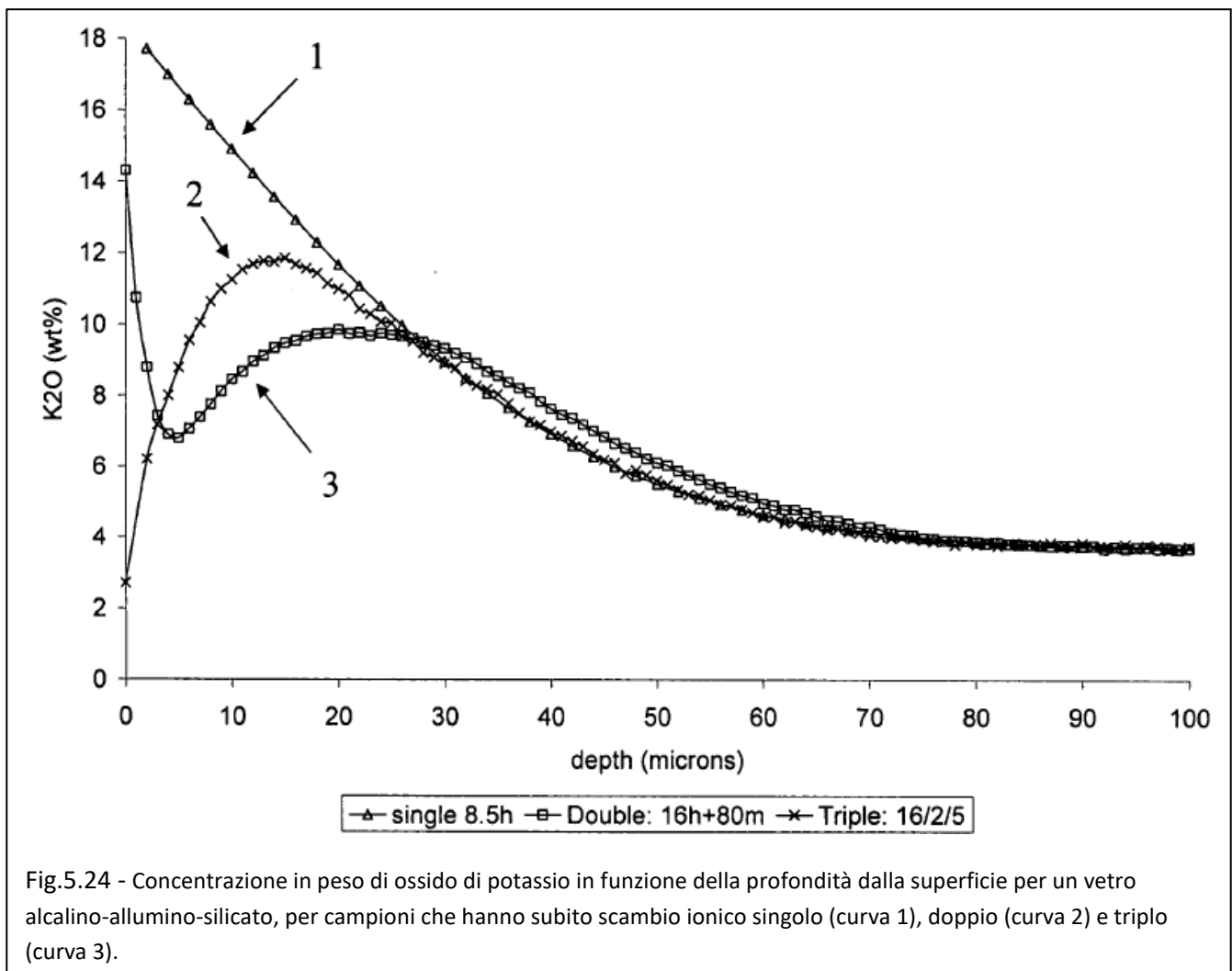


Fig.5.24 - Concentrazione in peso di ossido di potassio in funzione della profondità dalla superficie per un vetro alcalino-allumino-silicato, per campioni che hanno subito scambio ionico singolo (curva 1), doppio (curva 2) e triplo (curva 3).

Più tempo il vetro resta immerso nel bagno di sali di potassio, più la penetrazione del trattamento, cioè lo strato in compressione, è profondo. Se lo strato in compressione è profondo, lo scambio ionico in bagno di sodio serve a ridurre la tensione di compressione integrata, per ottenere una tensione di trazione centrale integrata minore. Se la TCI è sufficientemente ridotta dal bagno di sali di sodio, come nel caso del triplo scambio ionico, si può aggiungere un'ulteriore tensione di compressione sulla superficie, mediante un altro scambio ionico.

Questo processo può essere iterato molte volte, per produrre i picchi di tensione desiderati all'interno del vetro, e non presenta particolari sconvenienti, fintantoché la TCI resta al di sotto dei limiti di frantumazione (2,8 - 3,2 MPa·cm). Essa può essere comunque controllata, regolando la composizione dei bagni di sale (aggiustando le percentuali di sodio e potassio), oppure effettuando dei trattamenti termici fra i diversi stadi di scambio ionico per distendere in parte le tensioni.

La composizione dei bagni del secondo scambio ionico (e talvolta quelle del terzo) non è generalmente di potassio, ma di sodio, oppure misto di sodio e potassio. In questo modo l'alta tensione generata dal primo scambio ionico viene diminuita, con l'effetto di diminuire anche lo sforzo di trazione all'interno del vetro. Si noti inoltre che la durata del secondo scambio ionico è generalmente più breve (o può avvenire a temperature minori). In questo modo la penetrazione del secondo trattamento è minore rispetto al primo e si mantiene un livello massimo di compressione ("picco") ad una certa profondità dalla superficie, ovvero dove il secondo scambio ionico non influisce.

### 5.3.5 - Misurazione delle tensioni residue in un vetro temprato chimicamente

Al fine di misurare accuratamente la distribuzione degli sforzi nei campioni temprati chimicamente, si usa la tecnica del ritardo ottico. Il vetro tensionato presenta proprietà di birifrangenza, mostrando una variazione di indice di riflessione proporzionale allo sforzo; per questo motivo le tensioni residue si possono determinare misurando la birifrangenza di un campione di una determinata lunghezza (tecnica di Beauchamp e Altherr). La prova prevede di posizionare il provino fra due filtri polarizzanti inclinati a  $90^\circ$ . La birifrangenza causata dagli sforzi nel campione cambia la polarizzazione della luce che lo attraversa, permettendo alla luce di essere vista dall'altra parte del campione (lo schema è rappresentato in Fig.5.25). Il grado di ritardo può essere misurato utilizzando un compensatore Babinet e un insieme di piastre usate come ritardanti ottici.

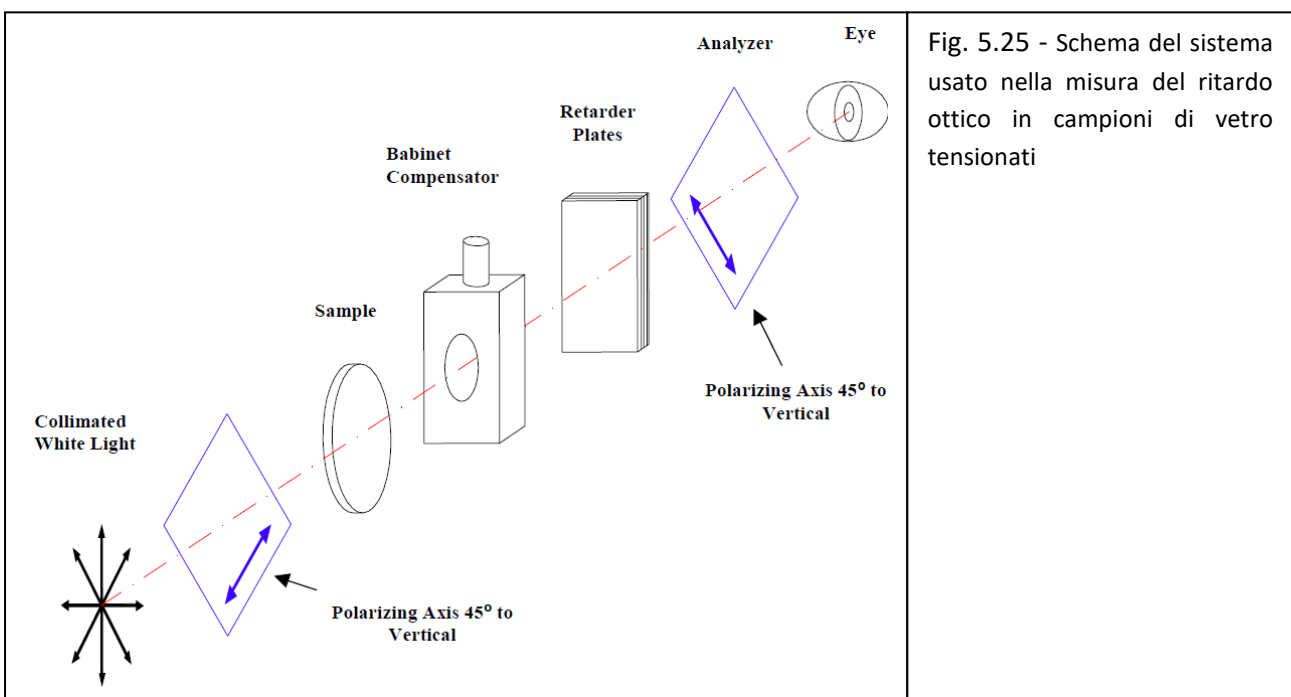


Fig. 5.25 - Schema del sistema usato nella misura del ritardo ottico in campioni di vetro tensionati

Poiché lo strato in compressione superficiale del vetro è relativamente stretto, nell'ordine di 50 micron, è difficile osservare direttamente la birfrangenza che produce. Per questo motivo si misura (con più facilità) la birfrangenza causata dalle tensioni di bilanciamento indotte negli strati interni del vetro, che si osservano eliminando gli strati esterni mediante acido fluoridrico (Fig. 5.26)

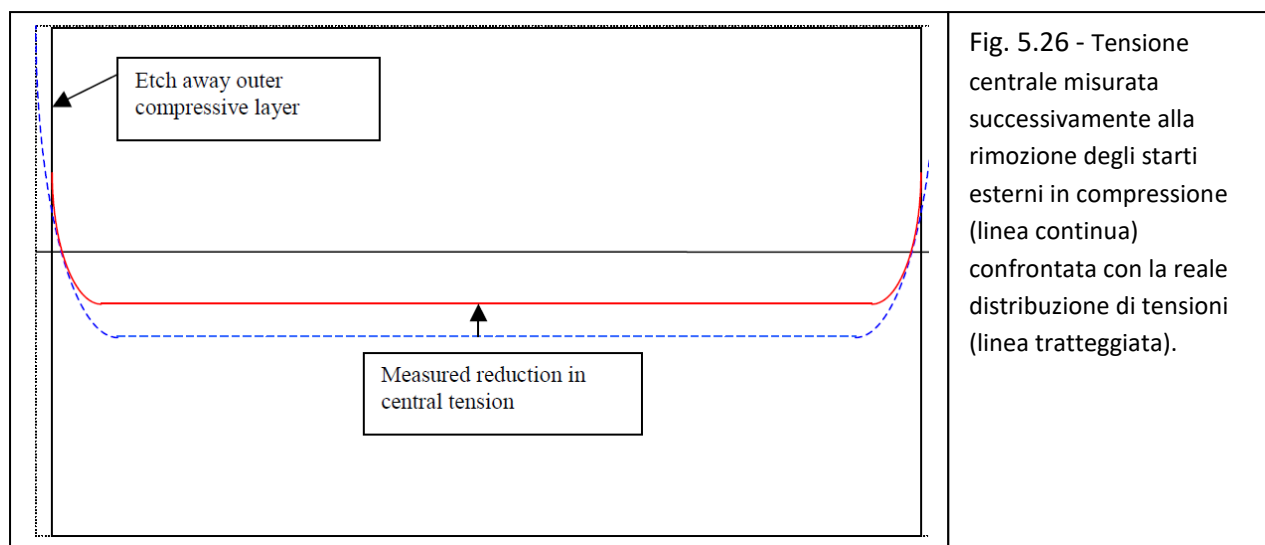


Fig. 5.26 - Tensione centrale misurata successivamente alla rimozione degli strati esterni in compressione (linea continua) confrontata con la reale distribuzione di tensioni (linea tratteggiata).

### 5.3.6 - ESP e doppio scambio ionico in vetro sodico-calcico

I benefici del doppio scambio ionico, al fine di ottenere rinforzo e maggiore affidabilità, sono evidenti: si possono utilizzare vetri più sottili, riducendo costi e peso.

Uno degli obiettivi dello sviluppo degli ESP glass è di ottenere alta resistenza, bassa variabilità dei valori di resistenza e frammentazione controllata in vetri comuni (silico-sodico-calcico). I vetri sodico-allumino-silicati (visti finora) sono caratterizzati da una maggiore diffusività degli ioni alcalini e offrono perciò uno scambio ionico più rapido e più profondo dei vetri soda-lime, ma sono prodotti in minore quantità e hanno un costo maggiore, sono perciò utilizzati solo in applicazioni particolari, che comprendono la produzione di display per apparecchi elettronici.

L'applicazione al vetro sodico-calcico prevede un procedimento modificato rispetto a quello studiato per il vetro allumino-silicato o tecniche diverse, in quanto i coefficienti di diffusività degli ioni sono molto minori. Gli effetti dell'ESP sulla resistenza, sull'affidabilità e sul tipo di frammentazione vengono studiati per diverse condizioni di carico, sia in termini di tipo di carico (trazione, flessione,...) sia in base alla durata di applicazione (forza statica, dinamica, esplosiva,...). Siccome la superficie di un vetro in genere contiene numerosi difetti, con dimensioni e caratteristiche variabili, è necessario valutare anche l'influenza di tali difetti sul comportamento del vetro, le loro interazioni e l'evoluzione del campo di sforzi residui durante la propagazione stabile della cricca.

