



**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 2091A -**

**ANNO: 2017**

# **A P P U N T I**

**STUDENTE: Aimar Mauro**

**MATERIA: Tecnologia dei Materiali da costruire parte 1 - Prof. Casalegno**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

## VETRI

1 Il termine "glass" deriva dal termine "glazon", che indica qualcosa che è trasparente.  
Inoltre, il termine "vetro" si lega a una parola greca che significa "amorfo", cioè qualcosa privo di ordine cristallino a lungo raggio.

### 2 PREMESSA STORICA:

La prima testimonianza del vetro è stata data da Plinio il Vecchio ("Naturalis Historia"), secondo cui il vetro nacque scaldando sabbia silicea con carbonato di sodio ad alte temperature.

Già allora si notò che il vetro era un materiale inerte e inattaccabile (eccetto a qualche acido) ed era ideale per la conservazione di alimenti.

Nelle costruzioni, in passato il vetro era poco usato. Infatti, gli edifici erano concepiti come scatole per contenere e si limitavano le aperture, che danneggiavano l'opera e riducevano l'estetica, oltre a ridurre la sicurezza da intrusioni. Inoltre, non si sapeva costruire vetri di grandi dimensioni.

Il vetro cominciò a comparire nelle vetrature gotiche, ma il primo grande passo si ebbe nella galleria degli specchi a Versailles dove si cominciò a usare il vetro come materiale strutturale (cioè deve resistere a carichi imposti - neve, vento, etc.).

In seguito, con l'avvento della produzione industriale, si iniziò a costruire lastre di grosse dimensioni e ci fu una maggiore applicazione in campo edilizio.  
Infatti, in edilizia il vetro offre dei vantaggi

→ LEGGEREZZA

→ TRASPARENZA

### 3 Vetri: esistono più definizioni

→ i vetri sono solidi dotati di ordine a corto raggio ma non a lungo raggio.

In questo senso, sono solidi non cristallini, ossia non si può considerare un'unità strutturale piccola e ripeterla all'infinito per ottenere la struttura.

D'altra parte, la struttura è regolare a raggio dell'ordine delle distanze interatomiche.

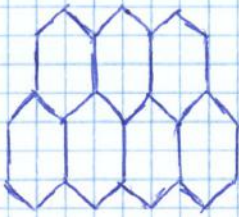
→ i vetri sono materiali che manifestano il fenomeno della **transizione vetrosa**, cioè non manifestano una temperatura di fusione ma solo un **RAFFINAMENTO** da solido a liquido con una variazione della viscosità.

Ciò è importante perché nei diversi gradi di viscosità si può formare il materiale (viceversa nei metalli, la formazione avviene a colata se liquidi o a forgiatura se solidi).

→ **DEFINIZIONE ASTM** (società americana per definire degli standard)

il vetro è un prodotto inorganico di fusione che è raffreddato in condizioni di rigidità senza provocare cristallizzazioni (RAFFREDDAMENTO VELOCE), in modo da non avere una vera e propria struttura cristallina. In realtà, questa è una definizione data da tecnologi che vale fino a un certo punto, ma esistono materiali organici e metalli che sono vetri.

Inoltre, esistono altre vie per ottenere i vetri.



Ciò si lega al fatto che l'ossigeno può legarsi in modo diverso a seconda che si leghi con uno o più tetraedri.

→ CRISTALLITE:

Si ha una regolarità strutturale, dove si susseguono degli esagoni con alternanza di atomi di silicio e ossigeno, ottenendo un grande impacchettamento ed elevata densità.

→ isotropia:

essa è la caratteristica per la quale, misurando in qualunque direzione una proprietà, essa non cambia.

Ciò non vale in senso stretto x i materiali metallici poiché ci sono dei grani cristallini che fanno sì che la media delle orientazioni dia una risposta ~~era~~ isotropa.

In questo caso, non essendoci un'orientazione preferenziale dei grani, il vetro manifesta le stesse caratteristiche nelle diverse direzioni.

→ struttura metastabile:

La struttura del vetro non è stabile ma tende verso una struttura energeticamente stabile, a bassa energia.

In fatti, la struttura del vetro ha elevata entropia e tende verso strutture più ordinate e cristalline, subendo la DEVETRIFICAZIONE (perde le proprietà del vetro).

→ transizione vetrosa:

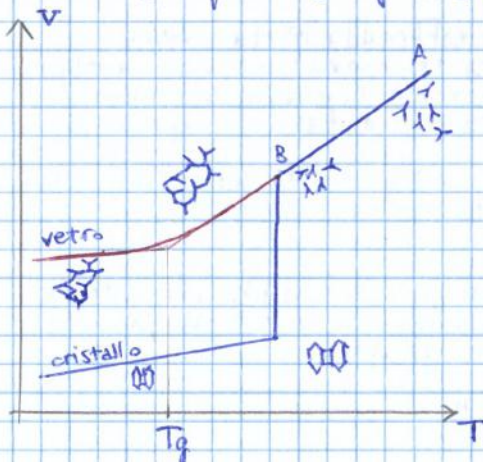
non esiste un passaggio di fase da solido a liquido con un punto di fusione ma si ha un RAPPOLLIMENTO.

In esso, i legami all'interno della struttura non si rompono alla stessa istante ma in un certo intervallo di tempo e temperatura, x cui il materiale rammollisce progressivamente.

Inanzitutto, i vetri si possono definire anche come **liquidi vetrogeni**, cioè dei liquidi che, in opportune condizioni, possono formare vetri.

Questi sono i liquidi aventi viscosità molto elevata in prossimità del punto di fusione.

Ora, si confronta il comportamento di un materiale cristallino con quello di un liquido vetrogeno a partire da temperature elevate (punto A).



MATERIALE CRISTALLINO

Raffreddando, la struttura tende a impacchettarsi di più e il volume diminuisce.

Nel punto B avviene un salto e, una volta solidificato, continua a diminuire il volume, anche se con una pendenza inferiore (il volume non varia in modo significativo).

Il salto corrisponde alla temperatura di fusione, in cui avviene un passaggio istantaneo da un volume all'altro.

## 5 Teoria cinetica sulla formazione dei vetri

Lo stato amorfo presenta 2 proprietà

→ NON STABILITÀ: se è riscaldato a temperature adeguate x tempi adeguati, esso tende a cristallizzare

→ anche un liquido vetrogeno, se raffreddato in modo lento, diventa cristallino

⇒ x ottenere un solido amorfo occorre porre attenzione al tempo e bisogna raffreddare il fuso a velocità elevate.

In generale, i materiali portati sotto il punto di fusione tendono a raffreddare e a solidificare. Ciò significa che si forma un reticolo cristallino.



In particolare, ci sono diverse zone nel liquido in cui si sviluppano dei NUCLEI DI CRISTALLIZZAZIONE, ossia dei piccoli punti da cui il solido enuclea e accresce.

Crescendo, questi si toccano tra di loro e formano una struttura policristallina.

Nei punti di contatto, nascono i cosiddetti BORDI DI GRANO, che sono zone di confine tra un grano cristallino e l'altro.

Si possono avere 2 situazioni

→ pochi nuclei ⇒ grani grossi

→ tanti nuclei ⇒ piccoli cristalli

Ciò si lega alle 2 velocità che competono nel processo

→ VELOCITÀ DI ENUCLEAZIONE

→ VELOCITÀ DI ACCRESCIMENTO

se ci sono pochi nuclei, questi formano grandi cristalli;

se ci sono tanti nuclei che crescono a velocità simile, si ottengono tanti cristalli con le stesse dimensioni.

Il contatto tra i cristalli è irregolare e in esso si collocano le dislocazioni, cioè zone difettive a elevata energia in cui si raccolgono le impurità

↳ ordine a lungo raggio ma non a lunghissima

Nel caso specifico dei VETRI, x ottenerli occorre che

$\sqrt{\text{raffreddamento}} > \sqrt{\text{cristallizzazione}}$

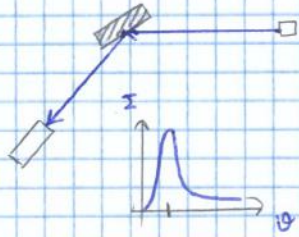
ossia, tra i 2 processi cinetici in competizione, bisogna far vincere il raffreddamento.

In particolare, i liquidi vetrogeni sono liquidi che possono dar luogo a un vetro in condizioni normali di raffreddamento e hanno elevata viscosità in prossimità della temperatura di fusione, tale da impedire la riorganizzazione degli atomi.

Ad es. x la silice la viscosità è 9 ordini di grandezza più grande di quella dell'acqua.

## Struttura dei vetri

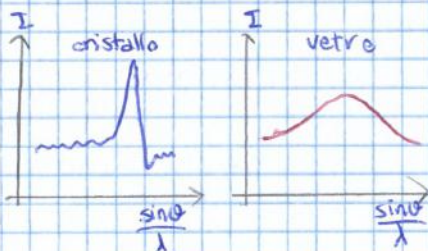
1. La struttura dei vetri è stata determinata mediante un'analisi di raggi X, detta **tecnica di diffrazione**.



Essa è una prova non distruttiva che non richiede grandi campioni.

Una sorgente emette raggi X con lunghezza d'onda  $\lambda$  che colpisce il campione. La sua risposta, raccolta da un rilevatore, consiste in un diffrattogramma, che rappresenta una sorta di DNA del campione.

Lo spettro è poi confrontato con altri spettri raccolti in un database, in modo da capire come si è il campione.



Se il materiale è cristallino, a seconda dell'angolo di diffrazione, si ottiene un picco di intensità.

Nel caso di un vetro, si vede invece un alone con un andamento più blando e ciò è dovuto al fatto che non esista una struttura ordinata a lungo raggio che dia luogo al picco.

Si può anche notare che più è grande il cristallo, più i picchi sono stretti. In particolare, con un monocristallo si ha un delta di Dirac, cioè non una curva ma una linea verticale. ~~Se i cristalli~~

Se i cristalli sono piccoli, la curva è più ampia.

Pertanto, in un vetro si può immaginare che ci siano tanti microcristalli e che la struttura vetrosa presenti un alone amorfo che corrisponde alla risposta ai raggi X data dai microcristalli e dunque da un sistema ordinato a corto raggio ma non a lungo.

⇒ la banda di diffrazione di un vetro corrisponde alla diffrazione di CRISTALLI DI DIMENSIONI MOLTO PICCOLE.

## 2. Teorie strutturali per i vetri

Esistono più teorie

→ **teoria di Zachariasen:**

essa si basa su osservazioni empiriche e sul fatto che il comportamento meccanico dei vetri non è così diverso da quello del solido cristallino corrispondente, che ha portato a immaginare l'esistenza di qualche relazione.

Egli elaborò 4 regole che, se rispettate da un ossido, si poteva dire che quell'ossido dà luogo a un vetro

⇒ **GLI OSSIDI CHE RISPETTANO LE 4 REGOLE SONO OSSIDI FORMATORI DI VETRO**

Se si schematizzano i tetraedri come triangoli che ai vertici presentano un atomo di ossigeno (ossigeno pontante - lega i tetraedri), le regole sono le seguenti

Ⓘ **L'ossigeno può essere legato al più a 2 cationi**  
(al massimo si lega con 2 atomi di silicio)



→ teoria di Porai - Koshits:

è la teoria più accreditata.



Zachariasen prevedeva che i tetraedri seguissero una disposizione disordinata con zone impacchettate e non.

Questa teoria invece prevede che, nella microstruttura, il vetro sia formato da tante isole ben ordinate collegate da zone irregolari a elevato disordine.



Queste isole sono domini paracristallini detti **cristalliti** e hanno dimensioni molto piccole (10 ÷ 100 Å).

In particolare, i cristalli formano una sorta di mosaico con zone ordinate. Ciò ha senso perché

→ se il vetro dà luogo a devettrificazione (perde le proprietà di vetro e tende a cristallizzare), ciò non avviene in modo uniforme nel volume ma i cristalli si formano in luoghi ben definiti;

→ se si riscalda il vetro in modo prolungato, man mano si accentuano i picchi di diffrazione perché si cristallizza.

3 Esistono 3 classi di ossidi che costituiscono i vetri

→ **Formatori di reticolo (VETRIFICANTI):**

sono sostanze che rispettano le regole di Zachariasen e costituiscono un reticolo amorfo.

Es Silice  $SiO_2$

Anidride borica  $B_2O_3$

Germania  $GeO_2$

Tellurid

$TeO_2$

Anidride fosforica  $P_2O_5$

In genere, i formatori hanno formulazione chimica come

$A_2O_3$

oppure

$AO_2$

Se la parte metallica ha valenza 1 e c'è solo 1 atomo di ossigeno, del tipo

$AO$

(es. Magnesite  $MgO$ )

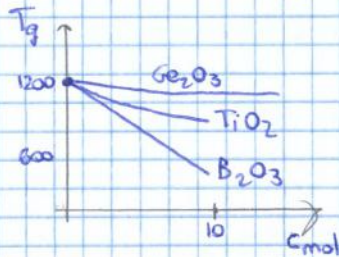
il composto non è un formatore di reticolo e non può dar luogo alla struttura tipica del vetro.

Zachariasen osserva che il contenuto di energia del formatore è molto simile a quello che dà luogo al reticolo cristallino.

→ intermedi:

non sono né formatori né modificatori e un esempio è l'allumina  $Al_2O_3$  che, di x se, non forma un vetro ma in piccole quantità si può inserire all'interno del reticolo e disturbarlo come ossido intermedio. Un altro esempio è la titanina  $TiO_2$ .

EFFETTI → TEMPERATURA DI RANFOLLIMENTO



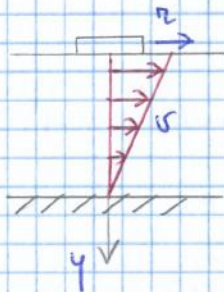
Nel caso della silice pura, la temperatura di transizione  $T_g$  è molto elevata (1180°C). Aggiungendo un altro ossido come l'anidride borica  $B_2O_3$  in piccole quantità (5% molare), la temperatura necessaria scende a 800°C

⇒ aggiungendo altri ossidi, si riduce la temperatura  $T_g$

→ viscosità

Nei materiali amorfi è elevata e ciò è dovuto al fatto che l'angolo di legame tra i tetraedri nei vetri silicei è sempre diverso. Per questo motivo, la temperatura di ~~ramm~~ fusione non è fissa poiché la viscosità dipende dall'angolo di legame.

PREMESSA: viscosità



Essa è la resistenza allo scorrimento laminare, cioè lo scorrimento imposto parallelamente alla superficie.

A livello microstrutturale, essa è l'attrito interno tra le varie unità strutturali  $SiO_4^{2-}$ , che oppongono resistenza allo scorrimento delle une sulle altre.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Essa è il rapporto tra tensione e variazione della velocità in funzione della direzione a cui si applica lo sforzo di taglio.

Essa si misura in Poise, dove

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ Poise}$$

La viscosità segue una legge di tipo Arrhenius

$$\eta = \eta_0 e^{Q/RT}$$

$Q$  = energia di attivazione (energia necessaria a far scorrere una catena tetraedrica sull'altra)

$R$  = costante dei gas

$\eta_0$  = costante legata alla chimica dei materiali

In base a ciò, la viscosità varia molto in base al materiale considerato ed è molto alta negli ossidi formatori.