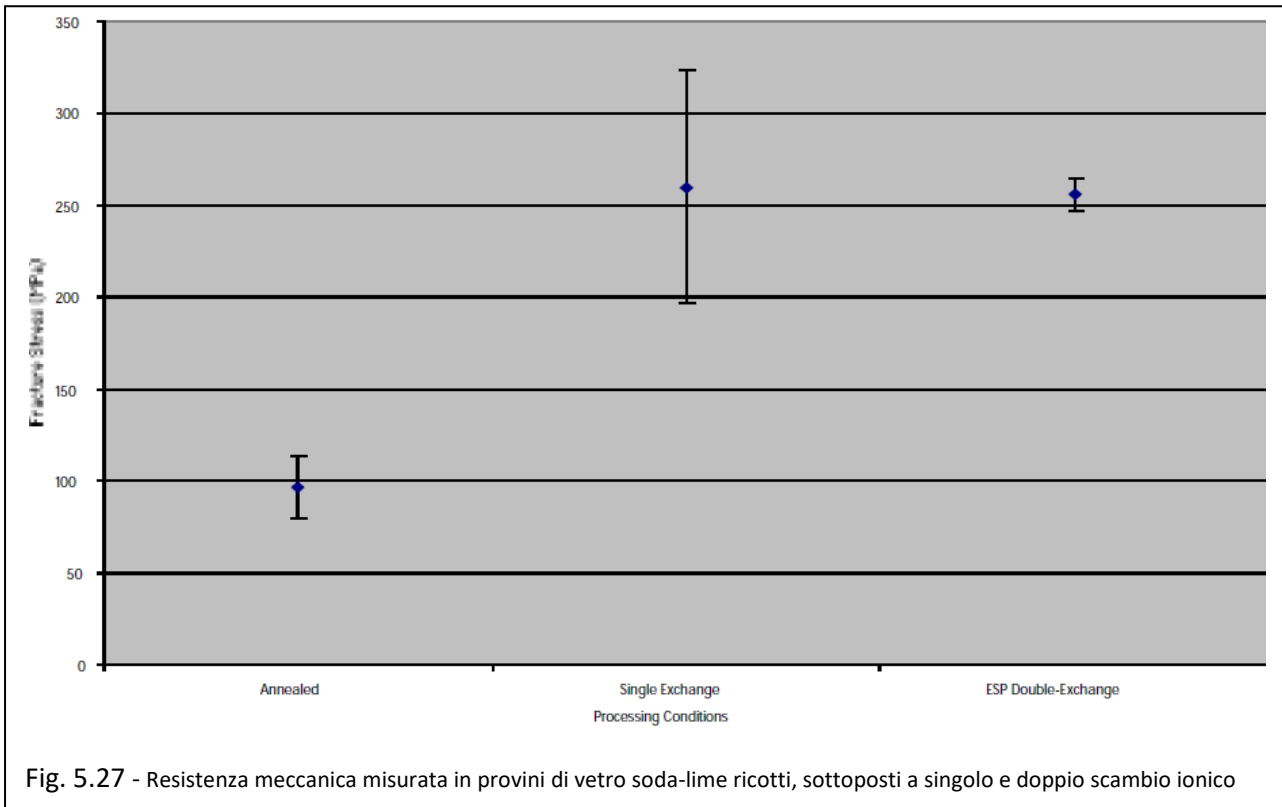
Sono state effettuate prove di resistenza (a flessione a 4 punti) e analisi al microscopio ottico, in un vetro di composizione approssimativa: 73% SiO<sub>2</sub>, 15% Na<sub>2</sub>O, 10%CaO e 2% tracce di altri elementi (misure in peso percentuale), su provini ricotti di spessore 3,2 mm, tagliati in quadrati di 25 mm, con angoli arrotondati (è importante che i provini per test su vetri ESP siano preparati scrupolosamente, con particolare attenzione ad arrotondare e lucidare gli angoli, per prevenire la rottura prematura del provino, causata dalla propagazione dei difetti agli angoli). I provini così preparati sono stati sottoposti a doppio scambio ionico, prima in un bagno di KNO<sub>3</sub> per 48 ore, a 450°C (si noti che la temperatura e i tempi di processo sono notevolmente maggiori rispetto ad un vetro allumino-silicato) successivamente (dopo lavaggio in acqua) in un bagno di composizione di 2 parti in peso di KNO<sub>3</sub> e una parte di NaNO<sub>3</sub>, a 400°C per 30 minuti.

Si sono effettuate delle prove di resistenza meccanica sui campioni così ottenuti, in particolare prove di flessione su 4 punti e prove di flessione biassiale. Nelle prove a flessione a 4 punti molti provini non sono stati portati a rottura, ma sono stati caricati fino a specifici livelli di tensione, e successivamente scaricati.

Sono stati rimossi gli strati esterni mediante attacco con acido fluoridrico (HF) per poter osservare eventuali cricche e fessurazioni sviluppate prima di giungere a rottura.

Il grafico in Fig. 5.27 confronta le resistenze del vetro silico-sodico-calcico (soda-lime) nello stato ricotto, dopo uno scambio ionico semplice e dopo un doppio scambio ionico (vetro ESP).

Si può notare che il vetro ESP possiede alta resistenza, a fronte di un'ottima affidabilità, con una deviazione standard del 3% circa dal valore medio, proprietà decisamente migliori dei vetri ricotti o temprati con il singolo scambio ionico.



Come per il vetro allumino-silicato, si osserva la presenza di un gran numero di piccole cricche, che si sviluppano nel vetro in prossimità dello sforzo di rottura, esse indicano che la resistenza del vetro è insensibile alla lunghezza dei difetti più grandi.

In Fig. 5.28 sono riportate due fotografie di vetro ESP sottoposto a flessione in 4 punti e smerigliati per rivelare la fessurazione del vetro in tante cricche parallele fra loro. Questo effetto di fessurazione inizia a carichi minori del 50% del carico di rottura medio e continua quando lo sforzo applicato cresce, raggiungendo una distanza media fra le fessure di 92  $\mu\text{m}$ , al 90% del carico di rottura. Si nota che, senza la smerigliatura, le cricche diventano visibili a occhio nudo all'85-95% del carico di rottura, fornendo un utile avviso di rottura imminente.

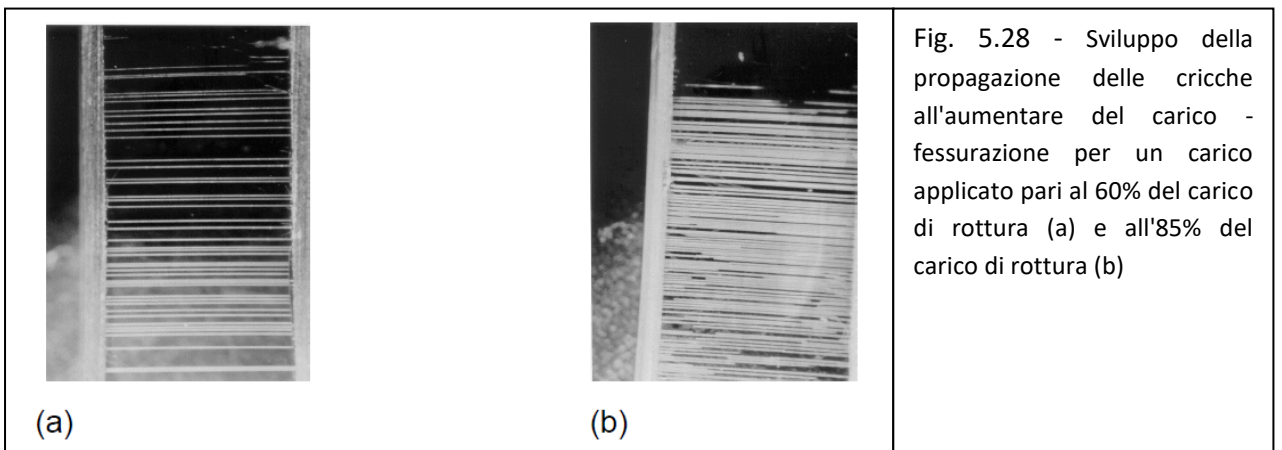
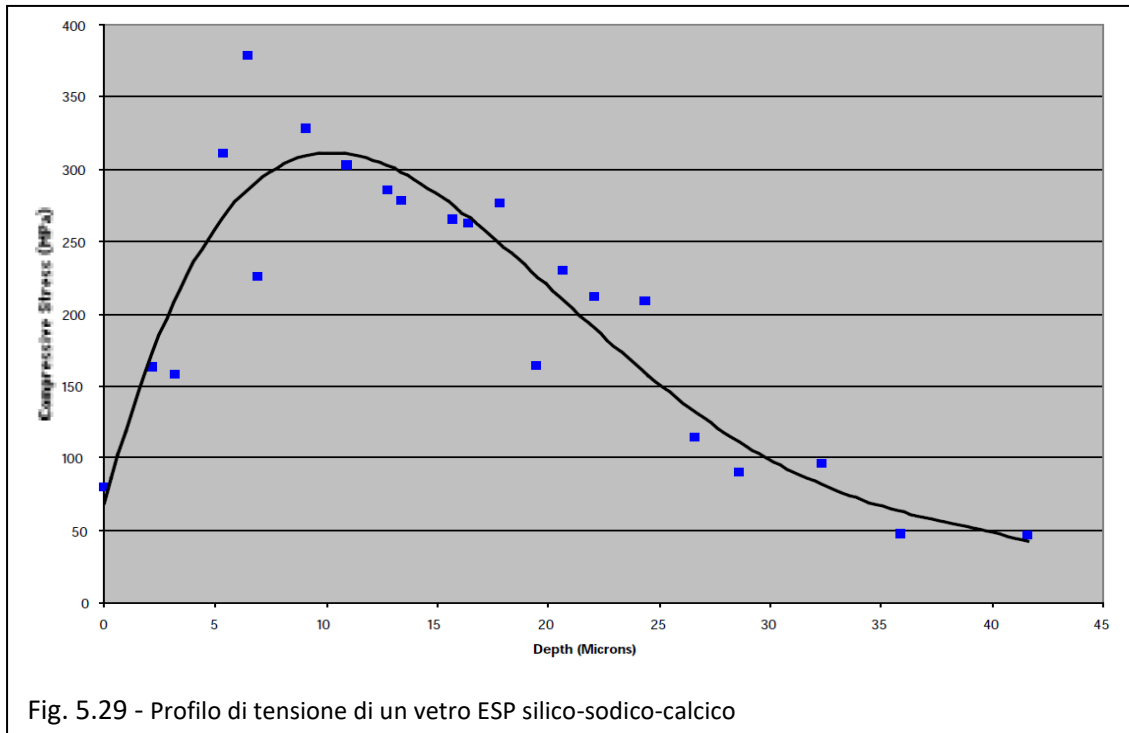
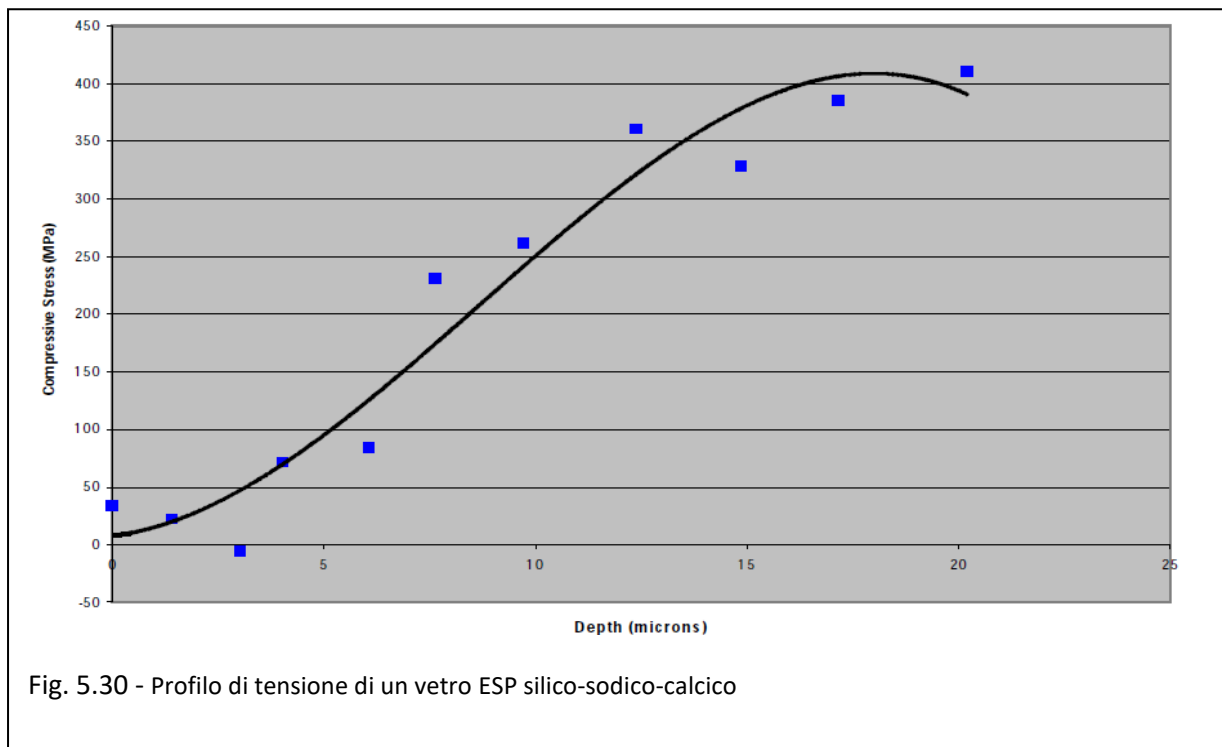


Fig. 5.28 - Sviluppo della propagazione delle cricche all'aumentare del carico - fessurazione per un carico applicato pari al 60% del carico di rottura (a) e all'85% del carico di rottura (b)

In Fig. 5.29 si osserva il profilo di tensioni per un vetro silico-sodico-calcico, ottenuto utilizzando misure di ritardo ottico. Si può notare l'incremento della tensione di compressione al di sotto della superficie, con un valore massimo ad una profondità di circa 10  $\mu\text{m}$  in profondità.



In Fig. 5.30 è mostrato un profilo di tensione parziale per un vetro ESP con un secondo scambio ionico esteso, da 30 a 45 minuti. La posizione del valore di picco della tensione di compressione risulta spostato in profondità (a circa 18  $\mu\text{m}$ ), al di sotto della superficie, come ci si aspettava. Il controllo della durata, della composizione del bagno e della temperatura di processo di ogni stadio di scambio ionico ha un effetto importante sul controllo della forma del profilo di tensione, sulla posizione e sul valore del punto di picco; variando i parametri di processo, perciò si possono ottenere diversi effetti e proprietà molto variabili.



Precedenti misurazioni di resistenza per vetri sodico-allumino-silicati, effettuate a diversi valori di carico, mostravano un incremento della resistenza per carichi applicati più lentamente. I risultati preliminari per i vetri soda-lime ESP indicano lo stesso incremento di resistenza. Questo effetto è opposto agli effetti osservati in un vetro convenzionale, semplicemente ricotto, temprato o chimicamente rinforzato e rappresenta un'altra opportunità per studi futuri.

I lavori preliminari sulla resistenza ad abrasione indicano che il vetro ESP non perde significativamente resistenza, neanche dopo abrasione da particelle di carburo di silicio: anche se si osservano graffi sulla superficie del vetro, la flessione a 4 punti ha dimostrato che la resistenza resta inalterata.

In conclusione, lo studio sull'applicazione del doppio scambio ionico sul vetro silico-sodico-calcico dimostra che il trattamento può essere impiegato anche in questo tipo di vetro, oltre che nei vetri allumino-silicati con effetti simili, ma meno accentuati: si ottiene un aumento della resistenza, oltre che un'aumentata affidabilità e altre proprietà paragonabili all'applicazione su vetri allumino-silicati, come resistenza all'abrasione, alla fatica statica, assenza di deformazioni ottiche, eccetera. Tuttavia, i valori di resistenza ottenuti restano molto al di sotto della resistenza del vetro allumino-silicato ESP: nel soda-lime si riescono a raggiungere valori massimi di compressione attorno ai 400-450 MPa, mentre in un vetro allumino-silicato si raggiungono e si superano valori di 700-800 MPa. Per questo motivo, nel campo di applicazione considerato il vetro utilizzato resta quello di tipo allumino-silicato.