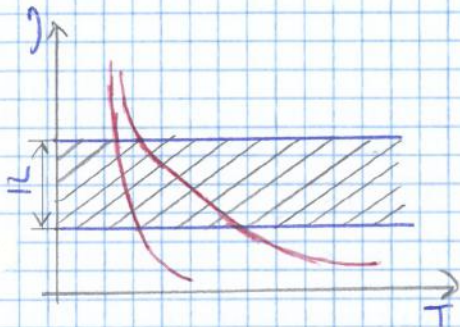
A ogni punto corrisponde una temperatura e l'intervallo di lavorazione  $IL$  è compreso tra temperatura di rammolimento e temperatura di lavorazione.

$$T_R < T < T_L$$

A seconda della composizione del vetro, si ottengono diverse curve

→ VETRO CALCE-SODICO: grande intervallo di lavorabilità

→ VETRO SILICEO: la curva rimane in alto ed è difficile da lavorare



In particolare, a livello dell'intervallo di lavorabilità, si parla di

→ vetri lunghi:

hanno un intervallo ampio e si ha grande tempo a disposizione x lavorare (si lavora in un range termico più ampio). Infatti, si possono lavorare manualmente

→ vetri corti:

si lavorano meccanicamente

⇒ diverso range di temperatura in cui lavorare

Si nota che → materiali a bassa temperatura di rammolimento, assumono comportamento elastico viscoso

→ se  $T_g$  è alta, si comportano come solidi visco-elastici

Es Silice pura

$$T_g = 1500^\circ\text{C}$$

Vetro soda-lime

$$T_g = 500^\circ\text{C}$$

Polimeri

$$T_g < 25^\circ\text{C}$$

3 A livello di proprietà meccaniche, si ha

MODULO DI YOUNG

$$E = 70 \text{ GPa}$$

RESISTENZA MEDIA  
A TRAZIONE

$$R_t = 90 \text{ MPa}$$

→ sale a 1 GPa nelle  
fibre di vetro

### 4 Vetro di silice

Esso si ottiene x fusione di sabbie silicee ad elevato contenuto di quarzo sopra i 2000°C.

PROPRIETÀ → si possono usare ad alte temperature caratteristiche (1000°C)

→ piccolissima dilatazione

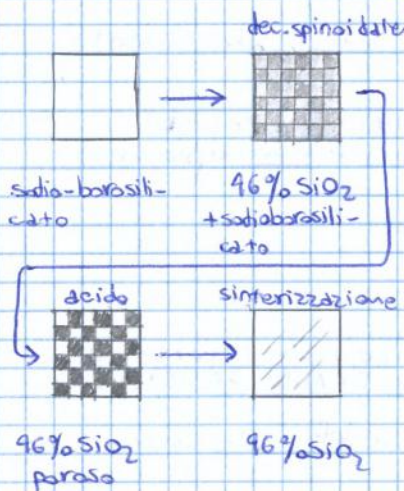
→ trasparenza a radiazioni UV e IR

→ elevati costi (infatti si usano solo x strumenti specifici)

Un caso particolare è il **vetro vycor**:

è un surrogato di vetro siliceo poiché si ottiene un vetro al 96% di silice con anidride boricata e allumina. All'inizio, si parte da una miscela con poca silice

$$60\% \text{ silice} + 30\% \text{ anidride boricata}$$



La miscela presenta poi una DECOMPOSIZIONE SPINOIDALE, ossia si deventrifica creando zone in cristalli di borosilicato.

Il prodotto finito è poi soggetto a un attacco acido a caldo con acido cloridrico. Questo è selettivo poiché attacca solo la parte con anidride boricata e rimane solo lo scheletro siliceo.

Lo scheletro è poi trattato mediante sinterizzazione x ridurre la porosità e aumentare la resistenza meccanica.

Si ottiene così un vetro ad alto contenuto siliceo, pur partendo da un vetro "povero".

VANTAGGI → costo sempre alto ma ridotto

→ maggiore resistenza a shock termici

Inoltre, a causa della loro composizione, i vetri pirex si dicono VETRI NEUTRI poiché hanno grande resistenza ad attacchi chimici da acidi e basi. Per questo, essi sono anche usati come vetri da laboratorio.

### 8 Vetri alluminio boro-silicati:

presentano un'aggiunta piccola di allumina al 6% e anidride borica al 9%.

Si ottiene così un materiale ceramico a elevata resistenza chimica.

Esistono anche i vetri alluminio-silicati, aventi 20% di allumina. Essi si usano ad elevate temperature e hanno grande stabilità e resistenza agli attacchi chimici.

### 9 Produzione di materiali vetrosi

MATERIE PRIME → VETRIFICANTE = sabbia silicea (avente 90-99% di silice (in resto è ossido di ferro che costituisce un'impurezza non voluta))

→ FONDENTE = ossido di sodio che è inserito nella miscela sotto forma di carbonato di sodio. Esso riduce la temperatura del processo <sup>sodio</sup>

→ STABILIZZANTI = marmo (di calcare) e dolomite (di carbonato di magnesio), che liberano ossidi modificatori di reticolo

→ AFFINANTI = solfati e ossido di arsenico, che consentono la rimozione delle bolle contenute nel vetro

→ rottame vetroso (50%)

### FASI PRODUTTIVE

→ macinazione delle materie prime:

Si preparano le materie prime sotto forma di polveri e le si macinano, setacciandoli fino a farli passare in vagli aventi le dimensioni volute. Si ottiene così la granulometria adeguata (pochi  $\mu\text{m}$ )

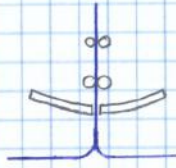
→ dosaggio dei materiali in modo opportuno e miscelazione in container x garantire la massima omogeneità delle componenti

→ fusione in opportuni forni fusori a circa  $1500^\circ\text{C}$  x avere una viscosità ridotta e avere una massa fluida

→ affinazione:

è un'operazione eseguita a  $1200^\circ\text{C}$  in cui avviene ELIMINAZIONE DI GAS E IMPURITÀ all'interno della massa vetrosa mediante rimozione fisica delle bolle contenute nel materiale.

In particolare, si fa sì che le bolle siano portate in superficie, mediante l'introduzione di ossidi come l'anidride arseniosa  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Questa, inserita nella massa fusa, genera dei composti che si volatilizzano e raccolgono altre componenti che poi sono eliminate nell'atmosfera.

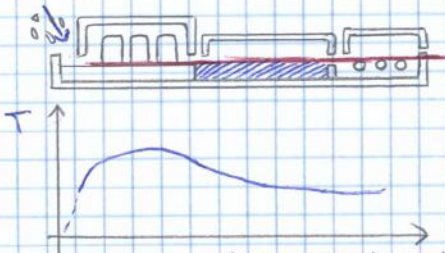


Esiste anche il **PROCESSO PITTSBURGH**, in cui il vetro è tirato verticalmente (come in Fourcault), adottando però un accorgimento x migliorare la planarità.

Nei vetri tirati si può inserire una lamina metallica all'interno in modo da ottenere vetri di sicurezza.

→ **vetro float** (impropriamente detto "cristallino"):

La produzione avviene tipicamente secondo il **PROCESSO PICKINGTON**.



Il vetro entra nel cosiddetto **forno a bacino** in cui è fuso e portato a bassa viscosità grazie a dei bruciatori che mantengono un'elevata temperatura, sopra il ramollimento.

La massa è poi preventivamente assottigliata e mantenuta a un'a temperatura omogenea x un certo tempo, x omogeneizzare e rimuovere le bolle.

La massa è poi fatta galleggiare su una massa di stagno fuso. Si usa lo stagno x via di

→ basso punto di fusione ( $235^{\circ}\text{C}$ )

→ bassa reattività all'interfaccia, x cui non contamina il vetro (infatti si opera a una bassa temperatura, dal punto di vista del vetro)

→ peso specifico superiore a quello del vetro. In questo modo non c'è miscelazione tra le sostanze e si segue un comportamento simile a quanto succede con l'olio (il metallo fuso) e l'acqua (il vetro).  
In questo modo, il vetro assume forme perfettamente piane e parallele.

In seguito, si raffredda con una velocità opportuna e si passa nella zona di ricottura x rilassare le tensioni interne. L'intero processo fusorio (in cui il vetro è fuso e galleggia sul bagno metallico) è svolto in condizioni di atmosfera inerte, x evitare contaminazione.

Man mano che la temperatura diminuisce, la viscosità aumenta e la massa assume le fattezze di un vetro da finestra. Infine, il vetro è tagliato.

Gli spessori tipici delle lastre sono da 7 mm a 10 cm (range molto ampio)

→ **vetro colato**:

è un vetro che è fatto passare mediante rulli e lamine, in modo da ottenere un vetro piano.

Il problema è che, nel passaggio nei rulli metallici, il materiale è contaminato. Già comporta degli effetti sulla purezza e la nascita di difetti superficiali che possono portare alla rottura improvvisa del vetro.

## Vetri in edilizia

1 In passato, il vetro era poco usato perché era visto come un ostacolo. Oggi, il vetro è visto come pelle dell'edificio e costituisce buona parte del rivestimento esterno dell'edificio, a cui assume un certo ruolo come elemento di superficie.

In effetti, il vetro si sfrutta a

- illuminazione naturale
- risparmio energetico
- effetto serra (positivo in inverno)

### 2 NORMATIVA PER I VETRI:

Le norme sono state scritte da commissioni tecniche specifiche che indicano come si costruiscono i vetri e i requisiti di composizione e meccanica.

→ EN 572-1: essa dà la composizione del vetro soda-lime

→ le norme EN definiscono diversi tipi di vetro

→ FLOAT GLASS

→ WIRED GLASS = vetro armato a aumentare la resistenza all'urto. In realtà, l'armatura inserisce una discontinuità creando un'interfaccia e un elemento di debolezza ma, nella rottura, essa fa sì che le schegge rimangano bloccate nell'armatura.

→ DRAWN SHEET GLASS = vetro tirato

→ PATTERNED GLASS = vetro stampato

→ PROFILED GLASS = vetro profilato

Ogni vetro deve rispettare una serie di proprietà, ad es il vetro float deve essere piano, trasparente e chiaro.

→ i vetri presentano delle specifiche in edilizia

→ DENSITÀ: è importante perché spesso non si parla di resistenza in sé ma di resistenza specifica (rapportata alla massa). Nell'acciaio la resistenza è alta e nel vetro è bassa; viceversa, nel vetro la resistenza specifica è alta e infatti le fibre di vetro sono apprezzabili poiché leggere e resistenti.

→ DUREZZA: è una proprietà di superficie, calcolata con un certo metodo.

→ modulo di Young

$$E = 70 \text{ GPa} \quad (\text{soda-lime})$$

→ resistenza a flessione (importante)

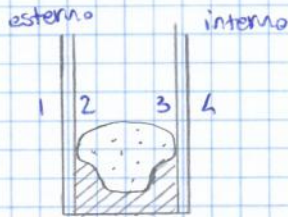
$$R = 45 \text{ MPa} \quad (\text{soda-lime})$$

3 I vetri x edilizia sono visti secondo diverse caratteristiche, cui bisogna pensare quando si realizza un vetro da finestra, da colpestio o si richiede resistenza a urti o impatti.

#### 4 Vetri camera e vetri isolanti:

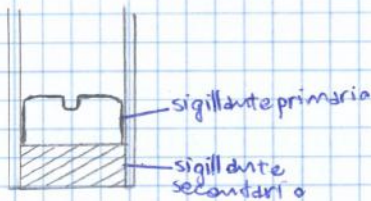
sono 2 classi di materiali usati x ridurre il consumo energetico invernale, poiché riducono al minimo il dispendio energetico dovuto alla dispersione del calore verso l'esterno.

→ **Vetri camera**: essi sono vetri che contengono al loro interno una intercapedine che contiene gas inerte.



La struttura presenta 2 o più vetri in genere dello stesso spessore separati da un'intercapedine. Nella parte inferiore è presente la **zeolite**, un materiale che assorbe il vapore d'acqua x mantenere secco l'ambiente ed evitare la condensa, con conseguenti problemi di muffa e perdita dell'effetto isolante. Esso è dunque un **ESSICCANTE**. Sono poi presenti

→ **DISTANZIATORE**:



è un elemento rigido tipicamente in alluminio. A volte, si ha il **warm edge**, ossia un distanziatore in materiale polimerico che conduce poco e riduce dunque il flusso termico. In questo modo, si limita ulteriormente la dispersione del calore verso l'esterno, il raffreddamento della superficie interna del vetro e l'accumulo di umidità.

→ **SIGILLANTE PRIMARIO** (tra i pannelli distanziatori e il vetro) e **SECONDARIO** (tra telaio e distanziatore), in resine polimeriche che realizzano l'adesione.

Per trattare la trasmissione termica, si introduce la **trasmissione termica**  $U$ :

essa è il calore che attraversa una superficie piana unitaria della vetrata quando la differenza di temperatura tra parete interna ④ ed esterna ① è unitaria, in condizioni stazionarie.

In particolare, si valuta solo il flusso termico nella parte centrale del vetro (non l'effetto di bordo)

$$U = \frac{1}{R_T}$$

Udm

$$[U] = \frac{W}{m^2K} \rightarrow \text{a differenza della conducibilità, ci si riferisce all'area}$$

Valori tipici → vetro singolo (no intercapedine)

$$U = 6 \text{ W/m}^2\text{K}$$

→ 2 lastre di 6 mm con intercapedine di 12 mm

$$U = 3 \text{ W/m}^2\text{K}$$

→ 3 lastre di 6 mm con intercapedine di 12 mm

$$U = 2 \text{ W/m}^2\text{K}$$

L'obiettivo è **ridurre la trasmissione termica** x aumentare l'isolamento, in modo che l'edificio tenda a disperdere meno calore immagazzinato grazie alla radiazione solare e fonti di calore.

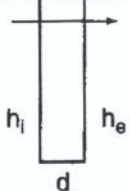
## Trasmittanza Termica

Viene espressa con  $U = [W / m^2 K]$  e sostituisce la più nota, ma superata indicazione  $K = Kcal/m^2 h ^\circ C$ . È tuttavia utile ribadire che tra le due grandezze esiste la seguente equivalenza:

$$1 W/m^2 \text{ }^\circ K = 0,860 Kcal/m^2 h \text{ }^\circ C$$

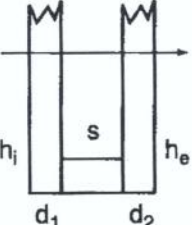
La trasmittanza può essere misurata strumentalmente o determinata analiticamente mediante calcolo numerico. Il calcolo viene condotto valutando, nell'unità di misura, tutte le resistenze che il flusso di calore incontra nel passare da un ambiente all'altro attraverso una superficie vetrata, con le relazioni seguenti:

### N.B.: DA SAPERE



Vetro semplice

$$U = \frac{1}{R} = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{d}{\lambda} + \frac{1}{h_e}} = W/m^2 \text{ }^\circ K$$



Vetro isolante comune

$$U = \frac{1}{R} = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{d_1}{\lambda} + R_s + \frac{d_2}{\lambda} + \frac{1}{h_e}} = W/m^2 \text{ }^\circ K$$

dove:

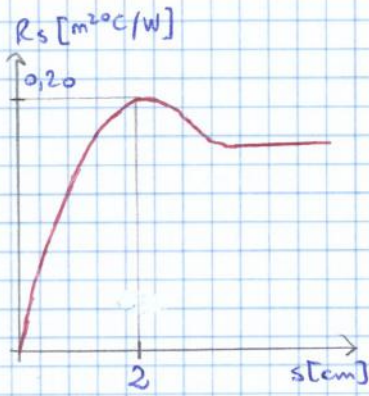
- $h_i$  = scambio superficie interno =  $8 m^2 \text{ }^\circ K/W$  (per superfici verticali)
- $d$  = spessore della lastra espresso in m
- $\lambda$  = condicibilità del vetro =  $1 W/m \text{ }^\circ K$
- $R_s$  = resistenza dell'intercapedine d'aria di spessore  $s$  (vedi grafico)
- $h_e$  = scambio superficie esterno =  $25 m^2 \text{ }^\circ K/W$  (per superfici verticali)

Considerazioni sulle resistenze indicate:

$1/h_i$  e  $1/h_e$ . - Sono le resistenze superficiali il cui valore è stato stabilito convenzionalmente sulle ipotesi di condizioni interne/esterne normali. Esse dipendono essenzialmente dal moto dell'aria lambita dal vetro.

$d/\lambda$  - Indica la resistenza delle lastre di vetro e poiché espresso in m su  $\lambda = 1$  si può anche dire che essa equivale al suo spessore misurato in metri, tale valore è però molto piccolo ed **anche maggiorando di più volte lo spessore delle lastre il risultato finale rimane quasi invariato.**

$R_s$  - È la resistenza della camera d'aria o intercapedine tra le due lastre componenti la vetrata isolante di tipo tradizionale. Il suo valore (vedi grafico) aumenta con l'aumentare dello spessore sino a raggiungere la massima resistenza tra 15 e 20 mm; essa contribuisce significativamente alla riduzione della trasmittanza.



Spesso, la resistenza termica dell'intercapedine è tabulata in funzione del relativo spessore. Si può notare che la resistenza aumenta fino a un certo valore di spessore, e poi diventare costante.

⇒ non serve aumentare troppo lo spessore del vetro-camera perché non rinforza il risparmio energetico

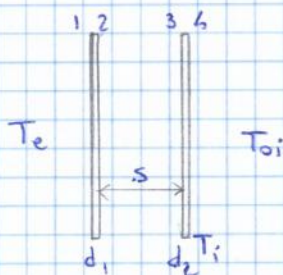
nei piccoli spessori, se si raddoppia lo spessore, la resistenza termica cresce molto; se lo spessore è alto, si raggiunge il massimo di resistenza intorno ai 18 mm.

### APPLICAZIONE DELLA TRASMITTANZA:

essa consente di calcolare la TEMPERATURA DI PARETE INTERNA dell'edificio.

$$T_i = T_{oi} - \frac{U}{h_i} \Delta T_{i-e}$$

Es



Si consideri un vetro camera dente una certa geometria, di cui sono noti i dati termici.

$$U = 2,9 \text{ W/m}^2\text{°C} \quad h_i = 8 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

$$T_{oi} = 20\text{°C} \quad T_e = 0\text{°C}$$

La temperatura sulla faccia interna del vetro (che si affaccia alla stanza), vale

$$T_i = 20\text{°C} - \frac{2,9 \text{ [W/m}^2\text{°C]} \cdot (20 - 0)\text{°C}}{8 \text{ [W/m}^2\text{°C]}} = 12,75\text{°C}$$

Si può notare che la temperatura è un po' bassa. Se però si riduce la trasmittanza a 1,5 W/m<sup>2</sup>°C (miglior isolamento termico), si ottiene una temperatura ben maggiore.

$$T_i \sim 17\text{°C}$$

Ciò si ottiene con un vetro camera di spessore leggermente maggiore e un gas migliore dal punto di vista dell'isolamento.

### 5 VALORI TIPO → RESISTENZA TERMICA DEL VETRO SODA-LIME

$$r = 1 \text{ mk/W}$$

→ EMISSIVITÀ

$$\varepsilon = 0,837$$

→ escursione termica

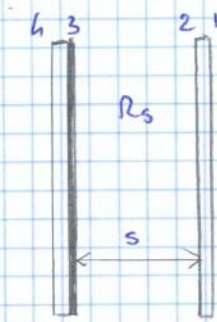
$$\Delta T_{i-e} = 15 \text{ K}$$

→ TEMPERATURA MEDIA

$$T_m = 283 \text{ K} \quad \rightarrow 10\text{°C}$$



→ Vetri basso-emissivi



Essi sono vetri che presentano un rivestimento tale da ridurre l'emissività del vetro, in modo da ridurre la trasmittanza. Infatti, quando la luce solare entra nell'edificio, grossa parte è trasmessa e non assorbita dall'atmosfera. Questa è assorbita dai corpi presenti nell'edificio e riemessa con frequenza diversa, corrispondente all'infrarosso lontano ( $\lambda > 250 \mu\text{m}$ ). Quel calore riemesso è poi disperso dal vetro. Se però si realizza un vetro basso-emissivo, il calore è un po' più trattenuto e migliorano le prestazioni energetiche dal punto di vista termico dell'edificio.

$E_s$



Si consideri un vetro camera a 2 lastre di 6 mm con intercapedine di 12 mm riempita in Argon. Il vetro è rivestito alla posizione ③.

Per valutare la trasmittanza, si usa la formula generale

$$R = \frac{1}{U} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_t} + \frac{1}{h_i}$$

dove

$$\frac{1}{h_t} = \frac{1}{h_s} + \sum d_j r_j$$

Il termine  $h_s$  vale

$$h_s = h_r + h_g =$$

$$= 45 \left( \frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right) T_m^3 + \frac{\lambda_g}{s} =$$

$$= 0,85 + 1,403 = 2,25 \text{ W/m}^2\text{K}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 0,17 \text{ (soda-lime)} \\ \epsilon_2 &= 0,837 \text{ (coated)} \\ \lambda_g &= 0,01634 \text{ W/mK} \end{aligned}$$

Si ottiene così

$$h_t = \frac{1}{\frac{1}{h_s} + \sum d_j r_j} =$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{2,25 \text{ [W/m}^2\text{K]}} + 0,008 \text{ [m]} \cdot 1 \text{ [mK/W]}} =$$

## Vetri e luce

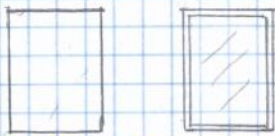
L'obiettivo è progettare un edificio in modo che sia esposto alla luce nella maniera migliore possibile e dunque

→ bisogna illuminare bene in modo adeguato rispetto alla destinazione d'uso

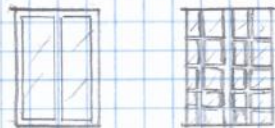
→ si sfrutta l'orientamento dell'edificio, cioè la posizione e nello spazio, Ad es. il vetro a Sud migliora il guadagno termico in inverno ma va protetto in estate.

Il vetro a Nord si usa ad es. nelle sale di informatica.

Per ottenere un buon bilanciamento riscaldamento - raffreddamento ed evitare il ricorso all'illuminazione artificiale, la superficie vetrata deve coprire circa il 35 ÷ 50 % della parete.



senza finestrini



Tale superficie poi può essere realizzata in più modi

~~non si vede l'idea~~

→ telaio fisso

→ telaio apribile

→ inglesine a parità di apertura, passa meno luce

Occorre poi prevedere fegli elementi di **protezione del vetro**

→ PROTEZIONE ESTERNA x filtrare la radiazione e non surriscaldare l'edificio

→ PROTEZIONE INTERNA che dà luogo all'effetto serra ed evita eccessiva dispersione termica

Tipicamente, una piccola finestra 1 x 1,5 m in pieno sole equivale a un radiatore medio-piccolo, da ~~1~~ 1 kW.

## 2 Proprietà ottiche dei vetri

Come si comportano i vetri nei confronti della radiazione solare?

La principale proprietà dei vetri è quella di essere trasparenti alla luce. In realtà, a seconda dei casi, essi sono trasparenti o meno.

In particolare, lo spettro di radiazione solare è visto come un'onda elettromagnetica avente una certa lunghezza d'onda, cui si associa una certa natura ondulatoria e corpuscolare, perché si associa un'energia che è quantizzata (si individuano delle unità dette **FOTONI**)

A seconda della lunghezza d'onda, si definiscono diverse radiazioni, in cui in genere vale che

→ lunghezza d'onda minore ⇒ alta energia (più pericoloso)

→ lunghezza d'onda maggiore ⇒ bassa energia

Le radiazioni connesse al visibile sono quelle intermedie, con

$$0,38 \mu\text{m} < \lambda < 0,78 \mu\text{m}$$

### 3 PROPRIETÀ OTTICHE → trasparenza:

è la capacità di una vetrata di trasmettere la radiazione nel visibile ed è il rapporto radiazione trasmessa - radiazione incidente.

$$t = \frac{I_{vis,t}}{I_{vis,i}} < 1$$

$t = 0,8$  vetro incolore  
 $t = 0,6$  lastre accoppiate

### → indice di rifrazione:

è il rapporto tra le velocità di propagazione della luce nel vuoto e in un mezzo

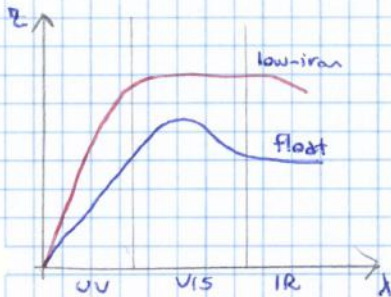
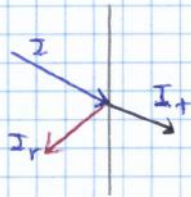
$$n = \frac{c}{v}$$

→ dato un raggio incidente di intensità  $I_0$ , questa è in parte trasmessa, assorbita e riflessa. La quota riflessa è data dalla **riflettività**

$$I_r = I_0 R$$

La quota trasmessa è data dal **coefficiente di trasmissione**

$$I_t = I_0 T$$



Tale coefficiente dipende dalla lunghezza d'onda e

→ nel vetro float (che è chiaro) è elevato in una porzione del visibile, e poi scendere. Dunque non è molto efficiente

→ un vetro extrachiaro trasmette invece tutto perché più puro

non si inseriscono ossidi di metalli di transizione (cambiano colore) né ci sono dispersioni colloidali (mantengono la struttura ma cambiano colore) o particelle finissime

### → emissività:

è il rapporto tra l'energia emessa dalla superficie e l'energia emessa da un corpo nero alla stessa temperatura e avente uguale area. Nel vetro soda-lime, si ha

$$\epsilon = 0,837$$

che è un valore alto che indica che il vetro chiaro trasmette l'80% della luce.

## 5 Rifrazione

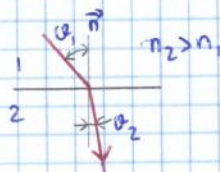


In presenza di luce trasmessa, gli elettroni tendono a essere decentrati rispetto al nucleo, cioè la nuvola elettronica si polarizza in presenza di luce trasmessa.

Ciò comporta una diminuzione della velocità della luce attraverso il materiale e così c'è una variazione di velocità all'interfaccia. Si definisce così l'indice di rifrazione come

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

$c$  = velocità della luce nel vuoto  
 $v$  = velocità della luce nel mezzo



L'indice dipende dalla composizione del vetro. In un materiale isotropo (come il vetro), la rifrazione è governata dalla legge di Snell.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

## 6 Riflessione

Si definisce come **riflettività** la frazione di luce incidente che è riflessa all'interfaccia se la luce incidente è normale all'interfaccia.

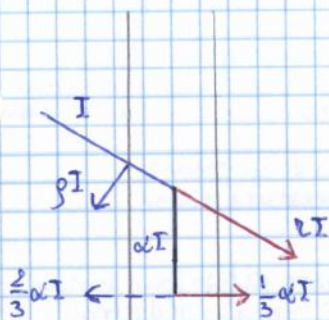
$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

1 = vetro  
 2 = aria

Un vetro classico come il siliceo ha bassa riflettività (4%), cioè riflette poco. Un vetro al piombo ha 13% di riflettività, cioè la luce riflessa è ben maggiore.

Un particolare fenomeno è quello della **RIFLESSIONE TOTALE** che si ha quando la radiazione incidente ha un angolo di incidenza superiore all'angolo critico di Snell e lì l'immagine è riflessa.

## 7 Fattore solare



Quando la radiazione solare  $I$  incide sulla finestra, ci sono ~~una~~

→ quota riflessa, secondo un fattore  $p$  (rapporto raggio riflesso - raggio incidente)

→ quota assorbita, secondo un fattore  $\alpha$

→ quota trasmessa, secondo un fattore  $\tau$

Si distinguono così 3 quote di energia

$$E_r = pI \quad E_\alpha = \alpha I \quad E_\tau = \tau I$$

La somma dei fattori  $\alpha$ ,  $p$  e  $\tau$  vale 1.

Da questi parametri, si definisce il **fattore solare**:

in un vetro investito da una radiazione solare, una grossa parte è trasmessa, una parte è riflessa e una parte è assorbita. La quota assorbita determina il riscaldamento del vetro e questo, quando riscaldato, riemette energia

⇒ la quota di energia in ingresso non è solo quella trasmessa ma anche una parte di quella assorbita.

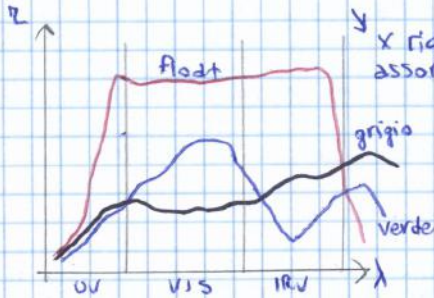
## 4 SOLUZIONI PER IL RISPARMIO ENERGETICO

### I) CONSUMO ENERGETICO ESTIVO

I vetri sono concepiti x ridurre al minimo le spese di condizionamento attraverso una limitazione dell'apporto termico solare dall'esterno verso l'interno.

→ **vetri assorbenti:**

essi sono vetri colorati in massa in cui si inserisce un ossido di metallo di transizione che sono in grado di assorbire la radiazione incidente nel materiale. L'ossido è inserito nella massa fusa.



x ridurre la trasmissione, si cerca di assorbire una porzione di radiazione

Ciò però comporta un abbassamento dell'intera curva di trasmissione e dunque si riduce la trasmissione della luce. In particolare, la curva di trasmissione varia a seconda della colorazione del vetro, data dalla tipologia di ossido usato. I vetri verdi abbattano poco la trasmissione del visibile, mentre vetri grigi abbattano l'intera curva.

Inoltre, siccome si blocca una porzione di radiazione incidente, si determina un AUMENTO DI TEMPERATURA DEL VETRO e ciò comporta una maggiore energia riemessa verso l'interno.

Siccome assorbono tutta questa energia, questi vetri possono poi dar luogo a fenomeni di rottura x SHOCK TERMICO. Per questo motivo, essi sono messi in opera come vetri temprati (che hanno maggiore resistenza a shock termico).