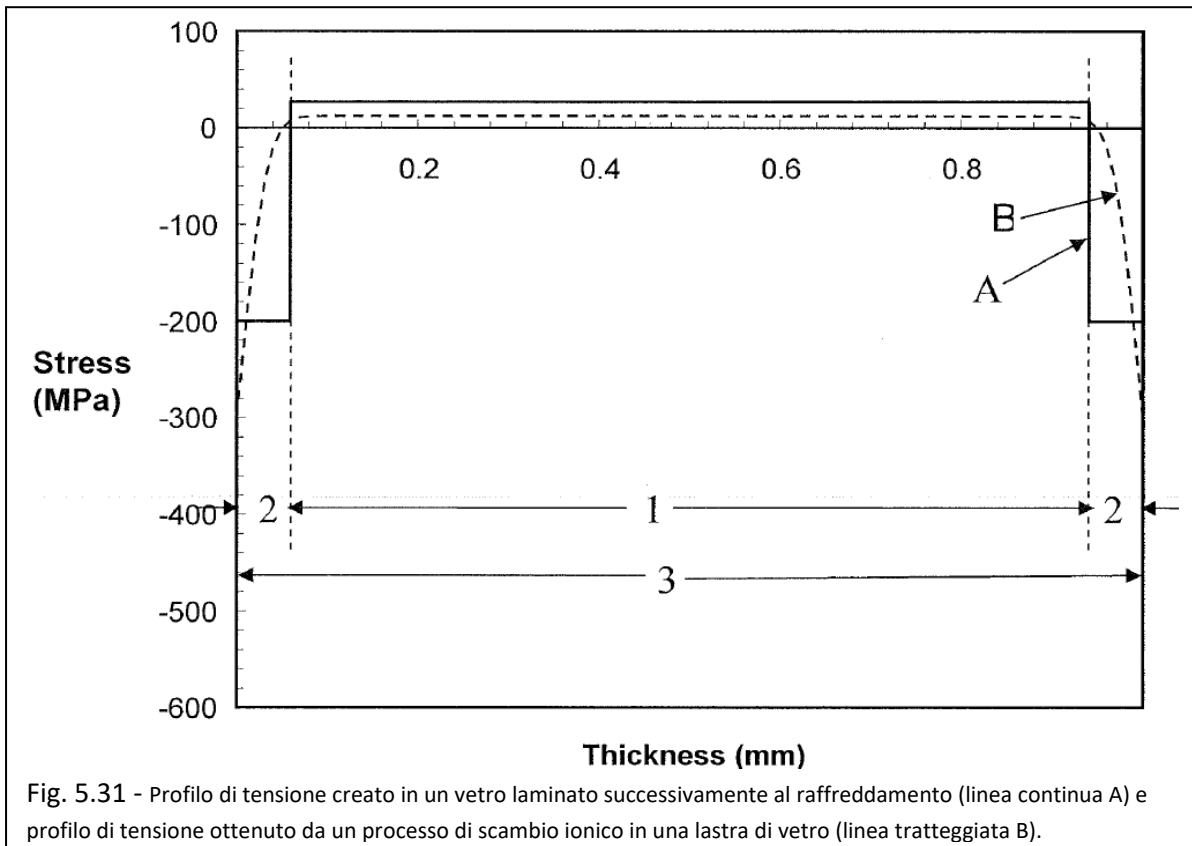
## 5.4 - Vetri laminati temprati chimicamente

Oltre al doppio scambio ionico esiste un altro metodo per ottenere profili di tensione complessi, che consiste nella laminazione di due (o più) tipi di vetro con diversi coefficienti di dilatazione, in modo che nel raffreddamento successivo alla formatura si crei uno stato di compressione superficiale e una tensione di trazione centrale. Se il vetro così prodotto si sottopone ad uno scambio ionico si ottengono profili di tensione complessi, che forniscono al materiale un rinforzo, migliorando la resistenza a graffi, urti, abrasione e simili danneggiamenti, limitando la propagazione delle cricche. Se il vetro è utilizzato in dispositivi con display "touch screen", oltre a eventi accidentali durante l'utilizzo o il trasporto, deve essere in grado di resistere al normale utilizzo, cioè al contatto frequente con le dita dell'utente o pennini; la tecnologia di produzione qui introdotta fornisce un profilo di tensioni che garantisce un'ottima resistenza ai tipi più comuni di danneggiamento a cui vengono sottoposti i dispositivi elettronici portatili di consumo.

Il metodo di rinforzo mediante laminazione è stato introdotto nel paragrafo 4.4: consiste nella laminazione meccanica di lastre di vetro con diversi coefficienti di espansione. Si laminano insieme 3 lastre di vetro di composizione simile (quindi con temperature di lavorazione e viscosità simili) e con diverso coefficiente di espansione termica, in modo che le lastre esterne abbiano coefficiente di espansione termica relativamente basso e la lastra centrale abbia coefficiente di espansione termica maggiore. I vetri vengono laminati a caldo; in questo modo durante il raffreddamento la lastra interna tende a contrarsi di più di quelle esterne, ma siccome il materiale è solido e le superfici laminate a caldo sono "saldate", si creano delle tensioni di trazione in corrispondenza della lastra centrale, mentre si creano tensioni di compressione nelle lastre esterne. Con questo procedimento si ottiene un rinforzo meccanico del vetro.

Il laminato così creato può essere sottoposto a tempra termica o chimica per incrementare l'effetto di rinforzo.

In Fig. 5.31 si può osservare lo stato di tensione di un vetro laminato formato da vetri con coefficienti di espansione termica maggiori per lo strato interno (1) e minori per gli strati esterni (2) (linea continua A), di spessore totale di 1 mm. Si osserva inoltre il tipico profilo di tensioni ottenibile per un trattamento di scambio ionico (linea tratteggiata B) effettuato su una lastra di vetro di spessore di 1 mm.



In entrambi i casi la tensione di compressione si estende fino ad una determinata profondità al di sotto della superficie, in cui la tensione cambia segno (da negativo a positivo), ovvero da compressione diventa tensione di trazione, nella zona centrale del vetro.

Le prestazioni meccaniche del vetro rinforzato dipendono direttamente dalla forma del profilo di tensioni, cioè dalla profondità di tempra chimica e dal valore di tensione residua presente ad una determinata profondità. Anche in questo tipo di vetro per maggiori profondità di compressione e per maggiori tensioni di compressione superficiale si ottiene una maggiore resistenza a rottura e a innesco e propagazione delle cricche: la compressione superficiale inibisce la formazione di fratture a partire dai difetti (necessariamente presenti sulla superficie) fornendo resistenza a graffi e abrasione.

Nel caso in cui si formi una cricca e questa si propaghi attraverso tutto lo strato in compressione, quando l'apice della cricca raggiunge la regione centrale del vetro in trazione, allora la cricca si propaga in maniera instabile e improvvisa, provocando la frantumazione e la rottura catastrofica del vetro.

I laminati sottili o le lastre di vetro sottili, di spessore minore di 2 mm, non possono essere temprate termicamente. Per rinforzare vetri così sottili si ricorre generalmente alla laminazione (vetro-vetro) oppure alla tempra chimica, al fine di ottenere livelli di compressione superficiale adeguati alle applicazioni. Tuttavia, vetri silicati che possono essere sottoposti alla laminazione generalmente non sviluppano un adeguata tensione di compressione superficiale, a causa della limitata differenza dei coefficienti termici delle lastre esterne e interna. Attraverso questa tecnica si riesce teoricamente a raggiungere livelli di compressione massima di 275-350 MPa. Questo livello di compressione è troppo basso per alcune applicazioni, fra cui quelle considerate. Ad esempio i vetri per display touch-screen dei cellulari richiede livelli di compressione superficiale pari o superiori a 800 MPa (Gorilla Glass).

Per questo motivo i vetri laminati possono essere sottoposti a tempra chimica per combinare i due tipi di rinforzo e raggiungere tensioni di compressione superficiale molto elevate, superiori ai rinforzi ottenuti per i trattamenti singoli.

Si considera un laminato di almeno due tipi di vetro, che abbia una buona predisposizione allo scambio ionico e che sia formabile mediante i processi di tipo down-draw, slot-draw o fusion-draw, si considerano perciò vetri alcalino-allumino silicati e alcalino-alluminoborosilicati. Il vetro centrale ha un coefficiente di espansione termica maggiore di almeno  $10 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ , fino a  $70 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  rispetto a quello del vetro esterno. Il laminato può avere spessore (totale) variabile fra 0.1-0.15 mm e 2.5-3 mm, dove la lastra centrale ha uno spessore variabile fra 0.05 mm e 2-2.5 mm.

I vetri utilizzati nelle lastre esterne del laminato devono avere una composizione approssimativa pari a: 65 - 70 mol%  $\text{SiO}_2$ ; 9 - 14 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0 - 11 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 5 - 10 mol%  $\text{R}_2\text{O}$ , dove R è Li, Na o K; 3 - 18 mol% MO, dove M può essere Mg, Ca, Ba, Zn (in particolare la concentrazione di MgO è maggiore di CaO). Un vetro così composto ha un coefficiente di espansione termica generalmente minore o uguale a  $55 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  (relativamente basso per un vetro) e una viscosità liquida di 35 kPoise (adatta ai processi di tiratura di tipo down-draw). Se un vetro così composto viene sottoposto a tempra chimica in un bagno di sali fusi di  $\text{KNO}_3$  a  $410^\circ\text{C}$  per 8 ore raggiunge una tensione di compressione superficiale maggiore di 400-500 MPa e una profondità di penetrazione maggiore di 5-10  $\mu\text{m}$ .

Il vetro della lamina centrale deve avere una composizione tale da garantire un coefficiente di espansione termica sufficientemente alto, con valori tipicamente compresi fra  $90 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  e  $110 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ . Per ottenere tali coefficienti di espansione termica si può diminuire il boro presente nella composizione (che ha l'effetto di inibire l'espansione termica).

I vetri per le lastre centrali hanno una composizione approssimativa pari a: 70 - 80 mol%  $\text{SiO}_2$ ; 0 - 8 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 - 10 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0 - 2 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 10 - 15 mol%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 5 - 6 mol% MO, dove M può essere Ca, Sr, Ba, ma non Mg. Un vetro così composto ha generalmente un coefficiente di espansione termica maggiore di  $75 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  (in un range fra circa  $90 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  e  $110 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ); la composizione si può aggiustare in modo da avere una maggiore o minore predisposizione allo scambio ionico (regolando le concentrazioni di allumina e ossidi alcalini) o per ottenere coefficienti di espansione termica ancora maggiori.

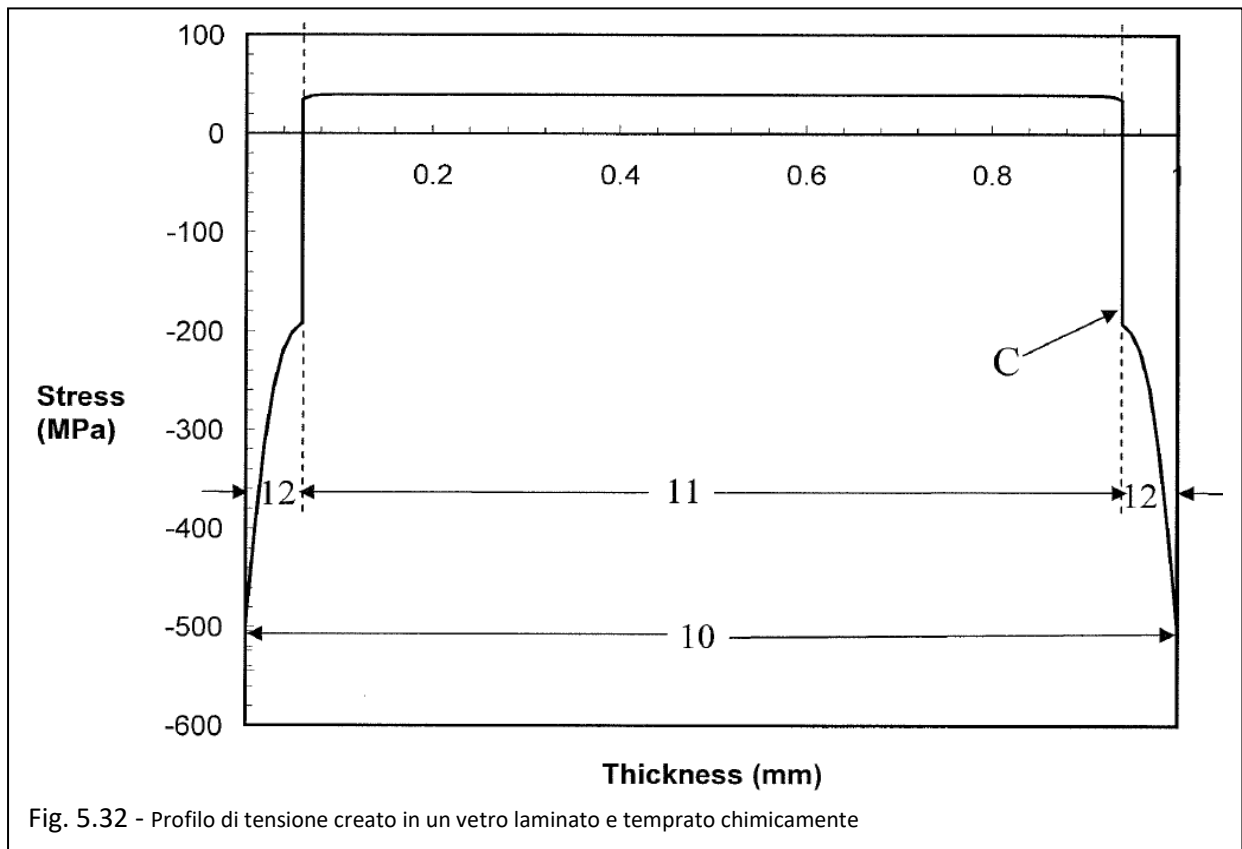
Combinando le tecniche di rinforzo meccanico (laminazione) e chimico (scambio ionico) la grande profondità dello strato di compressione ottenuto dalla differenza dei coefficienti di espansione termica nel laminato è accoppiata all'alta tensione di compressione ottenuta grazie allo scambio ionico. Il vetro laminato risultante risulta avere una combinazione di alta tensione di compressione e grande profondità dello strato di tempra, la combinazione di questi due fattori conferisce al vetro prestazioni meccaniche superiori ai vetri soltanto laminati o soltanto temprati chimicamente.

Combinando i due processi di rinforzo si riescono a ottenere valori di compressione superficiale fino a 700-1000 MPa (per esempio 300 MPa da laminazione e 700 MPa da scambio ionico).

E' evidente che la resistenza è tale da rendere il vetro adatto alle applicazioni su dispositivi portatili, esposti a un gran numero di graffi, impatti e cadute e in generale a display di apparecchi esposti a condizioni usualmente critiche per un vetro comune.



In Fig. 5.32 si osserva il profilo di tensioni di un vetro laminato sottoposto a tempra chimica. Si può notare che il profilo di tensione è ricavabile come la somma degli effetti prodotti dai procedimenti singoli illustrati in Fig. 5.31, mentre la profondità dello strato in compressione è quella ottenuta nel processo di laminazione, cioè corrisponde allo spessore delle lastre esterne del laminato.



E' inoltre possibile creare delle zone di alta compressione al di sotto della superficie del vetro, al fine di ottenere un migliore controllo di propagazione della cricca, similmente a quanto avviene per i vetri ESP. Per creare un profilo di tensioni di questo tipo si utilizza un vetro per la lastra centrale che contenga cationi di dimensioni relativamente grandi, ad esempio il potassio, e per le lastre esterne un vetro che contenga cationi di dimensioni minori, ad esempio sodio. Il processo di laminazione e tempra chimica può prevedere che gli ioni di potassio della lastra centrale e gli ioni di sodio delle lastre esterne si scambino, durante una delle fasi di laminazione, scambio ionico in un bagno di sali, oppure durante un'apposita fase di trattamento termico.

Un esempio del profilo di tensioni che si ottiene attraverso il processo descritto è rappresentato in Fig. 5.33. Si può notare che il profilo di tensioni ottenuto è più complesso rispetto ai processi usuali e ne derivano particolari proprietà di controllo della propagazione della cricca, simili al fenomeno già visto per i vetri ESP.