La colorazione nei vetri si può ottenere in 2 modi

→ colorati

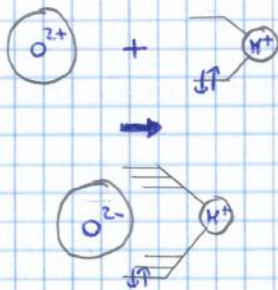
→ **ossidi di metalli di transizione:**

esso appartiene agli ioni, detti IONI CROMOFORI, che portano a una certa colorazione. È però importante l'atmosfera di reazione poiché uno stesso ione cromofooro (uno stesso metallo) determina una colorazione diversa a seconda che l'atmosfera sia ossidante o riducente.

Es. Ione  $Ni^{2+}$  → dà giallo in vetri contenenti  $Li_2O$

→ dà blu in vetri contenenti  $K_2O$

Per capire cosa succede a livello di colorazione nei vetri contenenti metalli di transizione, si fa riferimento alla TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO:



quando si introduce un ossido di metallo di transizione, questo presenta degli orbitali (3F e 4F) che sono parzialmente vuoti. Tale metallo, se inserito in un reticolo contenente ossigeno (come quello del vetro), dà luogo allo SPLITTING, cioè i livelli energetici degli orbitali 3F e 4F si suddividono in livelli molto vicini. Grazie a questa suddivisione dei livelli energetici, si può fare un piccolo salto energetico con radiazioni sul 300 nm e si ricade così nel visibile. Basta così un piccolo salto energetico x ottenere la colorazione

molti vetri sono incolore perché il salto quantico che l'elettrone deve fare x passare allo stato eccitato è molto alto e non è possibile produrre il salto, che poi corrisponde a una variazione di colore

## II CONSUMO ENERGETICO INVERNALE

### → vetri isolanti:

essi riducono la trasmittanza termica  $U$  e aumentano l'isolamento termico, mediante l'aggiunta di un'INTERCAPEDINE D'ARIA.  
L'aria infatti conduce il calore 50 volte in meno rispetto al vetro.  
Ciò si traduce in un abbattimento della trasmittanza.

Vetro singolo

$$U = 6 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

Vetro doppio

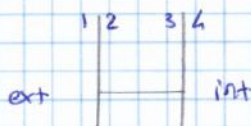
$$U = 3 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

Vetro triplo

$$U = 2 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

### → vetri basso-emissivi:

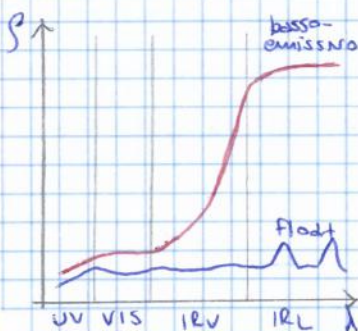
essi tendono a ridurre l'emissività del vetro, in modo da ridurre la trasmissione dell'infrarosso e aumentare l'isolamento termico.



In essi si inserisce un film basso-emissivo, cioè ad elevata riflettanza nell'infrarosso. Il film è costituito da diversi strati

→ argento verso l'interno

→ 2 strati di ossido di zinco verso l'esterno.



Questi riducono la trasmittanza a  $1,8 \text{ W/m}^2\text{°C}$ .

Il rivestimento è inserito alla faccia 3 e non all'esterno del vetro camera perché lo strato tende a deteriorarsi a contatto con l'atmosfera. Invece, all'interno gli inerti non degradano lo strato basso-emissivo.

Spesso si aggiunge un gas speciale nell'intercapedine, come l'argon che ha conducibilità di  $0,016 \text{ W/m}^2\text{°C}$ .

Operando un confronto tra vetri, si nota che

→ i vetri float hanno riflessione nulla sia x ultravioletto, visibile e infrarosso.

→ i vetri basso-emissivi hanno elevata riflessione e riflettono quasi tutto l'infrarosso lontano, cioè la radiazione con  $\lambda > 280 \mu\text{m}$ .

In questo modo il calore che è riemesso dai corpi interni all'edificio (in onde tipo infrarosso lontano) non è perso ma è restituito

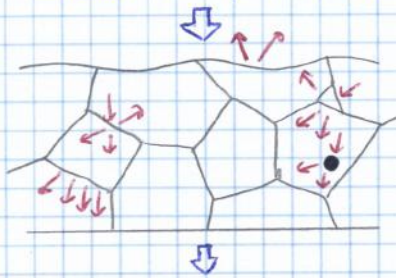
⇒ minore spesa e risparmio energetico in inverno

## Opacità e traslucenza dei non metalli:

In generale, nei non metalli (i vetri rientrano nei non metalli), uno stesso materiale può assumere diverse microstrutture. Ad es., l'allumina può essere monocristallina o policristallina. Ciò si traduce in una differenza di opacità.

→ l'allumina monocristallina è trasparente.

→ l'allumina policristallina può essere traslucida od opaca.



L'opacità di un materiale è dovuta a vari difetti presenti all'interno di esso e il modo più semplice x avere uno scattering della luce che vuole attraversare il corpo è dato dai bordi di grano all'interno della struttura. Infatti, i grani hanno indice  $n$  leggermente diverso a seconda dell'orientazione cristallografica e così, al bordo, i raggi sono deviati. La diffusione luminosa è anche legata a porosità e impurezze.

Pertanto, la valutazione della trasparenza si lega a BORDI DI GRANO, DISCONTINUITÀ, IMPUREZZE e POROSITÀ, che fanno luogo a scattering della luce, che si traduce in una non trasparenza della luce.

In particolare, un vetro è trasparente perché:

→ il vetro è un materiale amorfo e dunque non ha struttura cristallina con bordi di grano, cioè non esistono interfacce in grado di dar luogo a scattering.

→ il gap energetico che il fotone deve compiere se assorbito dal materiale vetroso è troppo elevato (non riesce a fare il salto) in condizioni normali e, senza il salto, non si ha colorazione.

In particolare, dal punto di vista meccanico

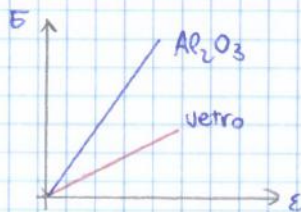
→ la rigidità e la durezza in superficie è bassa e dunque può essere danneggiata facilmente.

$$E \sim 5 \text{ GPa}$$

→ in media, la resistenza a frattura vale 100 MPa. I valori però si differenziano molto

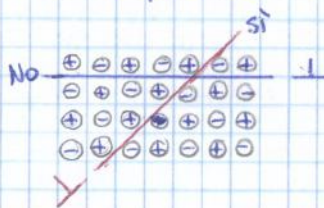
Vetro comune	$R = 14 \div 70 \text{ MPa}$
Barra di vetro appena prodotta	$R = 70 \div 160 \text{ MPa}$
Fibra di vetro appena prodotta	$R = 0,7 \div 2,1 \text{ GPa}$
Fibra di vetro dopo un certo tempo	$R = 700 \text{ MPa}$

→ COMPORTAMENTO MECCANICO DI UN MATERIALE FRAGILE



A temperatura ambiente, il comportamento è espresso da una retta avente una bassa pendenza, siccome il modulo di Young del vetro è basso. La retta si interrompe a rottura e la massima tensione corrisponde al punto di massimo. Non interessa tanto la deformazione a rottura, poiché è molto piccola rispetto ai metalli (è solo il 0,05%).

Ciò si lega al fatto che nei materiali ceramici non intervengono le dislocazioni e dunque non c'è invecchiamento, come invece avviene nei metalli.

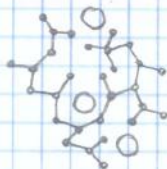


Nei ceramici ionici, infatti, gli atomi tendono a scorrere l'uno rispetto all'altro ma i piani di scorrimento sono vincolati dalle cariche perché gli ioni non dello stesso segno non possono andare a contatto. Inoltre, il moto delle dislocazioni avviene solo lungo i piani a elevato impacchettamento (li sono favoriti) ma nei materiali a legame ionico queste direzioni sono poche. Pertanto, è difficile deformare un ceramico ionico.



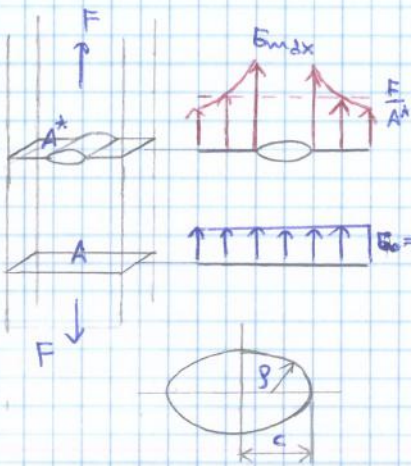
Nei ceramici covalenti, siccome il legame è molto direzionale, è difficile rompere il legame e produrre lo scorrimento. L'unico modo a deformare è portare il materiale a elevate temperature ma il problema è che i materiali ceramici hanno un elevato punto di fusione.

In sostanza, i ceramici non sono deformabili.



I vetri, invece, hanno una struttura disordinata e possono deformarsi a flusso viscoso. Però essi hanno elevata viscosità a temperatura ambiente.





Si consideri un piano infinitamente esteso e sottile (una lastra piana) soggetto a uno sforzo perpendicolare al piano. Si parla di **MODO DI SOLLECITAZIONE 1** e la distribuzione di tensioni è uniforme con valore

$$\sigma_0 = \frac{F}{A}$$

Si considera ora lo stesso piano con un difetto passante. Applicando una forza perpendicolare alla lunghezza della cricca, non si ha più una distribuzione di tensioni uniforme del tipo  $F/A^*$ , dove  $A^*$  è l'area ridotta che si interrompe in corrispondenza della cricca. In realtà, al bordo della cricca si raggiunge una tensione ben maggiore rispetto allo sforzo teorico della lastra, cioè c'è una **CONCENTRAZIONE DI TENSIONE** in prossimità della cricca.

La tensione all'apice vale

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \sqrt{\frac{c}{\rho}}$$

$c$  = semilunghezza della cricca  
 $\rho$  = raggio di curvatura

il risultato vale solo a una cricca appuntita, con raggio piccolo  
 $c \gg \rho$

Da qui si definisce il **Fattore di intensificazione degli sforzi** come

$$K_T = 2\sqrt{\frac{c}{\rho}}$$

Questo criterio di Inglis si dice **CRITERIO DI PICCO** perché presuppone il fatto che il picco sia raggiunto in un punto specifico del materiale, cioè l'apice della cricca.

La conseguenza è che, anche se si applica un carico inferiore al carico <sup>limite</sup> teorico proprio in quel punto, la cricca amplifica tale carico e questo può raggiungere il valore critico.

In particolare, se la cricca è allungata e stretta, la tensione effettiva è ben maggiore rispetto a quella teorica e

→ in un materiale duttile avviene deformazione plastica e si arrotonda l'apice della cricca, riducendo un po' la tensione effettiva

→ in un materiale fragile non può avvenire deformazione plastica e questo cede di schianto.

La ro  
 A questo punto, quando avviene la rottura secondo Inglis?

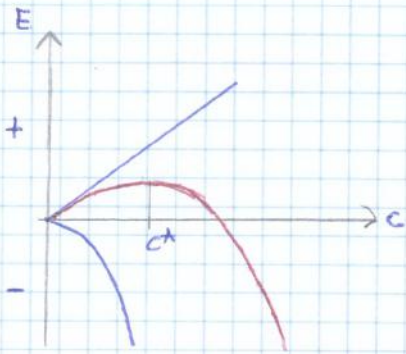
In generale, essa avviene quando la tensione massima nel materiale eguaglia il valore teorico.

$$\sigma_{max} \geq \sigma_{teor}$$

Si sostituisce

$$2\sigma_0 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \geq \sqrt{\frac{E\delta}{a_0}}$$

$$\Rightarrow \sigma \geq \sqrt{\frac{E\delta\rho}{a_0 c}}$$



Il processo può essere visto in un diagramma energia coinvolta  $E$  - lunghezza  $c$  della cricca.  
I 2 contributi sono una curva lineare e una curva parabolica.  
La somma, che esprime l'energia totale, è una curva parabolica con un punto di massimo

$$E = E_{DEF} + E_S = -\pi \frac{\sigma^2 c^2}{E} + 4\gamma c$$

Il punto di massimo si trova a

$$\frac{dE}{dc} = 0 \Rightarrow -2\pi \frac{\sigma^2 c^*}{E} + 4\gamma = 0 \Rightarrow c^* = \frac{2\gamma E}{\sigma^2 \pi}$$

$$c^* = \frac{2\gamma E}{\sigma^2 \pi} \quad \sigma = \text{tensione applicata}$$

Tale posizione, dal punto di vista matematico, dipende dall'energia superficiale, dal modulo di Young e dallo sforzo applicato.

Dal punto di vista del materiale, a un determinato sforzo applicato, si ha rottura del materiale se esiste almeno una cricca di lunghezza superiore o uguale a  $c^*$ .  
Pertanto  $c^*$  si dice **lunghezza critica** della cricca all'interno del materiale.  
Infatti,

→ se  $c < c^*$ , la cricca è stabile perché a accrescerla occorre fornire energia (l'incremento di energia superficiale è maggiore dell'incremento di energia elastica)

→ se  $c > c^*$ , la cricca è instabile perché l'accrescimento determina una diminuzione dell'energia cumulata, cioè questa non deve essere più fornita e lo sviluppo diventa spontaneo.

Così una prima interpretazione dice che, a una data tensione  $\sigma$ , si ha **ROTTURA FRAGILE** SE LA CRICCA PIÙ SEVERA (quella più lunga) HA LUNGHEZZA SUPERIORE O UGUALE A  $c^*$ .

Esiste una seconda interpretazione, valida nel caso che il materiale abbia tutte cricche sub-critiche. Se si aumenta lo sforzo, infatti, la cricca accresce (**ACCRESIMENTO SUB-CRITICO**). Ciò porta a una riduzione di resistenza fino a rottura del materiale.

↳ l'accrescimento può anche essere indotto dall'atmosfera

In questo caso, interessa la tensione massima, che si ricava dall'espressione di  $c^*$

$$\sigma^* = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}}$$

Si può fare ora un confronto con il valore teorico di tensione a rottura

$$\sigma_{teor} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a_0}}$$

A parte il termine  $\sqrt{2/\pi}$  (che è circa 1), c'è un unico termine di differenza

→  $a_0$  = distanza di equilibrio tra gli atomi, cioè tra i piani cristallini, che è circa  $10^{-10}$  m,

→  $c$  = semilunghezza della cricca o semiasse maggiore (se è ellittica), che è circa  $10^{-6}$  m.

⇒ un materiale fragile si rompe a un valore di tensione ben inferiore alla tensione teorica, con 2 ordini di grandezza di differenza

OSSERVAZIONE: nella teoria di Griffith si definisce un parametro  $G_c$  detto **energia specifica della frattura** e rappresenta l'energia necessaria a separare 2 facce nuove della cricca

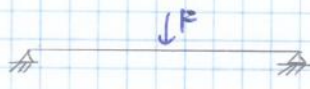
$$G_c = 2\gamma_s \rightarrow \text{è tutta l'energia assorbita x formare la nuova superficie}$$

In tal modo, il fattore  $k_{Ic}$  diventa

$$k_{Ic} = \sqrt{E G_c}$$

### 5 Prove meccaniche sui materiali ceramici:

I materiali ceramici non sono mai soggetti e testati a trazioni perché andrebbero subito a rottura e, in genere, sono sottoposti a compressione, siccome qui la sollecitazione è molto meno pericolosa.