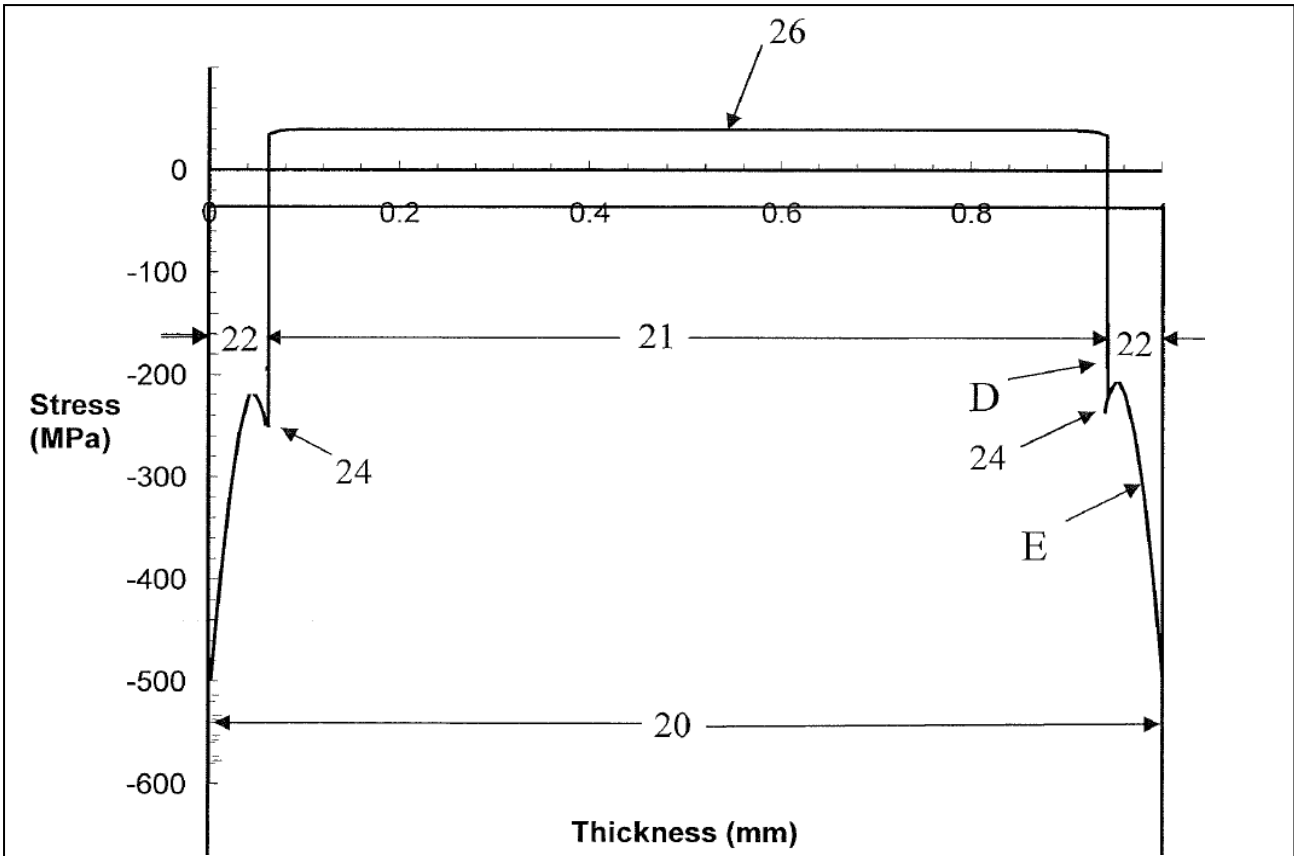


Fig. 5.33 - Profilo di tensione creato in un vetro laminato e temprato chimicamente, in cui la lastra centrale aveva inizialmente un'alta concentrazione di potassio e le lastre esterne avevano inizialmente una bassa concentrazione di potassio.

In questo particolare trattamento si utilizza un laminato, in cui per la lastra centrale si utilizza un vetro ricco di potassio, con una buona predisposizione allo scambio ionico e che abbia un coefficiente di espansione termica relativamente alto; per le lastre esterne si utilizza un vetro ricco di sodio, con una buona predisposizione allo scambio ionico e che abbia un coefficiente di espansione termica relativamente basso.

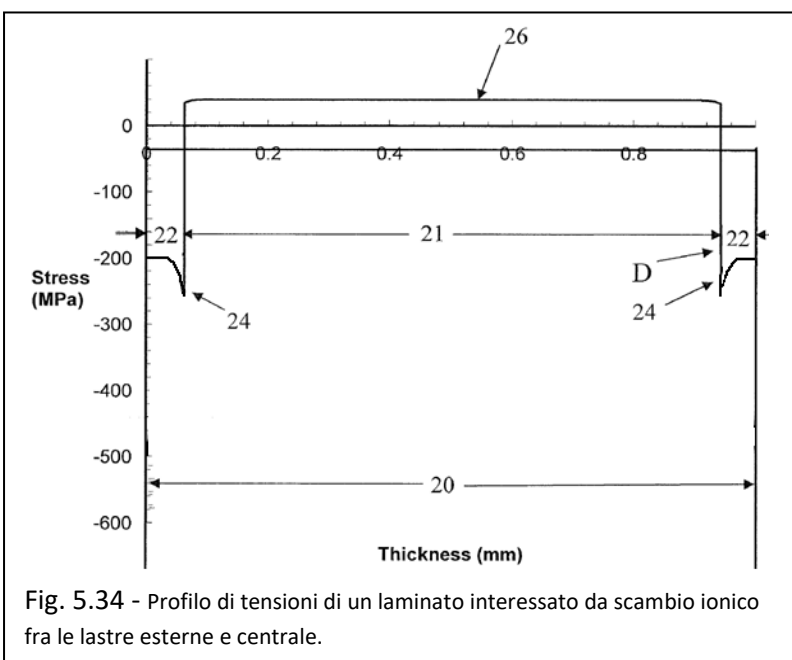


Fig. 5.34 - Profilo di tensioni di un laminato interessato da scambio ionico fra le lastre esterne e centrale.

Durante la laminazione viene applicato del calore, che garantisca la buona adesione delle interfacce dei vetri. In questa fase viene attivato anche lo scambio ionico nelle interfacce fra il vetro centrale e quelli esterni, fra gli ioni di potassio della lastra centrale e gli ioni di sodio delle lastre esterne. Se in questa fase si raggiunge la resistenza desiderata, possono non esserci ulteriori fasi di scambio ionico o altri trattamenti; si ottiene in questo modo un profilo di tensioni come rappresentato in Fig. 5.34, dove le zone indicate con le frecce 24 indicano le zone interessate dallo scambio ionico fra le lastre componenti il laminato.

Se il calore di laminazione non è sufficiente a permettere lo scambio ionico fra gli strati del laminato, si può procedere ad un trattamento termico apposito, che incrementi lo scambio ionico. Tale trattamento termico può essere semplicemente un prolungamento della fase della laminazione, in cui si mantiene il laminato alla temperatura di laminazione (oltre il tempo necessario alla laminazione stessa). Altrimenti può essere una fase successiva alla laminazione, in cui viene mantenuta una temperatura minore o maggiore rispetto alla temperatura di laminazione, per tempi più o meno lunghi, in base all'effetto che si mira ad ottenere.

Se il laminato viene sottoposto ad una fase di scambio ionico in un bagno di sali di potassio, il calore utilizzato durante questa fase può sostituire il trattamento termico necessario a completare lo scambio ionico fra gli strati del laminato.

Successivamente al trattamento di scambio ionico in un bagno di sali si ottiene un profilo di tensioni come rappresentato in Fig. 5.33, in cui le frecce 24 indicano sempre la zona in compressione al di sotto della superficie del vetro, generata dallo scambio ionico fra i diversi strati che compongono il laminato. In questo modo si ottiene un vetro laminato con regioni a tensione di compressione incrementata in corrispondenza delle interfacce e delle superfici esterne e che presenta una spessa profondità di penetrazione.

Il comportamento del vetro laminato e sottoposto a scambio ionico nel modo descritto risulta avere un comportamento molto simile ai vetri ESP.

E' stato dimostrato che le regioni in compressione al di sotto della superficie, corrispondenti alle interfacce interessate dallo scambio ionico, possono provocare la deviazione delle cricche: il fronte di espansione delle cricche viene deviato di  $90^\circ$  rispetto all'originale direzione di propagazione; in questo modo si ferma la pericolosa propagazione della cricca verso la zona in tensione (se l'apice della cricca giunge nella zona in trazione il vetro cede improvvisamente) e si diminuisce la probabilità di rottura del vetro.

Questo comportamento conferisce al vetro laminato e temprato chimicamente proprietà meccaniche superiori a vetri laminati comuni o a vetri sottoposti a scambio ionico (singolo), i quali non contengono picchi di alta compressione al di sotto della superficie.

La composizione dei vetri utilizzati in questo procedimento deve essere tale da garantire una differenza sufficiente fra i coefficienti di espansione termica e entrambi i vetri devono avere una buona predisposizione allo scambio ionico. Il vetro degli strati esterni deve contenere ioni di dimensioni relativamente piccole (in genere sodio), mentre il vetro dello strato centrale deve contenere ioni di dimensioni relativamente grandi (in genere potassio). Inoltre si può decidere la composizione del vetro delle lamine esterne in modo da massimizzare la tensione di compressione superficiale, a spese della profondità di penetrazione del trattamento, in quanto la profondità dello strato di compressione è garantita dall'effetto della differenza dei coefficienti di espansione termica durante la laminazione.

Ad esempio la tensione di compressione generalmente aumenta per maggiori concentrazioni di  $\text{Na}_2\text{O}$ . Però l'aumento di concentrazione di  $\text{Na}_2\text{O}$  provoca un aumento del coefficiente di espansione termica, che significa una diminuzione della compressione prodotta dal rinforzo meccanico nella laminazione. Al contrario, l'aggiunta di  $\text{B}_2\text{O}_3$  aiuta a ridurre l'espansione termica, ma impedisce al contempo lo scambio ionico. La creazione di un vetro per gli strati esterni richiede un bilanciamento di questi due effetti, manipolando la composizione del vetro. Generalmente le lamine esterne contengono quantità moderate di  $\text{B}_2\text{O}_3$  e concentrazioni di  $\text{Na}_2\text{O}$  più basse dei tipici vetri per tempra chimica, al fine di bilanciare un basso coefficiente di espansione termica con prestazioni di scambio ionico accettabili.

Allo stesso modo si possono regolare i parametri di processo (tempi e temperature) del bagno di sali per ottimizzare i risultati di compressione superficiale e profondità di tempra.

Per incentivare lo scambio ionico alle interfacce e garantire un alto coefficiente di espansione termica, il vetro della lamina centrale è in genere privo di boro e caratterizzato da alte concentrazioni di  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tuttavia la concentrazione di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resta al di sotto rispetto ai valori tipici dei vetri per tempra chimica, in quanto, sebbene favorisca lo scambio ionico, provoca un abbassamento del coefficiente di espansione termica. In generale, l'allumina è presente nel vetro centrale in quantità variabili fra 10 mol% e 15 mol%.

La produzione di laminati di vetro, come descritti in questo paragrafo, si effettua con un procedimento di tiratura in continuo di tipo down-draw o up-draw.

Un sistema di produzione simile al processo fusion-draw è rappresentato schematicamente in Fig. 5.35: si tratta di due canali (detti isopipe) in cui scorre il fuso; i canali vengono riempiti finché traboccano e il vetro ancora allo stato liquido cola lungo le pareti, per unirsi in un'unica lastra in fondo al sistema di colata.

Il vetro fuso delle lamine esterne a basso coefficiente di espansione termica (12) trabocca da un isopipe superiore (20) e il vetro fuso della lamina centrale ad alto coefficiente di espansione termica (11) trabocca da un isopipe inferiore (30), posto esattamente al di sotto dell'isopipe superiore (20). Il vetro esterno (12) si fonde al vetro interno (11) su entrambe le pareti dell'isopipe inferiore (30). Le due parti si uniscono in un unico laminato a tre strati (10), che comprende il vetro interno (11) racchiuso da due lamine di vetro esterno (12). Il vetro passa poi attraverso una serie di zone termiche, per imprimere una forma al vetro laminato o attenuare le tensioni (per prevenire shock termici). Successivamente al raffreddamento si ottiene un vetro laminato con un profilo di tensioni residue illustrato dalla linea A in Fig. 5.31.

Infine il vetro viene sottoposto a processi di tempra chimica per ottenere profili di tensione illustrati in Fig. 5.32, Fig. 5.33 o Fig. 5.34.

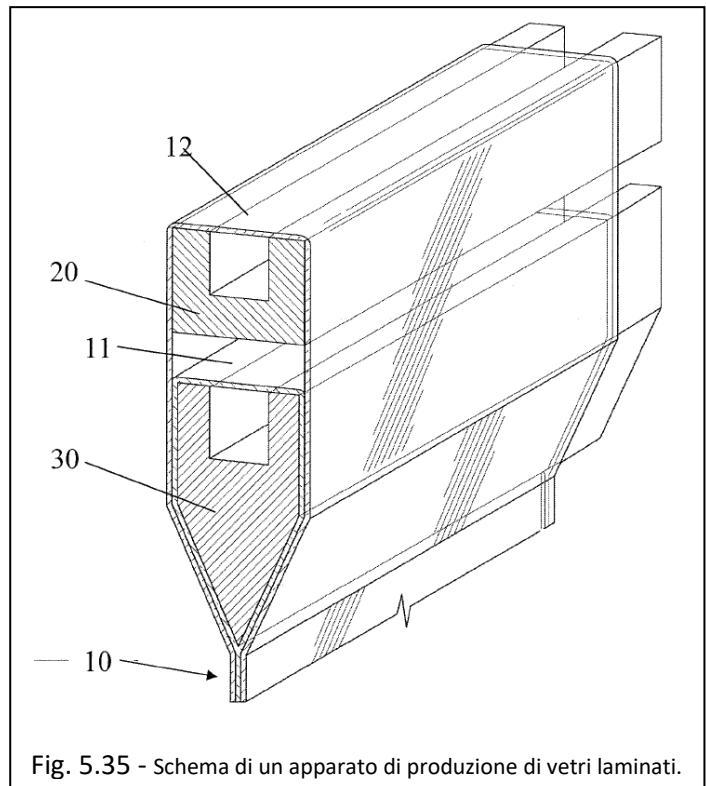


Fig. 5.35 - Schema di un apparato di produzione di vetri laminati.

Altri metodi di produzione possono prevedere, oltre ai sistemi down-draw o fusion-draw, fasi di estrusione o stampaggio, qualora si intenda imprimere delle forme particolari al vetro.

Finora si sono considerati laminati a tre strati simmetrici, ma questa tecnica di rinforzo, combinazione di tempra chimica e rinforzo meccanico, può essere applicata a laminati con più strati e anche asimmetrici, ottenendo risultati diversi, in base al profilo di tensioni che si desidera ottenere. Si possono inoltre praticare processi multipli di scambio ionico, come descritto nel paragrafo 5.3.

Si intuisce che si possono ottenere profili di tensione complessi, conferendo al vetro proprietà di resistenza molto particolari.

In conclusione la tecnica combinata di tempra chimica su vetri laminati non solo conferisce una migliore resistenza a impatti, cadute e abrasione rispetto ad un vetro semplice temprato chimicamente, ma produce un controllo della propagazione delle cricche paragonabile a quello dei vetri ESP. Il profilo di tensioni, con un picco al di sotto della superficie, devia le cricche prima che esse giungano a profondità pericolose e il materiale assume un comportamento a rottura di tipo "fail safe".

Siccome la laminazione produce una compressione primaria nel vetro esterno il processo di scambio ionico può avvenire a temperature e per tempi minori di una tempra chimica convenzionale, riducendo il costo del processo di rinforzo.

I vetri laminati temprati chimicamente sono particolarmente indicati per essere utilizzati come vetri per display touch screen, schermi di dispositivi elettronici portatili e fissi, per telefoni cellulari, media-player, monitor per computer, computer portatili, televisori, navigatori satellitari, display LCD e LED e molte altre applicazioni.

## CAPITOLO 6 - Applicazioni del vetro rinforzato

### 6.1 - Il vetro come materiale per display

Con l'evoluzione dei sistemi elettronici, l'interazione con l'hardware e il software tende sempre di più a scomparire, immergendo l'utente direttamente nell'esperienza. Il dispositivo elettronico diventa un mezzo invisibile, una finestra sul contenuto. Due tecnologie stanno portando questa sensazione di "immersione" nei contenuti sempre più vicina alla realtà: la connessione a banda larga e i touchscreen.