Una prova tipica è la **prova a flessione**, che fornisce la resistenza a flessione partendo in qualche modo a compressione il campione. Esistono 2 tipi di prova

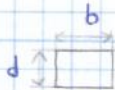


→ PROVA DI FLESSIONE A 3 PUNTI:

essa prevede 2 appoggi e si applica il carico sulla parte centrale del provino. La sollecitazione così corrisponde a una trave appoggiata, dove la parte superiore è compressa e la parte inferiore è tesa.

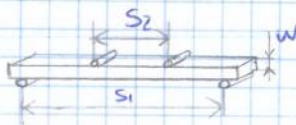
È richiesto che il campione non abbia difetti, soprattutto x la parte inferiore.

La sezione del campione può essere rettangolare o circolare e la tensione massima, che corrisponde alla resistenza a flessione, vale



$$\sigma_{fs} = \begin{cases} \frac{3FP}{2bd^2} & \text{sezione rettangolare} \\ \frac{FP}{\pi R^3} & \text{sezione circolare} \end{cases}$$

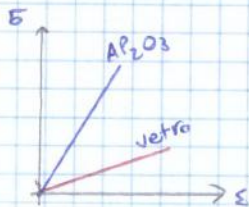
→ PROVA DI FLESSIONE A 4 PUNTI:



essa prevede 2 appoggi nella parte sottostante e 2 nella parte superiore.

La resistenza ora vale

$$\sigma_{fs} = \frac{3P(S_1 - S_2)}{2bw^2}$$



La scelta tra le 2 prove si lega ad esigenze di praticità (nella prova a 3 punti è più facile confezionare il provino).

Dalla prova si ottiene anche una curva sforzo-deformazioni caratterizzata da un tratto elastico con piccole deformazioni.

Esistono norme che regolano il calcolo della resistenza a flessione dei materiali ceramici, che richiedono di specificare tutte le condizioni al contorno (umidità, temperatura, problemi sulla superficie, etc.) in cui è eseguita la prova, in modo da poter fare un confronto.

Infatti, un grosso problema delle prove sui ceramici è che, ad oggi, manca una normativa univoca.

### Es (RESISTENZA A FRATTURA)

Si consideri una lastra di vetro avente un difetto di dimensione  $0,05 \text{ mm}$ .  
Per essa vale

$$k_{IC} = 0,75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \quad Y = 1,12$$

Quanto vale la resistenza a trazione?

La tensione massima  $\sigma^*$ , cioè la resistenza a trazione, interviene nella relazione

$$\begin{aligned} k_{IC} &= Y \sigma^* \sqrt{\pi c} \\ \Rightarrow \sigma^* &= \frac{k_{IC}}{Y \sqrt{\pi c}} = \\ &= \frac{0,75 [\text{Nmm}^{-2} \cdot \text{m}^{1/2}]}{1,12 \cdot \sqrt{\pi \cdot 0,05 \cdot 10^{-3} [\text{m}]}} = 53,6 \text{ MPa} \rightarrow \text{è un crollo rispetto ai } 7 \text{ GPa teorici} \end{aligned}$$

### 6 Statistica di Weibull

essa parte dalla considerazione di Griffith secondo cui la resistenza del materiale dipende dai difetti presenti al suo interno e, a questo, non si può determinare con precisione il comportamento meccanico di un materiale fragile.

Infatti, siccome i difetti variano entro un certo intervallo, la resistenza non assumerà un unico valore ma varierà in un intervallo.

Da qui nasce un ragionamento statistico, che mira a valutare la **probabilità** che il materiale resista a un carico assegnato.

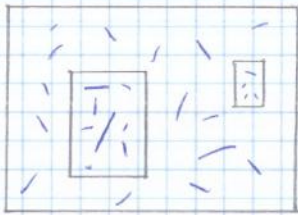
Ad es. il gesso è molto fragile e 3 gessi su 10 si rompono al primo contatto, a cui

$$P_{\text{rott}} = 30\%$$

$$P_{\text{sopravv}} = 70\%$$

Una camera da sottovuoto, la cui rottura provocherebbe danni agli operatori, ha  $10^{-6}$  come probabilità di rottura accettabile.

Da ciò nasce la statistica di Weibull, che assume che la probabilità di frattura sia legata alla DISTRIBUZIONE DELLE DIMENSIONI DEI DIFETTI PRESENTI e alla PROBABILITÀ DI TROVARE CRICCHE DI UNA CERTA DIMENSIONE NEL CAMPIONE



→ in un campione piccolo, statisticamente è minore la probabilità di trovare cricche di dimensione critica e dunque va a frattura con carichi elevati

→ in un campione grande, è maggiore la probabilità di trovare cricche di dimensione critica.

In particolare, Weibull definisce la probabilità di sopravvivenza relativa di un determinato volume  $V_0$  di materiale ceramico.

$$P_S(V_0) = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

$\sigma$  = carico applicato

$\sigma_0$  = parametro di normalizzazione

$m$  = modulo di Weibull, che indica se un materiale è in grado di resistere a frattura più o meno di un altro

Si nota che  $\rightarrow \sigma = 0 \Rightarrow P_S = 1$  cioè tutti i campioni sopravvivono

$\rightarrow \sigma \rightarrow \infty \Rightarrow P_S = 0$  cioè tutti i campioni si rompono

## 7 Dimensionamento delle lastre di vetro

una volta individuato il carico limite  $E_R$  (con la meccanica della frattura), in adempimento si applica un coefficiente di sicurezza, definito come rapporto tra il carico unitario di rottura e il carico unitario ammissibile.

$$C_s = \frac{E_R}{E_{adm}}$$

Esso è sempre maggiore di 1 e in genere è posto a 2 (valori maggiori se le conseguenze della rottura sono gravi).

In seguito, si adottano le relazioni di Timoshenko x il dimensionamento limite delle lastre in un caso semplice, cioè lastra rettangolare appoggiata ai bordi e soggetta a un carico uniformemente distribuito (es. neve e vento). Esse calcolano lo spessore e la freccia di inflessione della lastra.

$$s [mm] = \sqrt{6\beta q \frac{a^2}{E}} \quad f [mm] = \frac{\alpha q a^4}{0,0735^3}$$

$q$  = carico [ $Nm^{-2}$ ]

$E$  = carico unitario ammissibile [ $Nmm^{-2}$ ]

$a$  = lato minore della lastra [m]

$\alpha, \beta$  = parametri legati al rapporto tra i lati  $b/a$  e tabulati

Le formule sono poi corrette a valle con dei parametri se si usano particolari tipi di vetro (es. vetro temprato)

OSSERVAZIONE: carico del vento

Il carico  $q$  indotto dal vento e la velocità  $v$  del vento sono legati dalla relazione

$$v = \sqrt{1,6q} \quad [v] = m s^{-1} \\ [q] = N m^{-2}$$

Es (DIMENSIONAMENTO DI UN VETRO)

Determinare lo spessore e la freccia di una lastra verticale di vetro float x una vetrina, di dimensioni  $3,5 \times 2,5$  m, in 2 casi

→ carico medio del vento pari a  $600 N m^{-2}$

Si applicano le formule, sapendo che  $b/a = 1,4$  e dunque  $\alpha = 0,0770$  e  $\beta = 0,0740$  (dalle tabelle) e il vetro float ha un carico ammissibile di  $16 N mm^{-2}$

$$s = \sqrt{6\beta q \frac{a^2}{E}} = \\ = \sqrt{6 \cdot 0,0740 \cdot 600 \cdot \frac{2,5^2}{16}} = 10,2 \text{ mm}$$

$$f = \frac{\alpha q a^4}{0,0735^3} = \\ = \frac{0,0770 \cdot 600 \cdot 2,5^4}{0,0735 \cdot 10,2^3} = 23,30 \text{ mm}$$

**Dimensionamento Delle Lastre**

Il dimensionamento limite delle lastre di vetro si determina, nei casi applicativi più semplici di lastre rettangolari vincolate ai bordi per semplice appoggio e sollecitate da carico di vento e/o neve assunto come uniformemente distribuito, mediante le seguenti relazioni di Timoshenko:

$$s = \sqrt{6 \beta q \frac{a^2}{\sigma}} = \text{mm} \qquad f = \frac{\alpha q a^4}{0,073 s^3} = \text{mm}$$

s = spessore del vetro (lastre monolitiche float) in mm  
 f = freccia della lastra sotto carico in mm

q = carico sulla lastra (più peso proprio quando posta in orizzontale) in N/m<sup>2</sup>

a = lato minore della lastra espresso in m. Nel caso di appoggio solo su due lati opposti la lunghezza a è quella dei lati liberi.

σ = carico unitario ammissibile a flessione in N/mm<sup>2</sup> (vedi tab. 1)

α, β = coefficienti adimensionali funzione di b/a, cioè lato maggiore b su lato minore a (vedi tab. 2). Nel caso di appoggio su due lati, considerare b/a = α.

Nell'equazione riguardante la freccia, la costante 0,073 è accompagnata dalla seguente unità dimensionale:

$$\left[ \frac{Nm^2}{mm^4} \right]$$

**N.B.** Per le composizioni vetrarie diverse da lastre monolitiche, quali gli stratificati, vetrate isolanti, ecc. occorre moltiplicare il risultato ottenuto per il relativo coefficiente di conversione riportato in tab.

3.

I valori così determinati indicano la sommatoria delle lastre componenti la vetrata isolante o il vetro stratificato.

**Tab. 1**

Carico unitario ammissibile σ <sub>amm</sub>	
Posizione lastra	Float N/mm <sup>2</sup> Temporal N/mm <sup>2</sup>
Verticale	16                      50
Orizzontale	10                      30
Acquari e carichi permanenti	6                        20

**Tab. 2**

b/a	α	β
1	0,0443	0,0461
1,1	0,0530	0,0536
1,2	0,0616	0,0610
1,3	0,0686	0,0677
1,4	0,0770	0,0740
1,5	0,0848	0,0798
1,6	0,0906	0,0849
1,7	0,0964	0,0896
1,8	0,1017	0,0937
1,9	0,1064	0,0975
2,0	0,1106	0,1008
3,0	0,1336	0,1184
4,0	0,1400	0,1234
5,0	0,1448	0,1246
∞	0,1422	0,1250

*Emmissioni Riferenziazione lastre.*

**Tab. 3**

Coefficienti di conversione per vetrate verticali	
Vetro float (di riferimento)	1
Vetri grezzi stampati	1,25
Vetri grezzi laminati	1,40
Vetri temperati Securit	0,63
Vetri temperati Tempert	0,75
Vetri isolanti Climallit	1,75
Vetri stratificati a 2 lastre Visarm	1,40
Vetri stratificati a 3 lastre Biredox	1,75
Vetri stratificati a 4 lastre Biredox	2,00
Vetri stratificati a 5 lastre Biredox	2,25

*Lo spessore totale determinato è relativo alla sommatoria delle lastre componenti.*

**ESERCIZIO X**

Determinare spessore e freccia d'inflessione di una lastra di vetro float per una vetrina. Dimensioni L = 3,5 [m] x H = 2,5 [m]. Carico di vento previsto: 600 [N/m<sup>2</sup>].

Calcolato lo spessore della lastra, verificare quale deve essere lo spessore del vetro se si considera una velocità del vento supposta pari a 125 [km/h].

Si utilizzi la relazione:

$$V = \sqrt{1,6 \cdot q}$$

con V = velocità del vento espressa in [m/s], q indica la pressione cinetica del vento [N/m<sup>2</sup>].

**ESERCIZIO X**

Determinare a quale velocità massima di vento può resistere un CLIMALIT 5 + 12 + 5 delle dimensioni di 200 x 125 cm.

**ESERCIZIO 3**

Determinare quale spessore di VISARM occorre prescrivere alla vetrina di un supermarket avente lastre vincolate ai lati orizzontali e verticalmente solo accostate. Dimensioni L = 3,00 m, H = 1,50 m. Carico vento presunto 600 N/m<sup>2</sup> (zona urbana periferica).

$$[S = q_1 q_2 m/m^2]$$

### Es (DIMENSIONAMENTO DI UN VETRO)

Si consideri un vetro VISARM impiegato x una vetrina di dimensioni  $3,00 \times 1,60$  m.  
Essa è appoggiata solo sui lati orizzontali e il carico di vento è  $600 \text{ Nm}^{-2}$ .  
Determinare lo spessore necessario.

Lo spessore è dato dalla relazione

$$s = \sqrt{6\beta q \frac{a^2}{E}} =$$
$$= \sqrt{6 \cdot 0,1250 \cdot 600 \cdot \frac{1,6^2}{16}} = 1,40 = 6,7 \text{ mm}$$

$\downarrow$   
 $b/a \rightarrow \infty$   
(appoggio su 2 lati)

## 6 Reazione con acidi

Il vetro è attaccabile anche a temperatura ambiente solo dall'acido fluoridrico HF (dall'HCl se è caldo).  
Nei confronti di un acido, ci sono 2 reazioni diverse

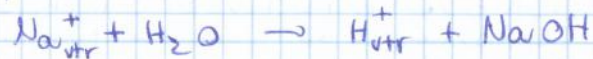
→ **dissoluzione**: HF attacca la matrice e forma il fluoruro di silicio  $\text{SiF}_4$ , siccome il fluoro è più elettronegativo rispetto all'ossigeno. Essendo il prodotto gassoso, essa è poi rimossa dalla massa del vetro

→ **perdita** (HF diluito o altri acidi):

La dissoluzione attacca l'intero reticolo siliceo, mentre qui si colpisce solo la zona superficiale del vetro. In particolare, gli ioni alcalini  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nella matrice vetrosa sono scambiati verso l'esterno con l'acido

↓ c'è un attacco alla superficie

Gli acidi derivano anche dall'ACQUA dove la parte acida  $\text{H}^+$  si sostituisce al sodio  $\text{Na}^+$  e quest'ultimo dà luogo a un idrossido, è però richiesto che l'acqua ristagni sulla superficie.



In generale, il fenomeno dell'attacco dagli acidi è governato da un processo di **diffusione** degli ioni alcalini in superficie. Infatti, inizialmente essi sono anche in superficie ma, una volta che c'è stata la reazione, la parte superficiale ne è sgombrata. Dunque ne devono arrivare altri dall'interno perché l'attacco prosegua.

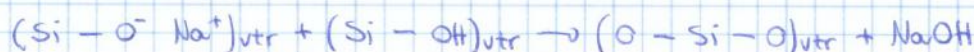
⇒ la velocità dell'attacco è governata dalla velocità di diffusione degli ioni e, in effetti, la quantità di ioni alcalini che passano in soluzione è proporzionale alla radice del tempo (proprio come nella legge di diffusione).

**SOLUZIONE**: in genere si introducono ioni ALCALEO-TERROSI ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) che determinano un forte incremento della stabilità chimica poiché questi ioni riducono notevolmente la mobilità degli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , ostacolando così la diffusione.

Tornando all'effetto dell'acqua, di fatto questa attiva un meccanismo di scambio ionico tra gli ioni  $\text{H}^+$  dell'acqua e gli ioni alcalini del vetro. In tal modo, il vetro fornisce  $\text{SiO}_2$  e si ottiene un idrossido.



Avanzando, si innesca il processo di LEACHING dove l'idrossido attacca il vetro



Il risultato è un processo di dissoluzione



Perché questo processo avvenga, occorre un ristagno dell'acqua e comunque le specie ioniche attaccano il vetro vicino alla superficie.

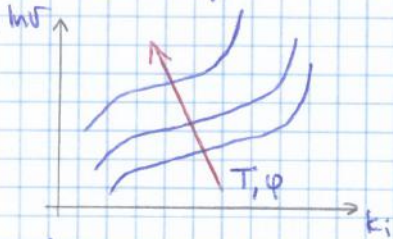
La reazione di dissoluzione è poi molto attiva in ambienti fortemente basici, con  $\text{pH} \geq 8$  (questa è una condizione fatale per i vetri silicatici).



⇒  $\dot{v} = A k^n$   $A =$  fattore di forma  
 $n = 10 \div 20$  (nell'aria vale 6; in acqua vale 20)

→ **plateau**, cioè una fase stazionaria in cui rallenta l'accrescimento della cricca perché si riduce l'apporto delle specie aggressive all'apice della cricca (diminuisce la velocità di approvvigionamento, controllata dalla diffusione)

→ alla fine, avviene la classica propagazione rapida.



Queste curve tendono a spostarsi verso l'alto e a sinistra all'aumentare di

→ TEMPERATURA  $T$

→ UMIDITÀ  $\varphi$

→ con questi, l'attacco è più dannoso

In base a questo fenomeno, si può intuire che la resistenza dipenda dal tempo. In particolare, la velocità ~~si può esprimere~~ di espansione della cricca si può esprimere come

$$\dot{v} = \frac{dc}{dt} = A k_I^n \quad c = \text{dimensione della cricca}$$

Il fattore di intensificazione degli sforzi vale

$$k_I = Y \sigma c^{0.5}$$

Si ottiene così

$$\frac{dc}{dt} = A Y^n \sigma^n c^{0.5n}$$

Integrando l'equazione, si può ricavare il tempo massimo di esercizio  $t_F$ , cioè il tempo di rottura

$$\int_0^{t_F} dt = \int_{c_i}^{c_F} \frac{1}{A Y^n \sigma^n c^{0.5n}} dc$$

Si dimostra che,  $n \geq 10$  e con campioni identici, si ottiene

$$t_F = c \sigma^{-n} \quad c = \text{cost}$$

Ciò si traduce in

$$t_F \sigma^n = \text{cost}$$

Si nota che il tempo di esercizio si riduce all'aumentare dello sforzo.

**CONSEGUENZA**: siccome interviene il tempo, a ogni probabilità di sopravvivenza  $S$  a una tensione  $\sigma_1$  si associa un tempo di riferimento  $t_1$ .  
 Se il tempo richiesto di esercizio è maggiore, bisogna ridurre il carico a un valore  $\sigma_2$  in modo di avere uguale probabilità di sopravvivenza, dove  $\sigma_2$  vale

$$t_2 \sigma_2^n = t_1 \sigma_1^n \Rightarrow \sigma_2 = \sigma_1 \left( \frac{t_1}{t_2} \right)^{1/n}$$

In base a tutto questo, la resistenza meccanica di un vetro dipende da

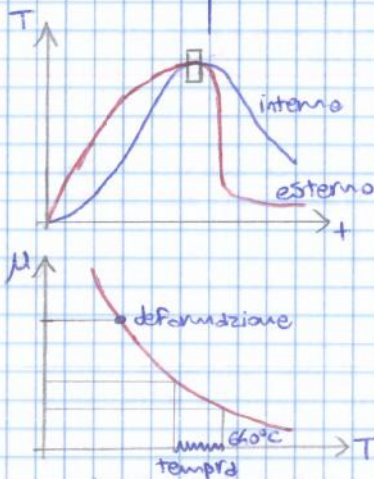
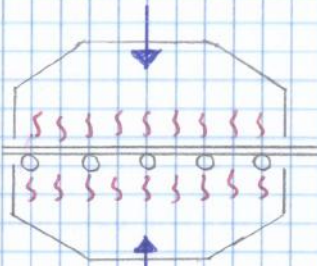
→ PRESENZA DI DIFETTI (statistica di Weibull)

→ FENOMENI TENSO-CORRASSIVI (fatica statica)

→ sollecitazioni variabili nel tempo (fatica dinamica)

Esistono 2 tipi di trattamento

→ **tempra termica** (o FISICA)

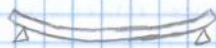


La tecnica prevede di investire con un getto di aria fredda la lastra di vetro, quando questa ha temperatura prossima a quella di rammolimento.  
 In particolare, nella produzione, il pezzo è scaldato e giunge con una temperatura superiore al punto di deformazione (non è in condizioni di solido rigido) ma sotto al punto di rammolimento. In realtà, poiché il vetro non è un grande conduttore, la temperatura in superficie è maggiore della temperatura al cuore, ma la differenza è piccola. A un certo range di temperatura, si avvia la tempra, in cui il vetro si muove su rulli ed è soggetto a un processo di raffreddamento con getti d'aria:

lo strato superficiale (a diretto contatto) si raffredda bruscamente, mentre lo strato al cuore presenta una riduzione di temperatura più blanda. Si determina così una forte differenza di temperatura tra esterno e interno. In particolare, la porzione esterna si irrigidisce e quella interna rimane molle. Quando poi si lascia raffreddare, anche la porzione interna vorrebbe contrarsi ma è contrastata dallo strato superficiale.

⇒ la parte esterna è in compressione e la parte interna è in trazione.

Il sistema è vantaggioso perché, in condizioni di trazione (pericolosa x il vetro), la tensione non deve superare solo la resistenza a trazione ma anche la compressione indotta sullo strato superficiale del vetro perché avvenga rottura.



In particolare, in flessione si viene a generare una certa sollecitazione. A queste tensioni si somma la sollecitazione pre-esistente indotta dalla tempra e si nota che la tensione di trazione diminuisce grazie alla compressione e superficiale. Dunque è possibile applicare un carico maggiore.

⇒ **AUMENTO DELLA RESISTENZA MECCANICA**

Ad es., se la precompressione è di 150 MPa e il ~~era~~ la tensione a rottura è di 100 MPa, ora si possono applicare 250 MPa alla sezione. Così la resistenza a flessione è circa 2-3 volte quella di un vetro semplice.

**PROPRIETÀ** → la compressione interessa circa il 20% dello spessore del vetro e dunque costituisce uno strato rilevante.

→ siccome c'è uno strato di compressione superficiale e di trazione all'interno, all'interno del vetro temprato si accumula una grande quantità di energia elastica che, al momento della rottura, è rilasciata immediatamente.

Siccome l'energia è più distribuita, la rottura avviene con formazione di **SCHEGGIE MOLTO PIÙ PICCOLE E ARROTONDATE**, limitando così i danni in caso di rottura accidentale.

Perché il solfuro di nichel è dannoso?

Il solfuro di nichel si cristallizza in 2 diverse forme allotropiche

→ romboedrico  $\beta$ , stabile a basse temperature (sotto  $380^\circ\text{C}$ )

→ esagonale  $\alpha$ , stabile ad alte temperature (sopra i  $380^\circ\text{C}$ )

Si nota che il volume della particella  $\beta$  è ben maggiore rispetto al volume della particella  $\alpha$ .

Detto ciò, quando si temprava il vetro e si è prossimi al punto di rammolimento si eseguiva un raffreddamento rapido e, in teoria, le particelle di NiS dovrebbero passare dalla condizione  $\alpha$  alla  $\beta$ .

Si è come se la tempra è veloce, non si dà il tempo alle particelle di trasformarsi e così queste rimangono intrappolate nella forma  $\alpha$ .

⇒ a temperatura ambiente si trova il nichel solfuro di nichel in forma  $\alpha$  in condizione metastabile, ossia non stabile termodinamicamente. Questo, nel tempo, tende a evolvere verso la più stabile forma  $\beta$ .

Avevamo la forma  $\beta$  un volume maggiore (l'incremento di volume non è trascurabile -  $2 \div 4\%$ ), l'inclusione tende a dilatarsi e nascono sollecitazioni di trazione.

Nascono così delle cricche e, se queste superano la dimensione critica, avviene rottura.

La rottura per solfuro di nichel è significativa x le lastre in vetro temprato (interessa il 2% dei casi).

Tra l'altro, questo problema interessa solo le lastre temprate e non i vetri float:

anche se ci sono le inclusioni di NiS, il processo di raffreddamento è lento e il passaggio alla forma  $\beta$  avviene immediatamente e senza problemi.

**SOLUZIONE** = non si può evitare che ci sia del solfuro di nichel ma, a evitare che la lastra si rompa in opera a seguito della sua presenza, il metodo più usato prevede di sottoporre la lastra all' **Heat Soak**.

**Test:**

essa è una prova di struttura che prevede di accelerare la trasformazione dei grani di solfuro di nichel dalla forma instabile a quella stabile.

In particolare, la lastra è inserita in una camera e scaldata a una temperatura inferiore alla temperatura di rammolimento (circa  $290^\circ$ ) ed è mantenuta in queste condizioni x almeno 2 ore.

In seguito, si raffredda fino a che la temperatura dell'aria non si porta a  $70^\circ\text{C}$ , calibrando la velocità x evitare l'insorgenza di tensioni interne.

In questo modo, se esiste del solfuro di nichel in forma metastabile a temperatura ambiente, si promuove la sua trasformazione in forma  $\beta$  e dunque si favorisce l'incremento di volume. Ci sono 2 possibilità:

→ la lastra sopravvive ⇒ elevata probabilità che non ci sia solfuro di nichel

→ la lastra è distrutta ⇒ non si può usare quel vetro perché ha solfuro di nichel



[Lettera] = modalità di frattura

A = molte fessure con schegge grosse e spigolose (VETRO RICOTTO)

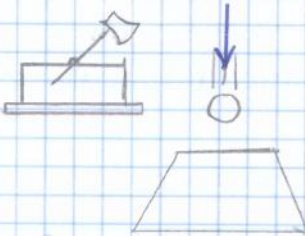
B = molte fessure ma frammenti uniti e non separati (VETRO STRATIFICATO)

C = il vetro si disintegra in un numero elevato di particelle piccole relativamente incoerenti (VETRO TEMPERATO)

[Lettera greca] = altezza di caduta con la quale non avviene rottura di tipo A, cui corrisponde una classe  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\delta$

La prova è eseguita in un certo numero, con almeno 4 lastre di vetro.

→ x valutare la resistenza contro attacchi vandalici e attacchi manuali, si ricorre a 2 prove



→ **prova dell'ascia**, in cui si simula un tentativo di scasso e il vetro deve resistere a dei colpi d'ascia

→ **prova della sfera in caduta**, in cui si simula il lancio di un oggetto solido contro la vetrata. Essa si riferisce agli atti vandalici e prevede di far impattare una sfera in acciaio di 4 kg. La prova è superata se il vetro resiste x 5 secondi.

Le 2 prove si sovrappongono perché la resistenza agli attacchi manuali è definita con 8 classi di resistenza, di cui 5 determinate dalla sfera in caduta e 3 dall'ascia.

→ **prova di resistenza antiproiettile** (x VETRI ANTIPROIETTILE) :

I vetri antiproiettile sono vetri stratificati con più strati polimerici alternati a lastre di vetro e possono raggiungere spessori fino a 60 mm (sono molto pesanti).

La prova prevede di sparare contro la lastra con un'arma specifica, x vedere la resistenza all'impatto di un proiettile.

**NOMENCLATURA** : negli idrocarburi saturi il nome è definito dal numero di atomi di carbonio, a livello di radice, e si nota che il numero di idrogeni corrisponde al numero di carboni più 2.

Es  $\text{CH}_4$  Metano

Da questi idrocarburi derivano dei **RADICALI**, cioè dei gruppi che si attaccano alla catena e si indicano con la desinenza **-ILE**. Si nota che il numero di carboni è invariato, mentre si perde un'unità di idrogeno.

Es  $-\text{CH}_3$  Metile

Inoltre, gli idrocarburi possono legarsi a determinati gruppi, detti **GRUPPI FUNZIONALI**, e assumere diversi nomi.

Es  $\text{R}-\text{OH}$  Alcol

$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$  Eteri (ossigeno tra 2 radicali)

$\begin{matrix} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \end{matrix}$  Alcheni

$\text{R}-\text{NH}_2$  Ammine

GP basso	$n = 10 \div 100$
GP medio	$n = 100 \div 1000$
GP alto	$n > 1000$

→ **peso molecolare:**

più propriamente, si parla di **MASSA MOLARE**, ossia il peso di una mole. Esso è la somma dei pesi dei singoli atomi che costituiscono la catena polimerica.

$$M = c \cdot MM_C + h \cdot MM_H + o \cdot MM_O + \text{ev. additivi}$$

In realtà, ci si riferisce a un valore medio che è mediato su tutte le catene presenti all'interno del polimero (le catene hanno lunghezze diverse). In questo senso, essa può essere legata al grado di polimerizzazione.

$$M = n \cdot M_0 \quad M_0 = \text{massa molare del monomero}$$

Il peso molecolare influenza lo stato fisico del polimero

- massa molare elevata ⇒ simile a un solido
- massa molare media ⇒ cera
- massa molare bassa ⇒ gas/liquidi

Inoltre esso altera la temperatura di rammollimento e la resistenza meccanica.

→ **struttura:**

esistono 4 tipi di struttura

le strutture lineari si impacchettano meglio ←

densità

resistenza

- STRUTTURA LINEARE, con legami di tipo secondario (deboli) tra le catene, come PE, PMMA e Nylon
- STRUTTURA RAMIFICATA, in cui le catene principali hanno dei rami
- STRUTTURA A LEGAMI INCROCIATI in cui c'è un reticolo con legami forti
- STRUTTURA TRIDIMENSIONALE, più complessa (colle)

→ aumenta con la tridimensionalità e la reticolazione della catena polimerica

La struttura dipende dalla tipologia di monomero

→ **monomero bifunzionale:**

esso si può legare con altre 2 unità monomeriche e tendono a creare strutture lineari (strutture bidimensionali a catena)

→ **monomero trifunzionale:**

esso si può legare con altre 3 unità monomeriche e tende a creare polimeri ramificati e tridimensionali.

→ **condensazione** (polimerizzazione a reazione a stadi):

in questo caso, non si ripete più la singola unità monomerica, ma da 2 monomeri diversi si forma un polimero con eliminazione di una molecola di prodotto secondario (es. acqua).



Ad es nella formazione del poliestere (PE) reagiscono due radicali, un acido (gruppo H) e un alcol (gruppo OH), e si espelle l'acqua come acqua di condensazione.