Gli utenti hanno la possibilità di essere sempre connessi con l'informazione e l'intrattenimento con il tocco di un dito. Mentre le tecnologie multitouch continuano a essere migliorate, avanza anche la sensazione di contatto diretto con i contenuti, così che l'utente diventa cosciente della presenza delle applicazioni e degli strumenti solo quando essi non funzionano in modo ottimale.

Mentre i fruitori hanno a disposizione un accesso a contenuti multimediali sempre più ricchi ed evoluti, gli schermi assumono un ruolo sempre più fondamentale. Gli utenti hanno tolleranze minime riguardo a graffi e danneggiamenti che distorcono l'immagine e rovinano l'uso del dispositivo. Il paradosso è che il dispositivo diventa sempre più incentrato sul ruolo del display: le interfacce "touch" fanno del display il principale mezzo di input, esponendolo a impronte, graffi, danneggiamenti e altri difetti.

Esistono diverse tecnologie touchscreen, ma quelle di tipo resistivo e capacitivo sono largamente le più diffuse. In particolare, le tecnologie multitouch consistono principalmente di sensori capacitivi, tipicamente montati al di sotto dello schermo di vetro, in modo che il contatto dell'utente avviene attraverso lo schermo protettivo. Se il dispositivo deve "scompare" nel momento in cui l'utente vuole accedere ai contenuti, il vetro protettivo deve possedere proprietà speciali intrinseche ed estrinseche.

Intrinsecamente, il materiale deve necessariamente essere resistente ai graffi, agli impatti e alle cadute, oltre ad essere trasparente. Queste proprietà assicurano un'apparenza pristina, ovvero un'estetica priva di difetti, durante tutta la vita del dispositivo, fornendo un'esperienza visiva piacevole e allo stesso tempo permettendo agli input nel touchscreen di non perdere sensibilità nel tempo. Inoltre permettono allo schermo di resistere a cadute o usi incorretti e soprattutto prevengono l'ostruzione o distorsione della visione dell'immagine.

Il vetro temprato chimicamente sta diventando il materiale di prima scelta per schermi protettivi, rimpiazzando sempre di più i materiali plastici utilizzati tradizionalmente, nei dispositivi in cui l'utente non usa lo schermo direttamente come mezzo di input: il vetro è più trasparente, più resistente ai graffi e ai danneggiamenti rispetto alla plastica e ha maggiori probabilità di sopravvivenza ad usi impropri del dispositivo. Si possono inoltre applicare rivestimenti anti-riflesso, anti-frantumazione, idrofobici e oleofobici al fine di migliorare la visione e per rendere le superfici più facili da pulire. Il vetro è anche modellabile in forme non planari, esteticamente piacevoli ed ergonomiche, se si desidera. Inoltre è possibile creare vetri speciali che rispettano gli standard ecologici, eliminando dalla composizione del vetro tutti i metalli pesanti. In questo modo il vetro è più riciclabile e più ecologico della plastica.

Nel capitolo 5 è stato descritto come un trattamento di tempra chimica (su vetro comune soda-lime o su vetri allumino-silicati, a singolo, doppio o triplo scambio ionico, o su vetri laminati) crea una sorta di "armatura" superficiale, che fornisce resistenza al vetro grazie ad una compressione superficiale, che si estende per una profondità al di sotto della superficie.

Nel vetro silicato sodico - calcico, come visto nel paragrafo 5.3.6, si riescono ad ottenere piccole profondità di tempra chimica e il rinforzo risulta molto più debole rispetto a quello ottenibile sui vetri allumino-silicati. Perciò generalmente si utilizza un vetro allumino-silicato per la realizzazione di schermi per apparecchi

elettronici, in quanto il costo maggiore è giustificato da una probabilità di sopravvivenza di gran lunga maggiore rispetto al vetro comune.

Per verificare quanto detto si possono effettuare delle prove di resistenza di vario genere. In Fig. 6.1 e in Fig. 6.2 sono riportati i risultati di prove di abrasione e di durezza effettuati su vetro comune soda-lime e un vetro alluminosilicato (Gorilla Glass), entrambi sottoposti a tempra chimica.

E' evidente come il vetro allumino-silicato ottenga un rinforzo maggiore in seguito allo scambio ionico.

Tutti i vantaggi del vetro allumino-silicato derivano dalla maggiore predisposizione allo scambio ionico: le migliori caratteristiche di resistenza si ottengono grazie alla maggiore profondità di tempra. Questo è infatti il parametro che conferisce la resistenza a rottura, ad esempio quando un dispositivo con uno schermo di vetro cade a terra, che è la più comune ragione per cui si rompono i vetri

dei telefoni cellulari. L'impatto genera dei sistemi di cricche e fessurazioni ben definite nei vetri comuni, studiato grazie alle prove di durezza, come nell'esempio in Fig. 6.2.

Un altro importante parametro di confronto fra vetri temprati è la tendenza a graffiarsi: un graffio su un vetro è causato da un processo che coinvolge diversi fenomeni, avviene mediante una combinazione di micro-deformazioni plastiche e micro-cricche. Tale micro-fessurazione avviene a carichi maggiori quando nel vetro c'è una tensione di compressione residua. Quando il carico applicato supera il carico di compressione e lo sforzo totale sul vetro raggiunge valori critici, una parte della tensione viene rilasciata per deformazione plastica, causando un graffio. Nei vetri allumino-silicati il graffio si crea a carichi 2 o 3 volte maggiori rispetto ad un vetro sodico-calcico. In Fig. 6.1 è illustrata una situazione in cui sono stati effettuati dei graffi sotto controllo su un vetro soda-lime temprato chimicamente, utilizzando una punta di geometria nota e un carico misurato. Se si effettua lo stesso procedimento (stessa punta e stesso carico) su un vetro allumino-silicato non si genera alcun graffio visibile.

Oltre ad essere un difetto estetico, un graffio può compromettere la visibilità di uno schermo e la funzionalità di un dispositivo touch-screen, oltre a essere un punto di facile innesco per una cricca, che può portare il materiale a rottura. In altri termini, un graffio sulla superficie di un vetro costituisce un difetto che diminuisce la resistenza del vetro stesso. L'analisi del cedimento ha dimostrato che le cricche originate a partire dai graffi è il secondo motivo più comune per cui i vetri per dispositivi portatili giungono a rottura.

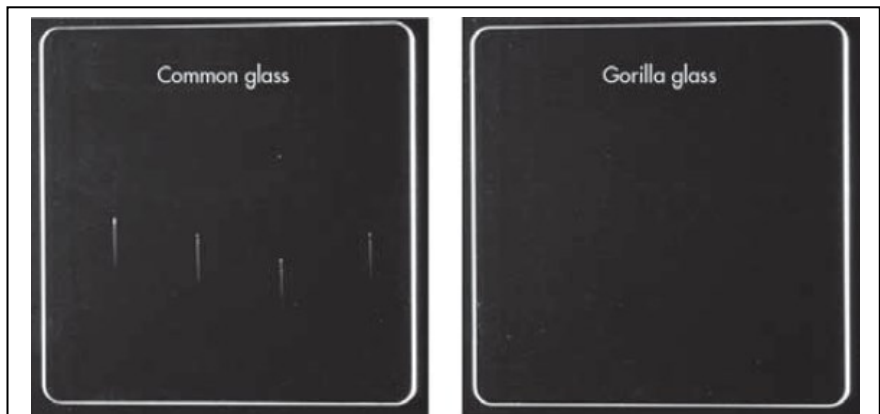


Fig. 6.1 - Durante i test di abrasione, i graffi visibili a occhio nudo su un vetro comune temprato chimicamente risultano invisibili per un vetro allumino-silicato (come Gorilla Glass).

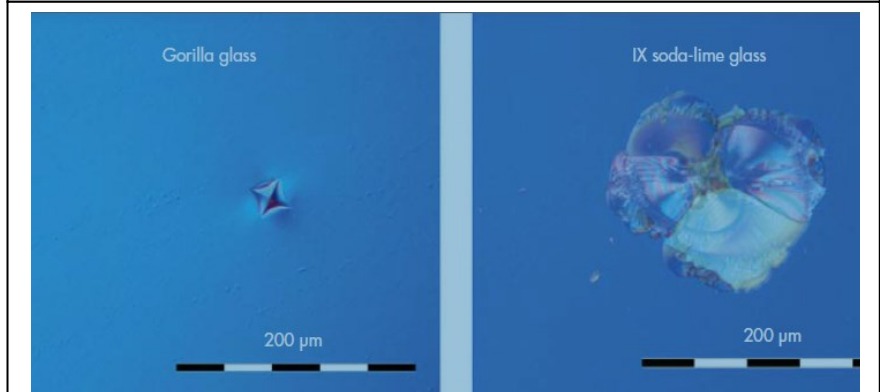


Fig. 6.2 - Durante le prove di durezza, in vetro soda-lime sottoposto a scambio ionico le cricche si generano a partire dall'impronta a partire da carichi applicati pari a 500 g; in vetri allumino-silicati temprati chimicamente (come Gorilla Glass) tali cricche non si generano al di sotto di carichi di 4000 g.

Mentre la durabilità e la resistenza sono proprietà di primaria importanza, produttori e consumatori iniziano a richiedere altri attributi per gli schermi dei dispositivi portatili, ad esempio vetri anti-impronta, facili da pulire, che limitino i riflessi speculari e che abbiano una superiore sensibilità al tocco, oltre alla possibilità di adeguarsi a forme creative dei dispositivi.

Il vetro è un materiale eccellente e in un certo senso anche versatile, in quanto può essere trattato in modo da soddisfare tutte le richieste di precisione, qualità e longevità. Con il trend del mercato dell'elettronica a creare dispositivi sempre più sottili e leggeri e al contempo con funzionalità sempre migliori, le proprietà del vetro rinforzato aiutano a soddisfare queste richieste.

Per le proprietà descritte, il vetro allumino-silicato temprato chimicamente si sta diffondendo sempre di più nel campo dell'elettronica, in tutti i tipi di schermi, sia con funzione di sub-strato, sia come schermo protettivo e nei dispositivi che utilizzano la tecnologia touch-screen.

## 6.2 - Gli schermi LCD e AMLCD

Tutti i tipi di schermi più diffusi al giorno d'oggi (LCD, OLED, AMLCD, AMOLED e plasma) prevedono l'utilizzo di lastre di vetro, come sub-strato o come schermo esterno protettivo.

Gli schermi LCD sono gli schermi più diffusi, sia negli schermi di televisori e monitor, sia nei dispositivi touchscreen, perciò la trattazione si baserà sulla struttura di schermi LCD, tenendo presente che considerazioni simili sono applicabili a schermi OLED, AMOLED e, in linea di massima, anche per schermi al plasma.

Un display LCD (liquid crystal display) o uno schermo piatto è uno schermo sottile e planare, che include un elevato numero di pixel, ordinati di fronte ad una fonte di illuminazione. Ogni pixel include uno strato di molecole di cristalli liquidi, allineate fra due elettrodi trasparenti e due filtri polarizzanti. Gli schermi LCD operano generando un campo elettrico nello strato di cristalli liquidi, mediante due elettrodi inseriti sulle due facce dello strato di cristalli liquidi. In

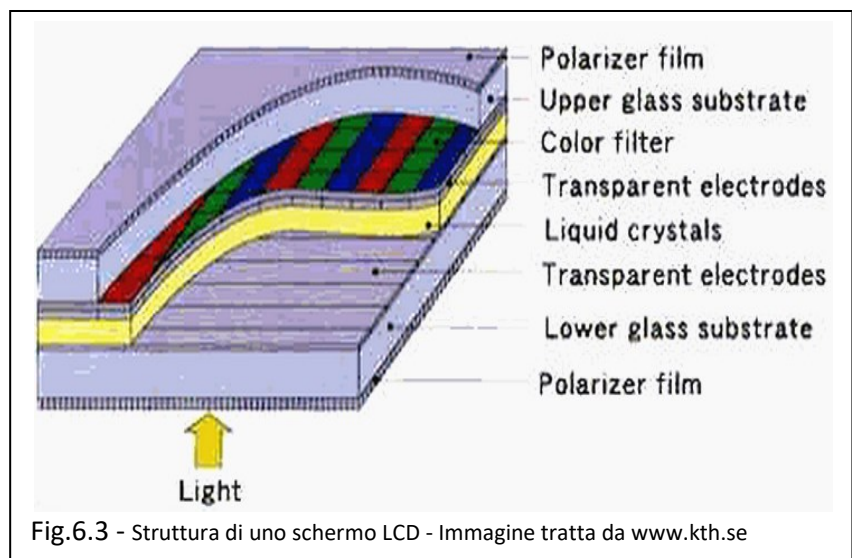


Fig.6.3 - Struttura di uno schermo LCD - Immagine tratta da [www.kth.se](http://www.kth.se)

questo modo si controlla l'allineamento dei cristalli secondo un'orientazione specifica, così la luce può passare o non passare attraverso i filtri. Ogni cristallo può funzionare come un interruttore, facendo passare tutta o una parte della luce o impedendone completamente il passaggio, in base alla rotazione.

I cristalli liquidi sono molecole a forma di lunghe catene, aventi la proprietà di ruotare il proprio asse quando viene applicata una differenza di potenziale agli estremi della cella. Il voltaggio applicato e i gradi di rotazione del cristallo liquido determinano la quantità di luce visibile dall'utente. Uno strato di filtri di colore viene disposto sopra le celle contenenti i cristalli liquidi, con un ordine esatto e viene configurato per emettere determinati colori.

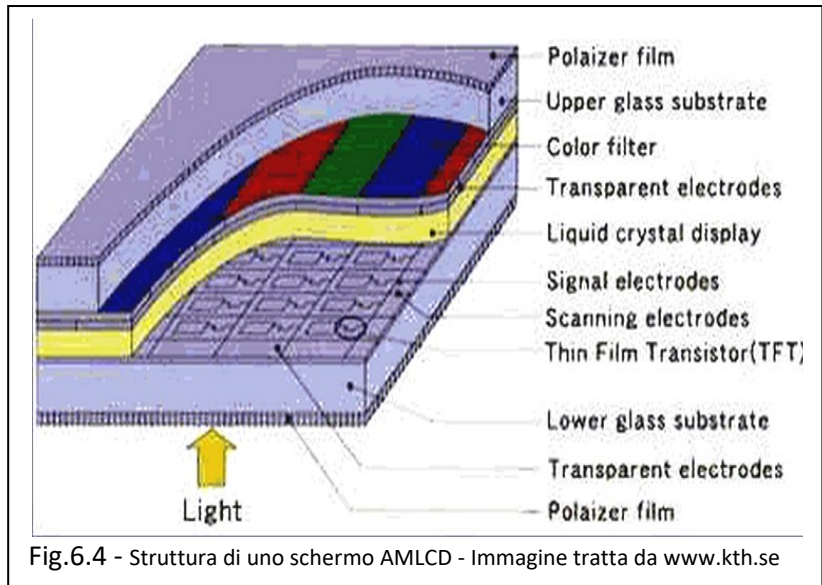
Lo schermo LCD è un display non-emissivo: deve essere composto anche da un sistema di retroilluminazione, comprendente un film riflettivo, una fonte di illuminazione e una guida per la luce, per indirizzare la luce dalla fonte al filtro di colore e quindi all'utente. Deve essere utilizzata una fonte di

illuminazione avente sufficiente intensità e spettro di emissione, ad esempio si utilizzano luci fluorescenti, a incandescenza, alogene, LED, pannelli elettroluminescenti, catodi o altri sistemi di illuminazione.

Attualmente, sul mercato, gli schermi LCD classici stanno venendo rimpiazzati da nuove tecnologie. Gli schermi OLED hanno un funzionamento molto simile agli schermi LCD ma non necessitano di un sistema di retroilluminazione, permettono perciò un risparmio energetico e la produzione di schermi più sottili, ma hanno una vita molto inferiore agli schermi LCD e al plasma. Gli schermi al plasma, come gli OLED, producono luce, e non hanno bisogno di una fonte di illuminazione esterna, ma attualmente vengono utilizzati solo su schermi di grandi dimensioni, consumano molta più energia e sono più costosi. Sebbene queste due tecnologie producano un'immagine migliore, grazie ad una migliore gestione dei colori, non sono sufficientemente sviluppate per rimpiazzare completamente gli schermi LCD.

Un sistema che sta prendendo piede è invece l'AMLCD, active matrix liquid crystal display.

Gli AMLCD (Active Matrix LCD) sono display formati tipicamente da milioni di celle di cristalli liquidi. In questo tipo di schermi il substrato attivo (quello opposto al filtro di colore) include un thin film transistor (TFT) per ogni cella, usato per controllare l'applicazione del campo elettrico su ogni cella (o subpixel). In questo modo si può regolare la luminosità del singolo pixel indipendentemente e si possono realizzare tempi di risposta minimi per applicazioni grafiche molto veloci.



Le proprietà del vetro utilizzato per il substrato su cui sono depositati i TFT sono di primaria importanza: le dimensioni fisiche devono essere strettamente controllate. I vetri sono prodotti mediante processi di tipo down-draw o up-draw, in quanto sono gli unici che permettono di produrre lastre di dimensioni abbastanza precise, senza bisogno di lavorazioni successive. Inoltre, i vetri devono essere termicamente e chimicamente stabili.

I transistor usati sono sempre più veloci e più piccoli, e vengono prodotti ad alte temperature di processo, durante la deposizione sono necessarie temperature superiori ai 500°C. Allo stesso tempo il mercato richiede schermi sempre più grandi, più ad alta definizione, brillanti, luminosi, ma al contempo più leggeri e sottili, tutte proprietà che si ottengono per temperature di processo molto elevate.

Al momento è difficile produrre schermi con TFT più sottili di 0.5 mm, a causa del cedimento elastico del vetro sotto il suo stesso peso a temperature elevate. Una soluzione può essere depositare il TFT su un vetro spesso e successivamente ridurne lo spessore rettificando e lucidando la superficie opposta, ma l'aggiunta di uno stadio di rettifica e lucidatura risulta in un costo molto superiore rispetto ai vantaggi ottenuti.

Perciò si deve ricercare un altro metodo, con cui si riesca a produrre un vetro ultra-fino (da 0.1 a 0.4 mm di spessore) che mantenga oltre alla resistenza meccanica e ad alte temperature, maggiore stabilità dimensionale e processabilità ad alte temperature e su cui si riesca a depositare il TFT senza essere soggetto a cedimento elastico o rotture e senza ricorrere a stadi di rettifica o lucidatura.

Attualmente le soluzioni utilizzate per realizzare vetri sufficientemente sottili prevedono di utilizzare un laminato, formato da un vetro per display, e un vetro di supporto removibile, in modo che lo spessore totale del laminato raggiunga 0.6-0.7 mm, che risulta compatibile con le tecniche di processo TFT.

Il vetro per display è generalmente un allumino-silicato o un allumino-boro-silicato privo di alcali, con un'ottima finitura superficiale, di spessore minore di 0.4 mm.



Il vetro per il supporto può essere un vetro comune ed economico, di facile rimozione, rimovibile per dissoluzione chimica, oppure mediante un processo di rettifica o finitura senza danneggiare il vetro display. Dopo la deposizione dei TFT, si usa di solito una soluzione acida per dissolvere il vetro di supporto; a causa della diversa composizione l'acido agisce sul vetro di supporto senza intaccare il vetro del display, e ne risulta una superficie molto liscia (equivalente ad una lucidatura) ed essenzialmente priva di difetti. Si ottiene un vetro per display di spessore 0.1-0.4 mm, con il TFT depositato.

Infine il vetro può essere ricotto per eliminare le eventuali deformazioni provocate dalle tensioni residue causate dalla laminazione o in fase di raffreddamento.

Un'alternativa meno costosa è quella di attaccare il vetro display e il vetro di supporto mediante un adesivo che resista ad alte temperature, ad esempio un adesivo polimerico. Sia il vetro che l'adesivo devono resistere ai parametri di processo chimici e meccanici della deposizione dei TFT.

Un supporto di vetro garantisce la planarità dello schermo, importante per il corretto posizionamento del TFT. Inoltre si può creare un supporto che abbia lo stesso coefficiente di espansione termica del vetro display, così si evita l'incurvatura o l'ondulazione durante il raffreddamento.

Il laminato così prodotto ha uno spessore, peso e proprietà elastiche adatte all'applicazione di TFT e l'uso di un vetro di supporto rimovibile permette la fabbricazione di display sottili e leggeri.

Si possono utilizzare altri metodi di rimozione del supporto, compresi metodi che permettano di riutilizzare il supporto (simili ai metodi di rimozione dello stampaggio), inoltre il supporto può essere fatto di materiale riciclabile o può avere una forma che semplifichi la rimozione (ondulato).

Per la produzione di vetri sottili si utilizzano le tecniche di tiratura in continuo (come illustrato nel paragrafo 6.6), utilizzando una serie di rulli. In questo modo si possono creare vetri di spessore fino a un minimo di 0.1 mm (100  $\mu$ m).

I vantaggi di questa tecnica di produzione sono notevoli. Ad esempio si riescono a creare pannelli dello spessore di 0.3 mm, il 50% più leggeri dei tradizionali schermi AMLCD, composti da pannelli di 0.6-0.7 mm. Se si producono lastre di 0.1 mm, lo schermo risulta fino all'80% più leggero.

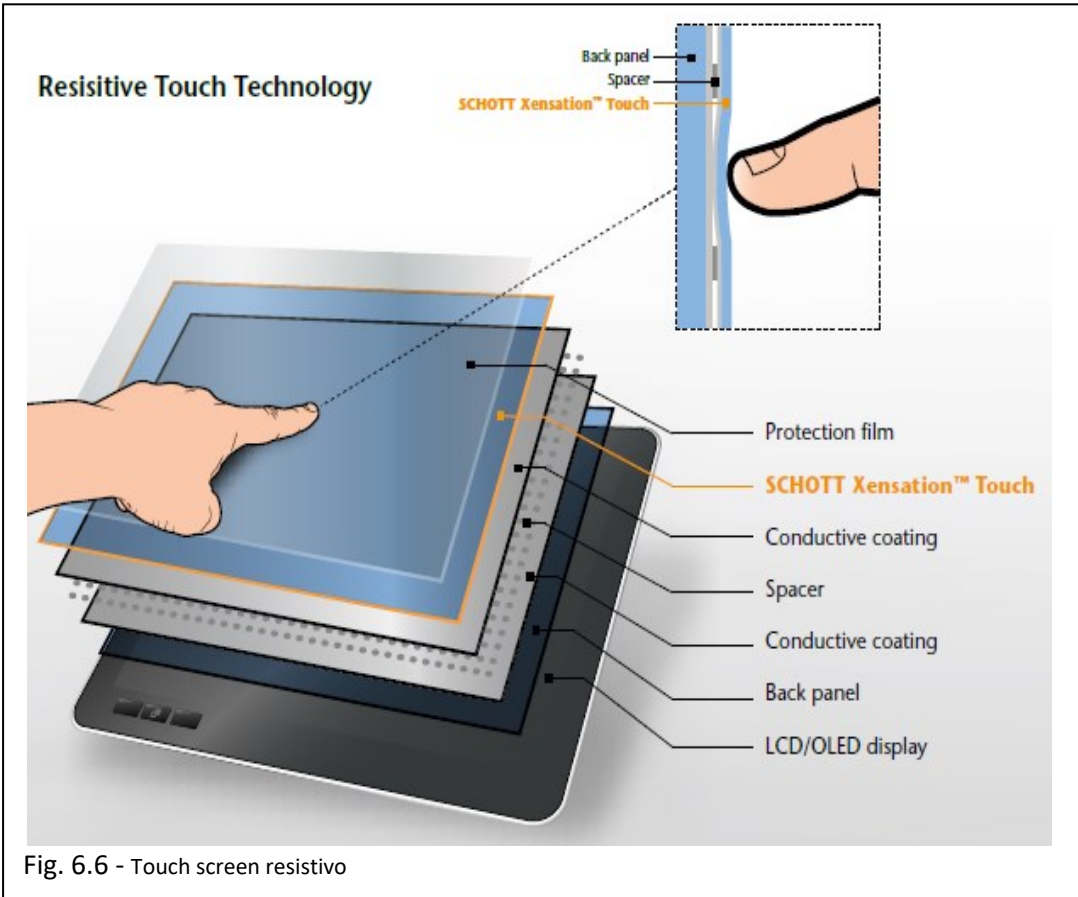
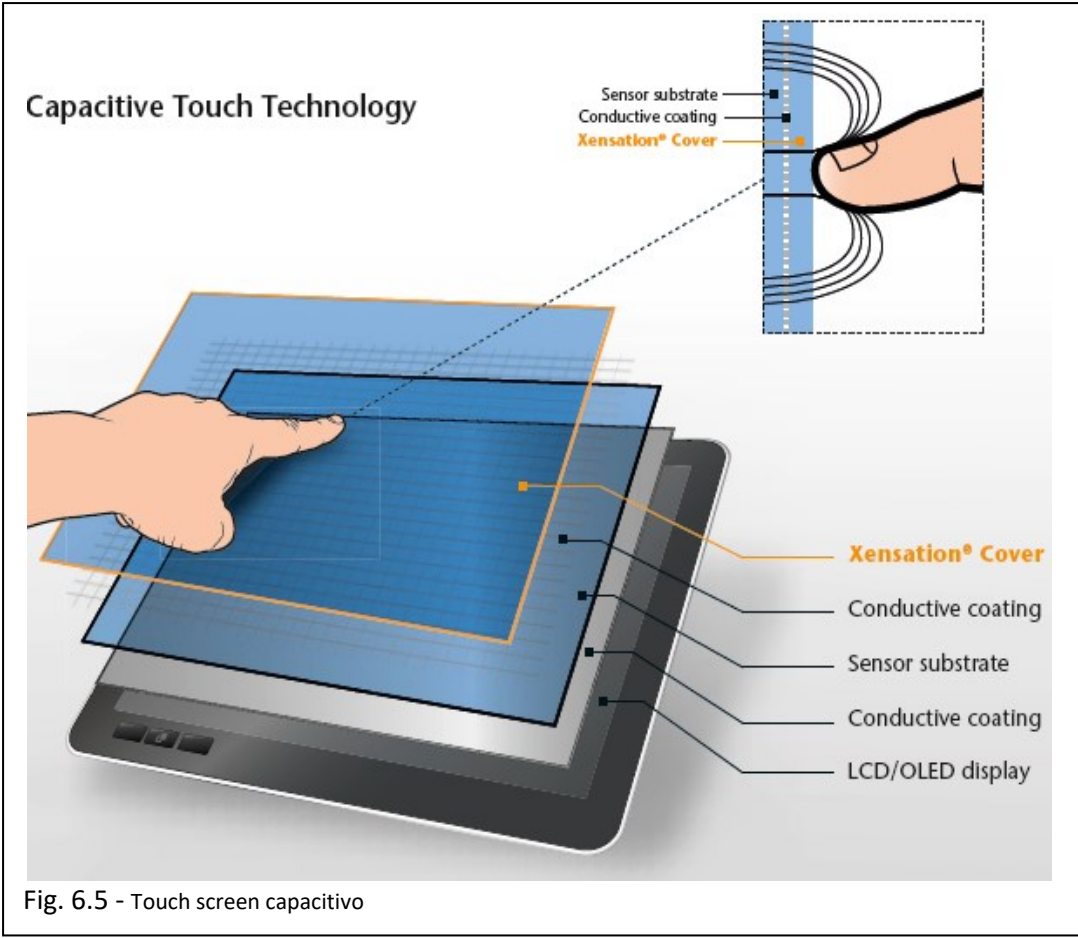
### 6.3 - I dispositivi con touchscreen

I touchscreen sono strumenti di input con la capacità di localizzare un contatto con l'area del display. Esiste una larga varietà di tecnologie per i touch screen, fra cui schermi capacitivi, resistivi, a onde acustiche superficiali, a infrarossi, a estensimetri, ottici, a impulsi acustici e molte altre, comprese anche tecniche ibride. Le tecnologie più diffuse sono i touch screen capacitivi e resistivi.

In un touchscreen capacitivo, gli elettrodi generano un debole campo elettrico che cambia quando si tocca lo schermo, un dispositivo di controllo determina la posizione esatta del tocco analizzando la variazione del campo elettrico. Uno schema del touch screen capacitivo è illustrato in Fig. 6.5, dove lo schermo protettivo è un vetro Schott Xensation Cover.

Un touch screen resistivo è formato da due strati conduttori posizionati ad una certa distanza fra di loro, mantenuti separati da degli appositi separatori. Un tocco leggero è sufficiente per deformare il conduttore superiore, che entra in contatto con quello inferiore, creando un corto circuito. Un dispositivo di controllo del circuito è in grado di localizzare in che punto del display è avvenuto il contatto. In Fig. 6.6 è illustrato schematicamente il funzionamento di un touch screen resistivo.

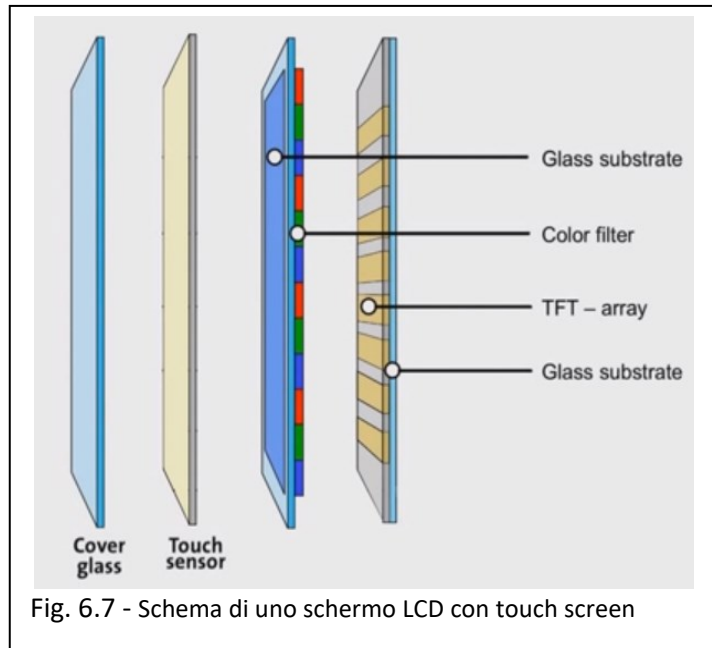
I dispositivi con un touch screen sono costituiti da uno schermo su cui vengono aggiunti, nella parte esterna, il sensore tattile e uno schermo esterno protettivo. Lo schermo è generalmente di tipo LCD, anche se recentemente sono stati introdotti sul mercato dispositivi che utilizzano altre tecnologie, fra cui OLED, AMOLED e plasma.



## 6.4 - Gli schermi per dispositivi elettronici

Gli schermi LCD e AMLCD sono composti da un "backplane", un substrato di vetro a cui viene incorporato l'elettrodo inferiore (nel caso degli LCD) o il thin film transistor (TFT) (nel caso degli AMLCD) e un "frontplane", un secondo substrato di vetro a cui viene incorporato il filtro di colore RGB (red green blue) e nel caso degli LCD anche l'elettrodo superiore. Fra il backplane e il frontplane è inserito lo strato di cristalli liquidi.

Nei dispositivi che prevedono un touch screen, al di sopra dello schermo si inserisce un substrato di vetro contenente il sensore tattile e un ulteriore strato di vetro protettivo. In tutto quindi lo schermo è composto da quattro strati di vetro, anche se si stanno studiando metodi per applicare il sensore tattile al frontplane, per ridurre il numero di strati di vetro a tre, con un risparmio in spessore. Infine, fra gli strati elencati si possono introdurre eventuali adesivi o rivestimenti, con lo scopo di migliorare le prestazioni dello schermo.