PROPRIETÀ DELLA REAZIONE → siccome si elimina una porzione, la massa del polimero è minore della somma delle masse dei monomeri

→ il tempo richiesto per la policondensazione è superiore rispetto alla poliadizione

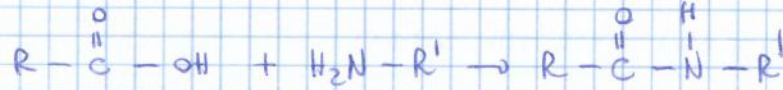
→ la policondensazione può dare polimeri reticolati o incrociati perché in questa reazione si ottengono legami incrociati.

ESEMPI

PET = polietilene tereftalato, da condensazione di acido tereftalico e poliestere

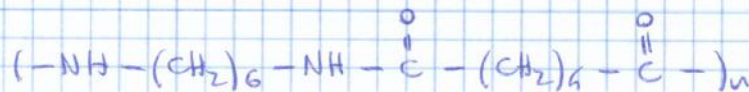


PA = poliammide, da condensazione di acido e ammina



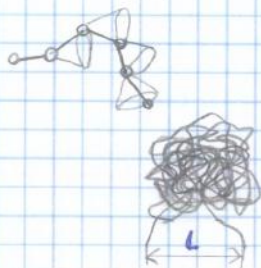
tipico

Nylon 6,6 = è un prodotto di condensazione (ma i nylon si possono ottenere anche a stadi) e il numero indica il numero di atomi di carbonio contenuti nelle molecole di condensazione.



Si può notare che in generale, al procedere della polimerizzazione, la viscosità aumenta:

quando i monomeri si legano, il polimero tende a essere meno fluido.



In particolare, le catene polimeriche si attorcigliano tra di loro ma anche le singole catene possono piegarsi e torcersi in tanti casuali spirali prodotte dalla rotazione dei legami all'interno della catena (i legami C-H possono ruotare l'uno rispetto all'altro).

Così le singole catene si ritorcono su se stesse e formano un groviglio, in cui la distanza tra gli estremi della catena è minore della lunghezza totale della catena.

- ⇒ I POLIMERI RETICOLARI sono quasi tutti AMORFI;
- I POLIMERI LINEARI (non limitano l'allineamento delle catene) sono a ELEVATA CRISTALLINITÀ;
- I POLIMERI RAMIFICATI sono a BASSA CRISTALLINITÀ

Capito che tipicamente ci sono 2 componenti nella struttura, si valutano le relative caratteristiche

### → parte cristallina

La componente cristallina, se è dominante, comporta 3 effetti

- maggiore impacchettamento e dunque MAGGIORE DENSITÀ (es. HDPE, che è polietilene ad alta densità)
- maggiore temperatura di rammollimento e dunque MAGGIORE STABILITÀ TERMICA
- maggior numero di legami intermolecolari e dunque MAGGIORE RIGIDEZZA E RESISTENZA MECCANICA.

### → parte amorfa:

come nei materiali vetrosi, anche nei materiali polimerici si definisce una TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA  $T_g$ . Al di sotto di essa, il materiale è rigido; al di sopra di essa, il materiale si comporta come un materiale viscoso.

Più propriamente, questa è la temperatura alla quale non sono più presenti legami di Van der Waals perché le vibrazioni termiche sono sufficienti a rompere i legami.

↳ questo fenomeno riguarda solo la componente amorfa del materiale

In base a ciò, la temperatura influenza la RISPOSTA ALLE SOLLECITAZIONI perché, Sapendo che le catene non possono spostarsi liberamente e trovare altre posizioni,

→ se  $T > T_g$ , a resistere alle forze applicate la catena si piega e si è allo STATO GOMMO

→ se  $T < T_g$ , le catene non possono muoversi e si rompono in modo fragile, con un COMPORTAMENTO VETROSO.

VALORI TIPO DI  $T_g$

PE  $T_g = -30^\circ\text{C}$

PS  $T_g = 100^\circ\text{C}$

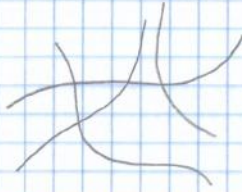
PVC  $T_g = 87^\circ$

} più ci sono gruppi funzionali ingombranti, più è alta la  $T_g$ . Questo è un problema perché a temperatura ambientale sono fragili e tendono a rompersi.



## 6 Classificazione dei polimeri

### → polimeri termoplastici



In genere questi sono polimeri costituiti da macromolecole lineari, poco lunghe e poco ramificate (piccola massa molecolare) che sono per tanto legate da legami secondari di tipo debole e non reticolano.

In questa sede

Essi, se scaldati, presentano un RANNOCCIMENTO REVERSIBILE senza alterazione della struttura e il rammollimento può essere eseguito più volte.

⇒ essi sono RICICLABILI

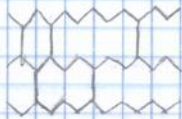
PROPRIETÀ → essi sono duttili

→ essi sono in forma amorfa o semicristallina (in aggiunta resistenza termica e ad agenti chimici), ad es. PE, PP, PVC, PMMA e PS

→ si lavorano a stampaggio a basse temperature

→ molti sono ottenuti a poli-addizione (non tutti)

### → polimeri termoindurenti



Essi sono polimeri reticolari con molti legami incrociati e legami di tipo covalente tra le molecole.

Questi sono lavorabili a caldo solo 1 volta e poi si reticolano, dando il pezzo finale.

Al successivo riscaldamento, essi ~~si~~ non rammolliscono ma si decompongono.

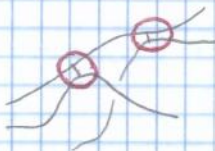
Si assumono ~~la~~ configurazione finale e da lì non si muovono più.

PROPRIETÀ → miglior carico termico e meccanico ma maggiore durezza e fragilità a via della struttura

→ resa estetica migliore

→ non esiste  $T_g$  perché è così alta ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ) che, a quelle temperature, il polimero è completamente decomposto.

### → elastomeri



Essi sono polimeri amorfi che presentano una blanda reticolazione, che impedisce la deformazione plastica. Nonostante questo, anche se si applica uno sforzo piccolo, si sviluppa una grande deformazione elastica.

e c'è uno sovrappiamento (simile di metalli) che avviene x fenomeni diversi rispetto di metalli.

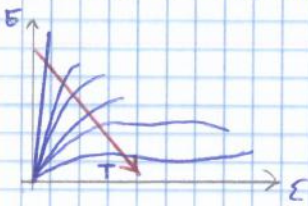
→ ELASTOMERI :

x piccoli carichi, la deformazione è molto alta e così la curva si appiattisce sull'asse  $\epsilon$ .

In realtà, le curve che si ottengono dalle prove dipendono da 2 parametri

→ VELOCITÀ DI DEFORMAZIONE : all'aumentare di essa, il materiale tende ad assumere un comportamento fragile e la curva si sposta verso l'asse  $\epsilon$ .

→ TEMPERATURA : al diminuire di essa, il materiale tende ad assumere un comportamento fragile e la curva tende verso l'asse  $\epsilon$ . Ad es., nel PMMA, quando ci si avvicina alla temperatura  $T_g$ , la curva tende ad appoggiarsi all'asse  $\epsilon$  (aumentano duttilità e deformazione); quando ci si allontana, si tende alla fragilità.



Così le caratteristiche meccaniche di un polimero sono molto influenzate da temperatura e velocità di deformazione e, all'aumentare della temperatura (o al diminuire della velocità di deformazione)

→ diminuisce il modulo di Young (curve più sdraiate)

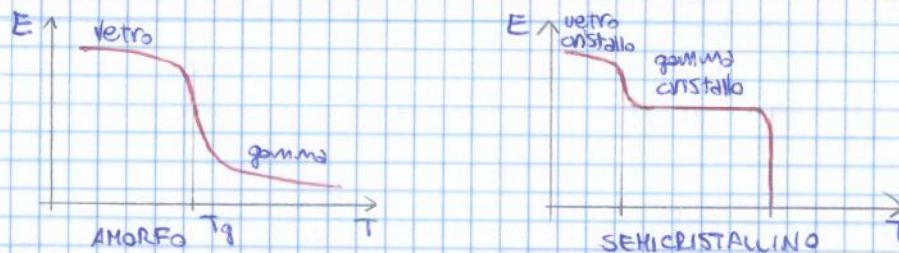
→ diminuisce il carico di rottura

→ aumenta la duttilità

Inoltre, gli effetti sulle proprietà meccaniche dipendono dal TIPO DI MATERIALE. Focalizzandosi sul modulo di Young al variare della temperatura

→ POLIMERI AMORFI : sotto  $T_g$  essi sono vetrosi e sopra  $T_g$  sono gommosi, con un salto significativo del modulo di Young (3 ordini di grandezza)

→ POLIMERI SEMI-CRISTALLINI : i salti sono ~~più~~ di minore entità.



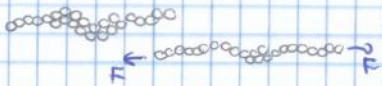
Pertanto, x descrivere le caratteristiche meccaniche di un polimero, ci si fissa su 3 parametri

→ tipo di materiale

→ temperatura

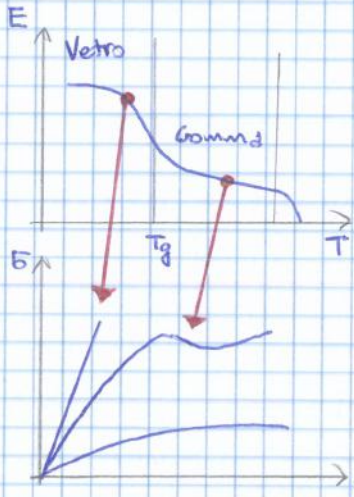
→

di carico



→ la deformazione plastica corrisponde a uno scorrimento delle catene una sull'altra (non solo si allineano)

### COMPORTAMENTO DEI POLIMERI AMORFI



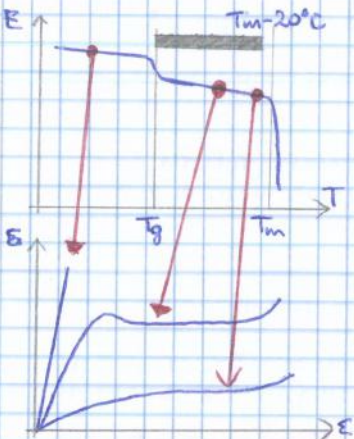
Si valuta il modulo elastico in funzione della temperatura

→  $T \ll T_g$  Il polimero si comporta come un vetro, cioè è estremamente fragile, e arriva a rottura x crazing (microfessure con fibrille all'interno). La curva sforzo-deformazioni così presenta solo il tratto elastico.

→  $T \sim T_g$  Il polimero si comporta con una rottura dopo un lieve aumento x scorrimento, così c'è un minore sforzo massimo, ma una maggiore deformazione a rottura.

→  $T > T_g$  Il polimero è gommoso e si comporta come un elastomero, con curva sforzo-deformazione sdraiata sull'asse E (piccolo modulo di Young). La resistenza è piccola ma c'è grande deformazione a rottura.

### COMPORTAMENTO DEI POLIMERI SEMICRISTALLINI



L'andamento del modulo elastico in funzione della temperatura è simile a quello dei polimeri amorfi ma ora il plateau è più definito perché c'è una zona con parte cristallina e parte gommosa (dalla componente amorfa).

Per  $T < T_g$ , essi sono rigidi, con elevato modulo elastico e presentano rottura x crazing (di tipo fragile).

Per  $T > T_g$ , essi hanno comportamento tenace.

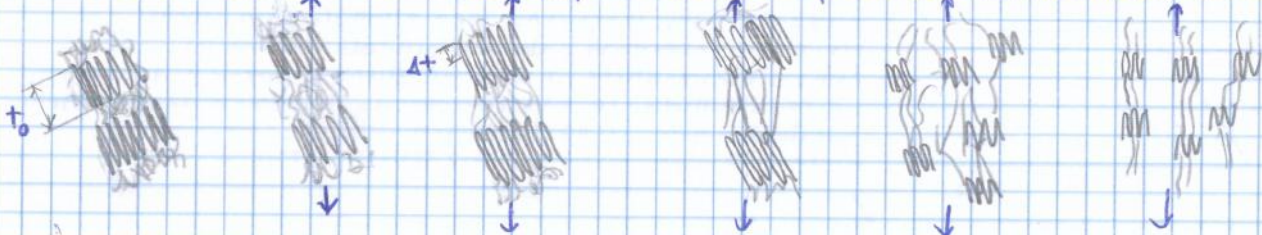
⇒ il range di utilizzo di un polimero semi-cristallino è

$$[T_g ; T_m - 20^\circ C]$$

sotto è vetroso ←

→ non si spinge al punto di fusione.

Come si deforma un materiale che presenta una componente cristallina al suo interno?

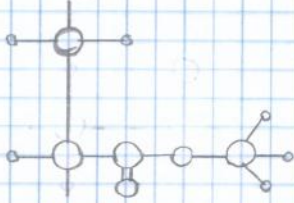


La struttura si schematizza con piccole placche, in cui le catene sono allineate, collegate tra di loro da una zona di materiale amorfo. Questa struttura si dispone in modo casuale all'interno di sferuliti.

Se si applica il carico dalle condizioni di riposo, all'inizio avviene un allungamento della zona amorfa, cioè si allungano le molecole libere.

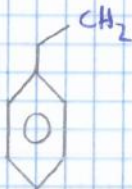
Proseguendo con il carico, oltre ad allungarsi le catene di collegamento, anche le macromolecole all'interno della cristallite iniziano ad allungarsi. In particolare, i legami covalenti iniziano a essere flessi e stirati e ciò si traduce in un leggero e reversibile allungamento dei cristalli.

→ **polimetilmetacrilato (PMMA)**



Rispetto al polietilene, è presente un gruppo più complicato. Grazie all'impedimento sterico, esso è duro, rigido, trasparente e presenta una buona resistenza agli urti. Proprio x l'elevata trasparenza, esso si usa come sostitutivo del vetro (Plexiglas).

→ **polistirene (PS)**



È una normale catena polimerica che però è arricchita di benzene. Siccome l'ingombro è maggiore, il polimero sarà amorfo e assumerà un comportamento vetroso. Esso è un materiale trasparente e non caro, che si può usare come finto vetro. Inoltre, si può usare come imballaggio, isolante e x autoveicoli.

→ **polistirene espanso:**

è il prodotto di una luvorazione successiva del polistirene e, x renderlo applicabile nel settore dell'isolamento termico.

Per produrla, si immergono i granuli di polistirene in acqua e si aggiunge del pentano  $C_5H_{12}$ . In seguito, si comprime l'acqua e, siccome il pentano è insolubile in acqua, esso penetra nei granuli di polistirene.

Appodiché si riscalda il sistema x rammollire il polistirene e il pentano rigonfia, determinando un aumento di volume del polistirene.

Il risultato è un sistema di pallini bianchi e leggeri.

Da qui, si può ottenere il prodotto finale in 2 modi:

→ **SINTERIZZAZIONE (EPS):**

è un processo che porta il sistema ad alte temperature in modo da ottenere l'adesione delle particelle che sono a contatto tra di loro. Il processo è discontinuo.

Il prodotto contiene il 98% <sup>di aria</sup> (elevata porosità) e si usa come porosità.

→ **ESTRUSIONE (EPE):**

si fonde il polistirene granulare e si aggiunge gas con pompe ad alta pressione. Si condiziona il tutto e questo esce di fondo dell'estrusore nella forma voluta, grazie a una trafilata.