Un sub-strato in vetro (con substrato si intende uno dei tre vetri interni, cioè il backplane, il frontplane o il sensore tattile) è composto generalmente da vetri silico-sodico, borosilicato o alluminosilicato. In particolare come sub-strato anti-riflesso si utilizza un vetro allumino-silicato, in quanto ha un'elevata durabilità, resiste molto bene a shock termici e a temperature operative relativamente alte, dello spessore di 0.5 mm o inferiore. Al fine di migliorare le prestazioni dello schermo esistono diversi tipi di trattamenti e di rivestimenti.

Il vetro allumino-silicato può essere pretrattato o "testurizzato" prima di essere inserito nel substrato, ad esempio eseguendo un processo di attacco chimico, al fine di ridurre lo spessore o di imprimere una particolare forma, tale da ridurre al minimo la riflessione, in particolare la riflessione speculare. Altre tecniche di texturing per rendere ridurre la riflessione speculare del vetro sono l'incisione, l'imbutitura, lo stampaggio e altre tecniche.

Oltre a utilizzare un vetro con bassa riflessione, si può introdurre un rivestimento di un materiale con basso coefficiente di riflessione, ad esempio MgF, depositato come film sottile su un substrato, mediante deposizione a vapore o a vuoto.

In alcuni casi il rivestimento antiriflesso può includere strutture di film trasparenti, alternando strati con indice a basso coefficiente di rifrazione. Strati con diversi indici possono essere scelti in modo da produrre un'interferenza alla luce riflessa, in modo da deviarla. Come rivestimenti anti-riflesso si possono usare diversi composti chimici. In un esempio un rivestimento a sei strati sottili include, in ordine: TiO, SiO, ZnO, TiO, SiO. Gli strati di rivestimento antiriflesso possono avere spessori e composizioni variabili e vengono uniti con degli adesivi (ad esempio degli elastomeri di stirene, acrilati, silicani,...), utilizzando tecniche di adesione o laminazione.

Si può inoltre aggiungere alla struttura dello schermo uno strato che funzioni da scudo alle interferenze elettromagnetiche, ad esempio un rivestimento di ossido di indio-stagno; oppure un rivestimento idrofobico, che serve a riempire i microscopici difetti superficiali, impedendo allo sporco, all'unto o altri

contaminanti di depositarsi, creando una superficie liscia e rendendo più facile la pulizia senza alterare le proprietà degli altri strati di rivestimento. Alcuni esempi di rivestimento idrofobico sono il fluorocarbonio o alcuni polimeri. Altri tipi di rivestimento possono prevedere caratteristiche oleofobiche (usando materiali con scarsa affinità a olii o altre sostanze) o anti-polvere (grazie a proprietà anti-statiche) e proprietà simili. Se si vuole conferire al vetro proprietà anti-batteriche (ad esempio per terminali d'informazione o sportelli Bancomat, ecc., in ambienti pubblici) durante il processo di scambio ionico si possono inserire degli ioni  $Ag^+$ , che assorbono e uccidono i batteri.

I quattro strati di vetro che compongono lo schermo hanno delle funzionalità diverse e quindi richiedono diverse proprietà: il backplane, il frontplane e il sensore tattile, detti sub-strati dello schermo, devono essere sottili e leggeri, mantenendo la migliore qualità superficiale, durabilità e resistenza ad alte temperature. Il vetro esterno ha una funzione di protezione, perciò deve essere duro e resistente.

I substrati di uno schermo che utilizza TFT (AMLCD, OLED) attualmente non vengono trattati con scambio ionico, in quanto le temperature di deposizione del TFT riattivano lo scambio ionico (basta giungere a  $370^{\circ}C$  per attivare la diffusione), perdendo le proprietà di durezza e resistenza acquisite nella tempra chimica. Inoltre gli ioni di sodio e potassio presenti in un vetro temprato chimicamente, utilizzato come substrato, possono migrare nelle strutture elettroniche attive, fra cui i TFT, alle tipiche temperature di processo del silicio, causando malfunzionamenti elettronici. Per questi due motivi attualmente si utilizzano vetri privi di alcali (non sottoposti a scambio ionico e quindi con minore resistenza meccanica) e forme alternative di protezione dei sub-strati di vetro e in particolare per prevenire la rottura del backplane, ad esempio varie forme di montaggio dell'hardware, montature, telai e cornici e altre strutture appositamente studiate per prevenire la deformazione e assorbire gli urti.

Sarebbe vantaggioso creare strutture elettroniche attive che possono essere depositate a temperature minori sui substrati, che quindi possono essere costituiti di vetro temprato chimicamente.

E' in corso di studio una tecnica che consentirebbe la tempra chimica anche sui substrati a contatto con parti elettroniche: la fabbricazione diretta di strutture elettroniche attive su un vetro temprato chimicamente permette la costruzione di un substrato di vetro dalla resistenza eccellente, per applicazioni su schermi di tipo LCD, e permette di eliminare le strutture di sostegno e protezione, con un risparmio importante sul peso e sul costo dell'intero dispositivo.

Sono in via di sviluppo componenti elettronici organici, compresi TFT organici, che necessitano di temperature di deposizione minori rispetto ai componenti tradizionali. In questo modo diventa possibile utilizzare un sub-strato di vetro temprato chimicamente, senza avere una perdita di resistenza dovuta alle alte temperature.

Con i TFT organici diventa possibile la deposizione su vetro rinforzato per tempra chimica, ma persiste il problema della diffusione degli ioni alcalini dal vetro ai componenti elettronici in silicio. Per rimediare a questo problema è sufficiente depositare, fra il substrato e i TFT organici, una barriera che impedisca il passaggio degli ioni. Alcuni esempi di barriera sono rivestimenti di ossidi o nitruri, metallici o non-metallici, di carica neutra, come  $Al_2O_3$  e  $Si_3N_4$ .

Per i vetri esterni (cover glass) dei dispositivi elettronici portatili, esposti a graffi, cadute, urti e altri tipi di danneggiamento, il trattamento di tempra chimica diventa indispensabile, soprattutto nei dispositivi che utilizzano la tecnologia touch screen. E' proprio per queste applicazioni che vengono sviluppate le nuove forme della tempra chimica, trattate nel capitolo 5.

## 6.5 - I vetri rinforzati per tempra chimica sul mercato

L'azienda leader nel settore dei vetri per dispositivi portatili è la Corning, produttrice del vetro conosciuto come Gorilla Glass; le maggiori concorrenti sono la ditta tedesca Schott, produttrice del vetro Xensation, e la giapponese Asahi, con il vetro Dragontrail.

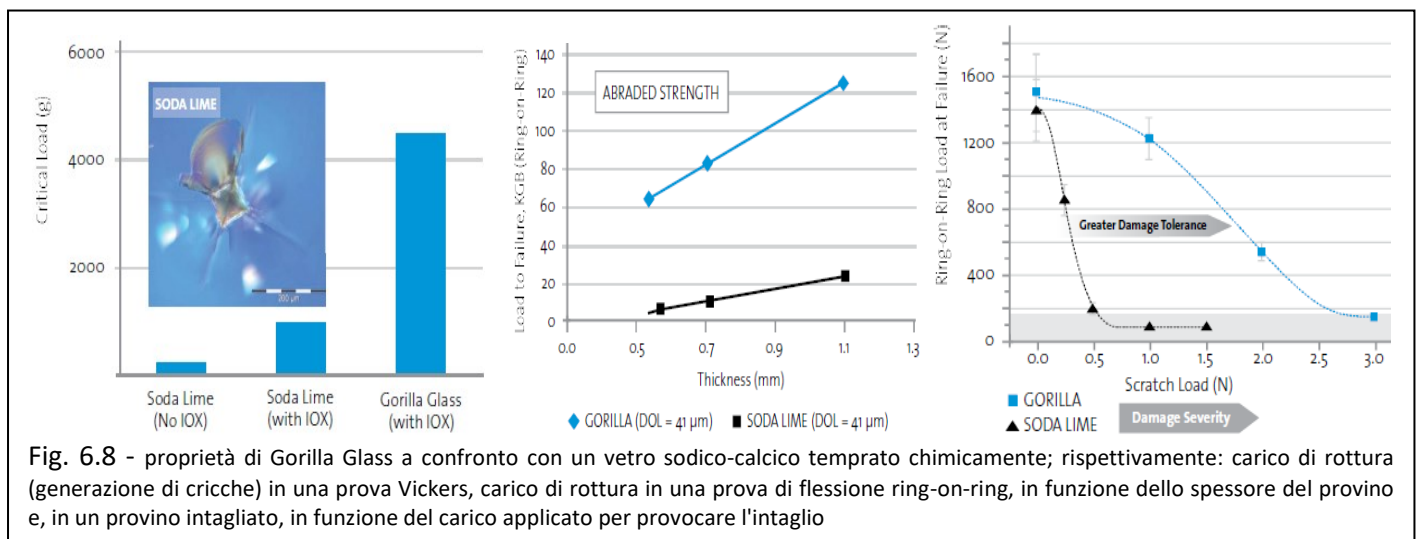
Tutti i vetri citati sono alcalino allumino-silicati rinforzati mediante tempra chimica e vengono largamente impiegati in dispositivi elettronici portatili come cellulari, media-player, computer portatili, navigatori satellitari, terminali di informazione, in alcuni televisori e monitor e altre applicazioni che richiedono proprietà superiori di resistenza meccanica ad urti e graffi.

Per mantenere il primato sul mercato le aziende devono ricorrere ad una continua innovazione del prodotto, migliorando costantemente i criteri di resistenza. La Corning investe costantemente nel settore di ricerca e sviluppo: dopo l'introduzione di Gorilla Glass, ha lanciato Gorilla Glass 2 nel 2012, che grazie ad una composizione e ad un trattamento migliorati permette di ottenere un vetro più sottile del 20%, mantenendo le stesse proprietà di resistenza del Gorilla Glass; uno schermo più sottile significa una maggiore sensibilità al tocco per i dispositivi con touch screen.

Nel 2013 è stato presentato il nuovo prodotto Gorilla Glass 3, con proprietà sempre migliori: agendo sulla composizione si riesce ad ottenere un vetro ad alta resistenza anche prima del trattamento di tempra chimica; a questa proprietà è dovuta la denominazione Native Damage Resistance: è possibile ridurre le imperfezioni, l'aspetto dei graffi e migliorare in generale la compattezza del vetro. Grazie al NDR, il Gorilla Glass 3 sarà tre volte più resistente a qualsiasi tipo di graffio, riducendone la dimensione del 40% e aumentando la robustezza del 50% rispetto alla generazione precedente. Inoltre un display che utilizzerà questa tecnologia sarà in grado di essere il 20% più sottile rispetto alla versione base di Gorilla Glass, senza perdere resistenza.

In Fig. 6.8, Fig. 6.9, Fig. 6.10 sono illustrate le proprietà di resistenza per una prova di durezza e per una prova di flessione ring-on-ring, in funzione dello spessore e del carico su un difetto.

Mettendo a confronto le proprietà di Gorilla Glass 1, 2 e 3, si possono notare i miglioramenti delle proprietà di Gorilla Glass, passando di generazione in generazione.



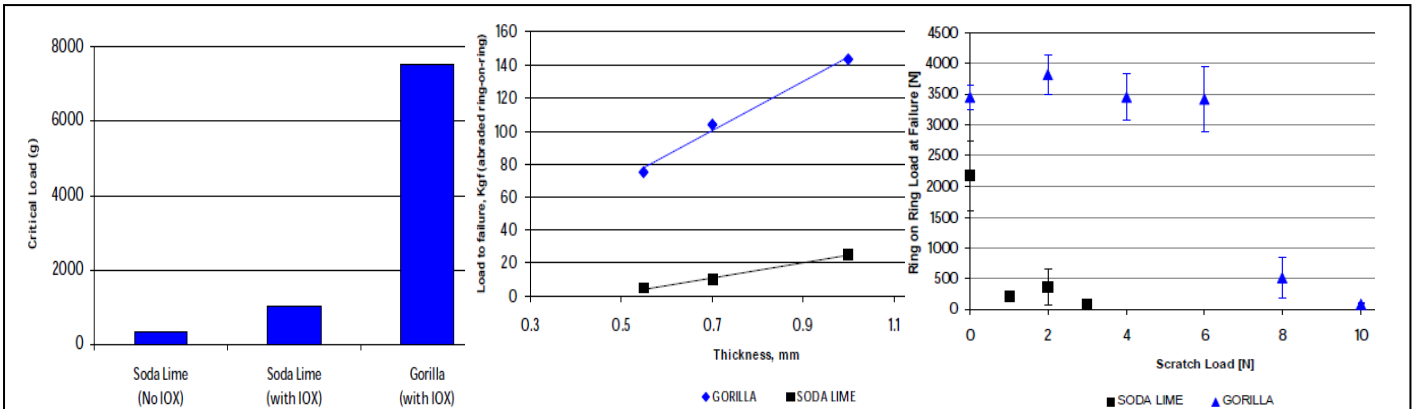


Fig. 6.8 - proprietà di Gorilla Glass 2 a confronto con un vetro sodico-calcico temprato chimicamente; rispettivamente: carico di rottura (generazione di cricche) in una prova Vickers, carico di rottura in una prova di flessione ring-on-ring, in funzione dello spessore del provino e, in un provino intagliato, in funzione del carico applicato per provocare l'intaglio

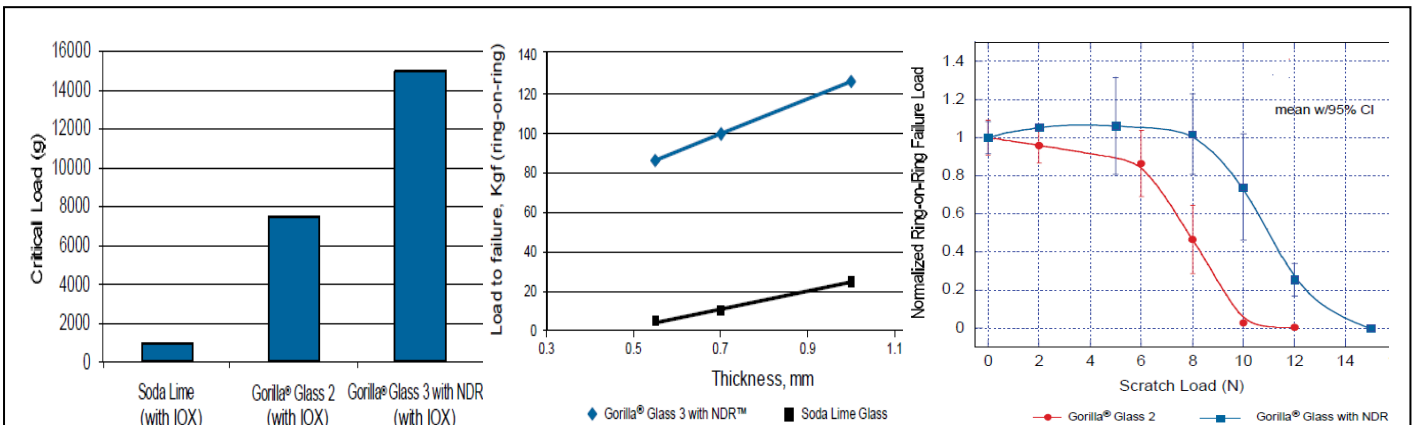


Fig. 6.10 - proprietà di Gorilla Glass 3 a confronto con un vetro sodico-calcico temprato chimicamente e con Gorilla Glass 2; rispettivamente: carico di rottura (generazione di cricche) in una prova Vickers, carico di rottura in una prova di flessione ring-on-ring, in funzione dello spessore del provino e, in un provino intagliato, in funzione del carico applicato per provocare l'intaglio

In Fig. 6.11 si può osservare la resistenza di Gorilla Glass 2 e 3 a confronto con un vetro soda-lime, in una prova di graffio (scratch test) di Knoop: Gorilla Glass, grazie ad uno scambio ionico più efficace, ad una tensione di compressione maggiore e ad uno strato in compressione più profondo, riesce a resistere meglio a graffi e intagli, a carichi molto maggiori del vetro comune.

In Fig. 6.12 e Fig 6.13 si può osservare un confronto fra le proprietà di un vetro Corning Gorilla Glass 3 e un vetro Xensation della ditta concorrente, Schott. Mentre la durezza è superiore per il vetro Xensation, il profilo di tensione, seppur simile, è migliore per Gorilla Glass: questi risultati dipendono dalla composizione originaria del vetro e dai parametri di trattamento chimico.

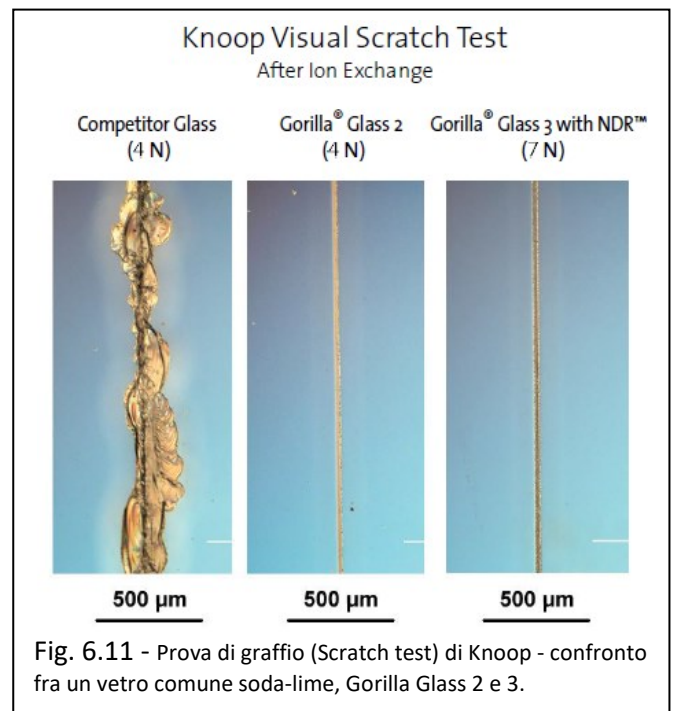


Fig. 6.11 - Prova di graffio (Scratch test) di Knoop - confronto fra un vetro comune soda-lime, Gorilla Glass 2 e 3.

Vickers Hardness HV <small>0.2/20</small>	
Non-strengthened	617
Strengthened	681
Compressive Stress	capable > 900 MPa
Depth of Layer	capable > 50 $\mu\text{m}$

Fig. 6.12 - Durezza di Vickers e stato di compressione in un vetro Schott Xensation

Vickers Hardness (200 g load)	
Un-strengthened	534 kgf/mm <sup>2</sup>
Strengthened	649 kgf/mm <sup>2</sup>
Compressive stress	$\geq 950 \text{ MPa @ } 40 \mu\text{m DOL}$
Depth of Layer	$\geq 50 \mu\text{m}$

Fig. 6.13 - Durezza di Vickers e stato di compressione in un vetro Gorilla Glass

Se si confrontano i profili di tensioni di Gorilla Glass 1, 2 e 3 (Fig. 6.14) si può osservare che nel passaggio dalla prima alla seconda generazione si è ottenuto un deciso incremento sia nella tensione di compressione raggiungibile, sia nella profondità di tempra chimica, ottenendo un notevole incremento nelle proprietà meccaniche. Nel passaggio dalla seconda alla terza generazione, invece, il miglioramento è stato ottenuto agendo sulla forma del profilo delle tensioni, ottenendo un vetro ESP. In questo modo la Corning è riuscita ad ottenere le proprietà sopra descritte, creando un vetro dalle proprietà di resistenza fuori dal comune, particolarmente adatto ad applicazioni su dispositivi con touch screen.

<b>Gorilla Glass</b>	
Compressive stress	Capable $\geq 800 \text{ MPa}$
Depth of Layer	Capable $\geq 40 \mu\text{m}$
<b>Gorilla Glass 2</b>	
Compressive Stress Capability	$\geq 1000 \text{ MPa @ } 40 \mu\text{m DOL}$ $\geq 950 \text{ MPa @ } 50 \mu\text{m DOL}$
Depth of Layer Capability	$\geq 50 \mu\text{m}$
<b>Gorilla Glass 3</b>	
Compressive stress	$\geq 950 \text{ MPa @ } 40 \mu\text{m DOL}$
Depth of Layer	$\geq 50 \mu\text{m}$

Fig. 6.14 - Profili di tensione di Gorilla Glass 1, 2 e 3 a confronto

## 6.6 - Il vetro flessibile e sviluppi futuri



Recentemente la Corning ha sviluppato Willow Glass, un vetro borosilicato privo di alcali, tanto sottile (fino a spessori di 0.05-0.1 mm), flessibile e resistente da poter essere piegato e arrotolato, senza giungere a rottura.

Questo vetro rende possibile applicazioni su dispositivi sottili, leggeri e con costi ridotti, inclusi gli attuali schermi sottili e le superfici "smart" del futuro.

Inoltre Willow Glass può sopportare temperature di processo fino a 500°C, proprietà che lo rende un vetro ideale per l'impiego nei moderni televisori a tecnologie LCD, OLED, AMLCD e AMOLED: con Willow Glass si possono realizzare schermi ultra-sottili e ad elevate prestazioni, impossibili da raggiungere con altri vetri o materiali polimerici.

La produzione avviene con un processo definito roll-to-roll: dopo la produzione di una lastra, con un processo di tiratura o float, il foglio di vetro viene scaldato fino a 500°C e fatto passare attraverso una serie di rulli, che lo stirano gradualmente, riducendone lo spessore di rullo in rullo (Fig.6.15). E' un processo continuo, molto simile a quello di

fabbricazione dei giornali, e come tale permette la produzione di grandi quantità di vetro a costi di processo ridotti.

E' stato così possibile raggiungere uno spessore di 100 micron (0,1 mm), l'equivalente di un foglio di carta, senza perdita di qualità ottiche e termiche.

Inoltre la Corning prevede che in futuro sarà possibile stampare circuiti elettronici direttamente sul vetro, durante il processo roll-to-roll, ad esempio inserendo un TFT durante la lavorazione di Willow Glass.

Saranno presto disponibili televisori, monitor e dispositivi portatili che utilizzano Willow Glass come sub-strati.

Inoltre, grazie alla durabilità e alla flessibilità, sarà possibile creare display incurvati per una visuale immersiva, oppure per un montaggio su superfici non planari.



Fig.6.15 - Sistema roll-to-roll per la produzione di vetro flessibile

Tuttavia Willow Glass non è un vetro a cui si può applicare con efficacia una tempra chimica, perciò nonostante l'elevata resistenza raggiunta regolando la composizione, non si ottengono proprietà di resistenza meccanica paragonabili ad un vetro temprato chimicamente. Questo fattore fa di Willow Glass un vetro indicato per sub-strati, ma non per vetri cover, di protezione o vetri esterni dei touch-screen, per i quali la Corning continua ad utilizzare Gorilla Glass.



Fig. 6.16 - Prototipo di cellulare trasparente della Polytron

La creazione di dispositivi completamente trasparenti è un altro degli obiettivi della Corning. In realtà per quanto riguarda lo schermo la creazione di un dispositivo trasparente è già possibile, mentre altre parti, come microfono, auricolare e soprattutto le batterie non sono ancora disponibili in una versione trasparente.

Gli studi per sviluppi futuri si incentrano oggi sulla ricerca di un vetro sottile e resistente, su cui si possa effettuare la tempra chimica, per ottenere i vantaggi di Willow Glass con la resistenza di Gorilla Glass. Solo quando si otterrà un simile risultato sarà possibile la creazione di dispositivi elettronici ultra-sottili, flessibili, ultra-leggeri.



## CONCLUSIONI

I vetri rinforzati trovano oggi largo impiego nel settore dei dispositivi elettronici grazie alle proprietà intrinseche del vetro di durabilità, lavorabilità e resistenza. Il trend del mercato attuale richiede dispositivi sempre più sottili e leggeri, combinando queste caratteristiche ad una resistenza sempre maggiore ad abrasione, a graffi e agli urti. I vetri rinforzati per tempra chimica sono particolarmente indicati nelle applicazioni dei dispositivi portatili che utilizzano la tecnologia touch screen, in quanto rispondono alle esigenze del mercato: grazie ai continui sviluppi, sia sulla base della composizione chimica, sia sull'ottimizzazione del processo di scambio ionico, si riescono ad ottenere vetri sempre più performanti.

Nel campo dei dispositivi elettronici il vetro mantiene il primato sui materiali polimerici, per cui non si riesce a raggiungere una durabilità paragonabile al vetro, né le temperature di processo richieste dai moderni circuiti ad alte prestazioni, generalmente prodotti in silicone. Inoltre, grazie agli sviluppi dei metodi di produzione e dei trattamenti del vetro, è possibile ottenere fogli sottili di vetro e allo stesso tempo aumentare la produttività, abbattendo i costi di processo. In questo modo il vetro diviene disponibile a costi paragonabili ai materiali polimerici, se non inferiori.

La tempra chimica è il trattamento di rinforzo del vetro più indicato per l'applicazione su schermi di dispositivi elettronici, per una serie di vantaggi: non si ottengono distorsioni ottiche durante il rinforzo, caratteristica che limitava la tempra termica, si possono rinforzare vetri molto sottili, mentre la tempra termica può essere applicata per lastre di spessore minimo di 2-3 mm, si ottiene un rinforzo molto maggiore rispetto ad altri metodi di rinforzo e in più si può controllare il profilo di tensioni regolando i parametri della diffusione, regolando tempo e temperatura dello scambio ionico (o degli scambi ionici multipli). Infine, grazie a particolari processi o rivestimenti si può conferire al vetro una serie di caratteristiche vantaggiose per la qualità del dispositivo elettronico: un'eccellente trasparenza ottica, ulteriori protezioni anti-graffio, anti-riflesso, anti-batteriche, idrofobiche e oleofobiche e quindi anti-impronte e facilità di pulizia, scudi elettromagnetici, caratteristiche auto-pulenti e molte altre qualità.

Grazie alla sperimentazione si può comprendere la risposta di un vetro ai trattamenti di scambio ionico, al variare dei parametri di processo, e all'alterazione della composizione; implementando i risultati empirici in modelli di calcolo che rappresentano il comportamento di un vetro, si possono regolare i parametri di fabbricazione e trattamento dei vetri, con l'obiettivo di ottenere le migliori prestazioni possibili in relazione al campo di impiego previsto. Adoperando i modelli così ottenuti, per mezzo di software di calcolo numerico si possono evitare una grossa parte dei tempi e dei costi richiesti dalla sperimentazione, ottenendo un materiale con prestazioni migliorate in tempi minori, rispondendo prontamente alla domanda del mercato.

La comprensione della meccanica della frattura, grazie ai moderni metodi di analisi, ha permesso lo sviluppo dei vetri ESP: studiando i profili di tensione ottenuti in seguito a trattamenti di tempra chimica a scambio ionico multiplo, si possono creare vetri con proprietà di resistenza ad hoc, che rispondano a specifiche condizioni di utilizzo dei dispositivi in cui il vetro ESP è incorporato. Inoltre, grazie ai trattamenti effettuati, i vetri ESP acquistano proprietà di sicurezza inusuali per un materiale tipicamente fragile, come il crack arrest e il comportamento a cedimento di tipo "fail safe", in cui si creano delle cricche visibili prima della rottura del vetro. Grazie al trattamento di scambio ionico multiplo, in aggiunta al calcolo e al controllo della tensione centrale integrata, si soddisfano i requisiti di sicurezza e affidabilità richiesti da un dispositivo portatile, così in caso di cedimento l'utente non corre rischi.

Gli sviluppi futuri dei vetri rinforzati per tempra chimica prevedono il continuo studio dell'ottimizzazione della composizione del vetro, dei metodi di produzione e del processo di scambio ionico, con l'obiettivo di ottenere lastre di vetro sempre più sottili e leggere, mantenendo o addirittura aumentando le proprietà di resistenza a graffi, urti, cadute e perfezionando il controllo della propagazione delle cricche. Attraverso un

continuo studio della composizione e del processo si riuscirà a sfruttare appieno la vasta gamma di possibilità che offre il vetro, aprendo la strada a materiali innovativi e sempre più performanti.

## **BIBLIOGRAFIA**

### **BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA - CAPITOLO 1**

- E. Bernardo, dispense del corso "Scienza e tecnologia dei materiali"
- [www.vitrum.it](http://www.vitrum.it)
- [www.glassway.org](http://www.glassway.org)
- [www.spevetro.it](http://www.spevetro.it)
- [www.vetromeccanicheitaliane.it](http://www.vetromeccanicheitaliane.it)

### **BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA - CAPITOLO 2**

- E. Bernardo, dispense del corso "Scienza e tecnologia dei materiali"
- [spazioinwind.libero.it/giovann\\_baldi](http://spazioinwind.libero.it/giovann_baldi)
- [www.spevetro.it](http://www.spevetro.it)
- [www.sglavo.it](http://www.sglavo.it)

### **BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA - CAPITOLO 3**

- E. Bernardo, dispense del corso "Scienza e tecnologia dei materiali"
- [www.schott.com](http://www.schott.com)
- [www.glassway.org](http://www.glassway.org)
- [www.vitrum.it](http://www.vitrum.it)
- [www.vetromeccaniche.it](http://www.vetromeccaniche.it)

### **BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA - CAPITOLO 4**

- E. Bernardo, dispense del corso "Scienza e tecnologia dei materiali"
- [www.sglavo.it](http://www.sglavo.it)
- [www.glassway.org](http://www.glassway.org)
- [www.lemaparma.it](http://www.lemaparma.it)
- [spazioinwind.libero.it/giovann\\_baldi](http://spazioinwind.libero.it/giovann_baldi)
- [www.sav2000.it](http://www.sav2000.it)
- [www.letsglass.it](http://www.letsglass.it)

### **BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA - CAPITOLO 5**

- "Heat treatment for strengthening glasses" - Brevetto WO 2012/082528 A2
- "Glass with compressive surface for consumer applications" - Brevetto WO 2010/005578 A1
- "Laminated and ion exchanged strengthened glass laminates and their manufacturing method" - Brevetto WO 2013/016157 A1
- "Ion exchangeable alkali aluminosilicate glass articles" - Brevetto WO 2012/166421 A2

- "Ion exchangeable glass with deep compressive layer and high damage threshold" - Brevetto WO 2012/074949 A1
- Articolo scientifico: "Nuove prospettive dello scambio ionico e doppia tempra: il vetro ESP" - Vincenzo M. Sglavo - Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro
- Articolo scientifico: "New Glass Technologies for Enhanced Architectural Surety®: Engineered Stress Profiles (ESP) in Soda-Lime-Silica Glass" - S. Jill Glass, Matthew Abramsa, Rudolph V. Matalucci
- Articolo scientifico: "Analisi frattografica in situ di vetri ESP (Engineered Stress Profile)" - V. Sglavo, A. Pezzi
- [www.sglavo.it](http://www.sglavo.it)
- [www.sandia.gov](http://www.sandia.gov)

## BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA - CAPITOLO 6

- Articolo scientifico: "Specialty glass: a new design element in consumer electronics" - D.Walton, J. Amin, N. Shashidhar
- "Active electronics on strengthened glass with alkali barriers" - Brevetto WO 2012/154536 A1
- "Rigid antiglare low reflection glass for touch screen application " - Brevetto US 07889284
- "A glass product for use in ultra-thin glass display applications" - Brevetto WO 2005/010596
- [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)
- [www.kth.se](http://www.kth.se)
- [www.corning.com](http://www.corning.com)
- [www.schott.com](http://www.schott.com)