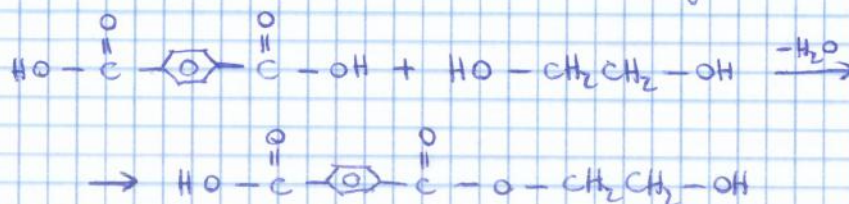
All'uscita, il salto di pressione determina una schiumatura del gas dal polistirene.

Il risultato è un materiale costruttivo cellulare chiusa contenente aria (elevata porosità) e si usa come isolante termico in pannelli.

**POLIMERI TERMOPLASTICI DA POLICONDENSAZIONE**

→ **polietilen-terefalato (PET):**

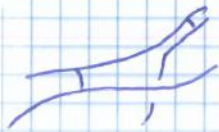
è dato dalla reazione di acido tereftalico e glicole etilenico



## → resine epossidiche:

esse sono materiali i cui monomeri contengano <sup>almeno</sup> ~~mediamente~~ 2 gruppi epossidici e possono essere monocomponenti o bicomponenti. Esse si usano come colle perché aderiscono bene alle superfici o come isolanti e rivestimenti. In particolare, la colla è applicata a temperatura ambiente e, senza scaldarla o unita ad un altro monomero x un certo tempo, essa reticola e dà luogo al prodotto finale (cioè la colla è termoindurente).

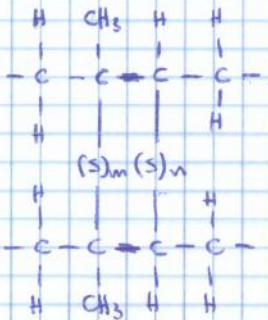
## ↳ Elastomeri



Essi sono materiali che possono subire deformazioni elevate sotto piccoli sforzi e recuperare velocemente forma e dimensioni originali, una volta che è scaricato (cosa che non accade nei polimeri termoplastici).

In fatti, in questi polimeri si sono introdotti dei LEGAMI PONTE che conferiscono al materiale una struttura tridimensionale e assicurano elevata elasticità.

Tipicamente l'elemento aggiunto è lo zolfo, poi che occupa poco spazio, e viene introdotto dopo lo stampaggio mediante una reazione chimica detta **vulcanizzazione**:



In questo processo, il zolfo è inserito puro o come cloruro di zolfo (poi si libera il cloro) all'interno della miscela del polimero.

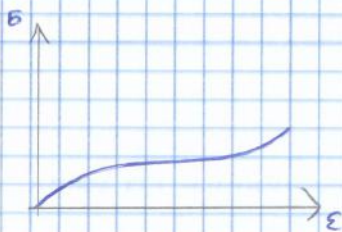
Il sistema è poi portato a temperature alte e in pressione e ciò fa sì che i legami insaturi si rompano e il polimero si leghi alle molecole introdotte. In questo modo, si creano dei ponti tra le catene e avviene una reticolazione, che riduce l'indipendenza tra le catene e fa sì che si recuperi meglio la loro deformazione. All'aumentare della reticolazione, aumenta poi la durezza.

↳ il legame impedisce lo scorrimento viscoso

PROPRIETÀ → POLIMERI AMORFI con temperatura  $T_g$  molto bassa

→ BASSISSIMA RIGIDEZZA (N/MPa)

→ DEFORMAZIONE MOLTO ALTA e sempre in CAMPO ELASTICO:



La curva sforzo-deformazione prevede inizialmente che, con piccoli sforzi, si sviluppi una deformazione molto alta e, una volta che si scarica, si recupera la forma iniziale.

Segue poi un tratto più ripido che indica che, a avere un'ulteriore minima deformazione, bisogna aumentare la sollecitazione.

A quel punto, infatti, le catene sono orientate e bisogna dunque allungare delle catene orientate lungo la direzione di sollecitazione, che oppongono maggiore resistenza.

## REQUISITI PERCHÉ UN POLIMERO SIA UN ELASTOMERO

→ il materiale non deve essere in grado di cristallizzare facilmente, altrimenti aumentano modulo elastico e rigidità

→ esso deve avere catene polimeriche in grado di srotolare e disattorcigliarsi (cioè essere libere di muoversi) non appena si applica il carico (si muovano immediatamente)

→ deformazione plastica nulla o molto ritardata.

## Formatura dei polimeri

1 Una volta viste le reazioni, si trattano le lavorazioni che portano ad avere i manufatti completi di polimeri.

### 2 Lavorazione:

essa è la trasformazione in manufatto di polimeri già sintetizzati o in uno stato intermedio di sintesi.

Nel primo caso, il polimero è già "pronto"; nel secondo caso, il polimero deve ancora dar luogo a qualche reazione chimica e dunque la lavorazione prevede anche la fase finale di sintesi (es. polimeri termoindurenti ed elastomeri vulcanizzati).

Il materiale di partenza della lavorazione è dato da granuli, polvere o liquido del polimero.

Questo è omogeneizzato mediante una **fluidificazione della massa** in cui si comprime con un certo sforzo meccanico e si riscalda a una certa temperatura, in modo da poterla poi inserire nello stampo. Al sistema si aggiungono poi altre componenti.

In seguito, avviene la **formatura**, in cui si impartisce alla massa fluida la forma finale desiderata e poi si raffredda.

In realtà, l'ultima fase varia a seconda del tipo di polimero

#### → POLIMERI TERMOPLASTICI:

siccome in essi la variazione è reversibile, bisogna tenere nello stampo il polimero finché il manufatto non si raffredda, in modo tale che mantenga quella forma.

#### → POLIMERI TERMOINDURENTI:

occorre riscaldare ulteriormente e mantenere il materiale nello stampo in modo che si completino le reazioni necessarie e avvenga reticolazione.

### 3 FASI DELLA LAVORAZIONE

→ POWERIZZAZIONE del polimero

→ AGGIUNTA DI ADDITIVI

→ aggiunta di specifici additivi, cioè di **PLASTIFICANTI** x i polimeri termoplastici (riducono  $T_g$ ) e **ACCELERATORI DI POLIMERIZZAZIONE** x i polimeri termoindurenti (accelerano la reticolazione)

→ FORMATURA DEL PEZZO

- conferire conducibilità elettrica (argento, rame, grafite, etc.)
- conferire resistenza all'abrasione (silice)



In questo caso, la carica può essere localizzata in zone particolari del polimero e si parla di **MATERIALE A FUNZIONALITÀ GRADUATA (FGM)**.  
In particolare, si rende FGM nella direzione  $y$  e si esegue un dragaggio in modo diverso verso la superficie di cui si vuole aumentare la resistenza.

- conferire resistenza ad impatto (gomme)

### → rinforzanti:

essi sono fibre organiche o inorganiche che sono inserite x migliorare la resistenza meccanica e quella alle alte temperature. Il risultato è un materiale composito.

- **antiossidanti**: essi conferiscono stabilità verso gli agenti atmosferici.

- **lubrificanti**: essi aumentano lo scorrimento del materiale fuso nello stampo, migliorando la lavorabilità.

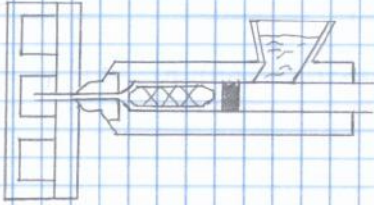
- **coloranti** (uso estetico)

- **additivi vari** x migliorare le proprietà specifiche (resistenza a fuoco, formazione di pori, etc.)

Si può notare che molti additivi stanno al limite tra quelli che si usano in una miscela polimerica e quelli aggiunti x ottenere un materiale composito (qui si aggiungono particelle di natura diversa dai polimeri e non si ottiene un più un polimero).

Gli additivi si presentano come particelle di diverse dimensioni (da nm a mm), a seconda dell'applicazione finale del polimero. Ciò influenza la facilità di dispersione della polvere all'interno della massa fluida (se è finissima, è difficile da disperdere).

→ **stampaggio a iniezione** (x polimeri termoplastici - più usato)  
 esso si usa x forme piene e piccole (es. calzature, ruote dentate, etc.).



Il materiale è introdotto sotto forma di grani in una tramoggia.  
 Attraverso essa, entra in un cilindro di plastificazione in cui è schiacciato da un pistone in una camera di riscaldamento, al fine di ridurre la viscosità a determinati valori.

In seguito, si forza il passaggio del liquido in un ugello, con pressione alta (600 atm), e questo è iniettato nella cavità dello stampo.

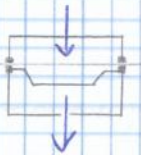
Una volta che è raffreddato, il polimero prende la forma dello stampo.

Il stampaggio è un processo rapido, poiché si può formare un pezzo ogni 10 ÷ 30 secondi (ciclo produttivo elevato).

→ **stampaggio a rotazione** :

esso si usa x corpi cavi (es. serbatoi e fusti).

→ **termoformatura** :



Il materiale polimerico è inizialmente riscaldato a temperature elevate (200°C) e si realizzano dei fogli spessi 2 ÷ 6 mm che poi sono fissati su un supporto. In seguito, avviene la formazione su

→ stampo semplice (basso costo e cicli veloci anche con forme complesse)

→ stampo con punzone

→ x accelerare la formazione e migliorare l'adesione, si può creare il vuoto

x aumentare la resistenza meccanica, si possono aggiungere fibre di vetro (la soluzione è più leggera rispetto alla stessa componente con lamine d'acciaio)

→ **estrusione**

Esso si usa quando si vuole un oggetto polimerico allungato che poi si taglia (es. tubo).

Esso è un processo continuo in cui la massa riscaldata e viscosa del polimero passa attraverso una vite senza fine, che la spinge attraverso un ugello.

Quest'ultimo dà la forma finale e, x raffreddamento, il materiale assume una forma stabile.

Per accelerare il raffreddamento, il pezzo è soggetto a un getto di aria fredda all'uscita dell'ugello. Siccome la temperatura non è troppo alta (100°C), non ci sono problemi di deformazioni e shock termico.



## Degrado dei polimeri e resistenza al fuoco

Tra i materiali strutturali, i polimeri sono quelli più soggetti ad azioni termiche, fuoco e radiazioni UV.  
Il degrado è importante perché può influenzare l'utilizzabilità del materiale.

↳ La prima causa del degrado dei polimeri è l'**alterazione della struttura del polimero**, cioè la rottura dei legami secondari o addirittura dei legami covalenti (in questo caso, si distrugge il polimero e non lo si può più utilizzare).  
La rottura dei legami avviene principalmente x

→ TEMPERATURA (molto importante nei materiali edilizi)

→ FOTO-OSSIDAZIONE

→ micro-organismi

→ RADIAZIONE UV

→ CONTATTO CON LIQUIDI, cioè sostanze a basso peso molecolare.

Il problema diventa complesso quando questi fattori non agiscono da soli ma sono combinati.

Una variazione di struttura e proprietà del polimero può poi limitare e compromettere il suo utilizzo in quanto avviene o

→ **alterazione del colore**: da trasparente può diventare opaco (ingiallimento) o, se già opaco, può cambiare colore.

→ **irrigidimento e infragilimento**: il materiale tende a perdere la propria flessibilità e aumenta il modulo di Young. Ciò significa che il materiale depolimerizza e si trasforma verso un comportamento vetroso.  
Inoltre c'è una perdita di tenacità, con formazione di crazing superficiale che può portare a rottura.

Le cricche si vedono in superficie perché è la prima zona visibile e perché i materiali sono rivestiti di vernici polimeriche che evidenziano l'alterazione

→ **DEGRADO O PERDITA DEGLI ADDITIVI** inseriti all'interno.

In teoria non dovrebbe accadere, ma questi possono essere persi (con conseguente perdita del loro effetto) o possono reagire con il polimero diventando causa del degrado.

### 3 Meccanismi del degrado:

esistono due tipi di degrado

→ **degrado fisico**: esso è di tipo **REVERSIBILE** perché ~~non~~ consiste in una trasformazione e in una riorganizzazione dei legami secondari tra le macromolecole, senza rompere i legami principali. Tipicamente, ciò comporta una riduzione di peso molecolare e la formazione di una reticolazione (**INFRAGILIMENTO**)

→ **degrado chimico**: esso è di tipo **IRREVERSIBILE** perché avviene rottura dei legami all'interno delle macromolecole oppure la formazione di nuovi legami che rovinano la struttura del polimero. Di fatto, si distrugge il polimero e tale degradazione non può essere ridotta.

volume specifico maggiore.

## G Interazione con sostanze liquide:

tale fenomeno può dare luogo a diversi effetti

- RIGONFIAMENTO
- RAMMOLLIMENTO
- DISSOLUZIONE
- REAZIONE

L'effetto che si ha dipende dal polimero e dalla sostanza liquida con cui avviene l'interazione.

Nel caso di ACQUA, si nota che non c'è reazione con il PE, mentre avviene un rigonfiamento della struttura con il Nylon.

Occorre invece attenzione con i **solventi**, che sono pericolosi quando c'è **AFFINITÀ** con il polimero, ossia presentano natura chimica simile (ad es il solvente polare reagisce con il polimero polare).

In questo caso, avviene un'interazione in cui si formano legami secondari e le molecole di solvente si attaccano alle macromolecole, andando ad accumularsi in determinati siti del polimero e a rompere i legami secondari tra le macromolecole.

Così si degrada la struttura del polimero e avviene un rigonfiamento.

Può anche avvenire dissoluzione del polimero e dunque la sua completa distruzione, solo nel caso che ci sia un'elevata concentrazione di polimero e un lunghissimo tempo di contatto.

In realtà, l'azione di degrado non è sempre negativa

→ **PLASTIFICANTI**: questi degradano un po' il polimero (senza distruggere tutto) e diminuiscono la  $T_g$

→ **GIUNZIONI**: se si vogliono giuntare due materiali polimerici tra di loro, non si può scaldare ma si applica un solvente sulla superficie dei polimeri. In questo modo, si degrada la parte superficiale rendendola più fluida e, in questo modo, si uniscono le parti legando le superfici degradate.

Un altro fenomeno è l'**environmental stress crazing**, che è un'azione combinata liquido organico - sollecitazione di trazione dove il polimero, da comportamento duttile, passa a comportamento **FRAGILE** con rottura e crazing.

In particolare, il polimero si rompe a una sollecitazione molto minore rispetto al valore di rottura in aria e la rottura è di tipo fragile (ricorda la fatica statica dei vetri).

In particolare, il liquido agisce all'apice della cricca e altera la struttura delle macromolecole. Se ciò è abbinato a una tensione, avviene rottura a tensioni inferiori rispetto a quelle che si avrebbero in assenza di solvente.

Si può dire che il fenomeno dipende da più fattori

- combinazione polimero - liquido (solventi)
- sforzo applicato
- capacità di penetrazione del liquido nel polimero in modo che espletti l'azione all'apice della cricca
- tempo di contatto.