



ANNO INTERNAZIONALE DEL VETRO 2022

Vetri vs Vetroceramici

Prof.ssa Cristina Siligardi

Dipartimento di Ingegneria Enzo Ferrari,
Università di Modena e Reggio Emilia



Dipartimento di Ingegneria
"Enzo Ferrari"



TECNOPOLO, Dipartimento Ingegneria Enzo Ferrari,
Modena, 12 Ottobre 2022

Stanley Donald Stookey



([Hay Springs](#), [23 maggio 1915](#) – [Rochester](#), [4 novembre 2014](#))

https://en.wikipedia.org/wiki/S._Donald_Stookey

- Ha lavorato alla [Corning Glass Works](#) (USA) per 47 anni nel settore [R & D](#) vetri e vetroceramici.
- Ha depositato 60 brevetti negli USA

Chi è?

L'inventore dei vetroceramici!

Come?

Ha dimenticato un vetro in un forno!

Fotoform, CorningWare, Cercor, Pyroceram, Vetri fotocromatici

Cos'è lo stato vetroso

DEFINIZIONE tecnologo

Il vetro è un prodotto inorganico raffreddato allo stato fuso fino a diventare un solido NON cristallino

DEFINIZIONE scienziato 1

Il vetro è un solido elastico che non possiede un ordine atomico a lungo raggio e che, al riscaldamento, rammollisce progressivamente fino a giungere allo stato fuso

DEFINIZIONE scienziato 2

Il vetro può essere definito come uno stato della materia di non equilibrio, ma che si rilassa continuamente verso lo stato di liquido sottoraffreddato.

Definizione tecnologo:

Il vetro è un prodotto inorganico raffreddato allo stato fuso fino a diventare un solido NON cristallino

**MATERIE PRIME Cristalline
(dosaggio e miscelazione)**



**FUSIONE
(1400-1600° C)**



FORMATURA / raffreddamento in acqua FRITTA

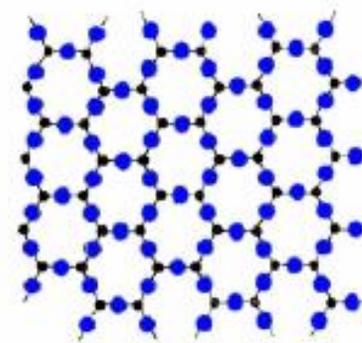


LAVORAZIONE PRODOTTO FINITO

Definizione scienziato 1

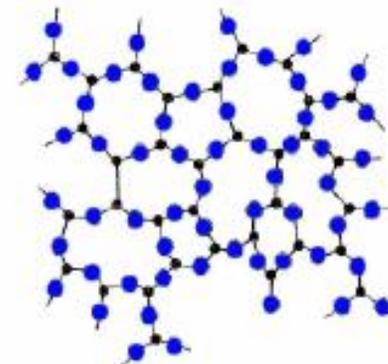
Il vetro è un solido elastico che non possiede un ordine atomico a lungo raggio e che, al riscaldamento, rammollisce progressivamente fino a giungere allo stato fuso

Cristallo



a)
ione ossigeno

Vetro



b)
ione silicio

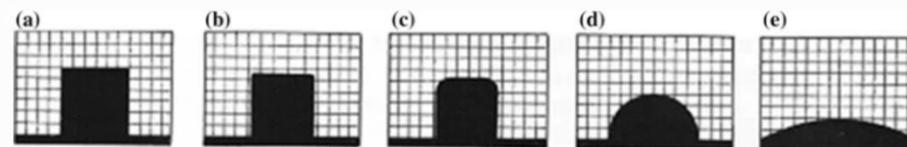


Es. quarzo, SiO_2



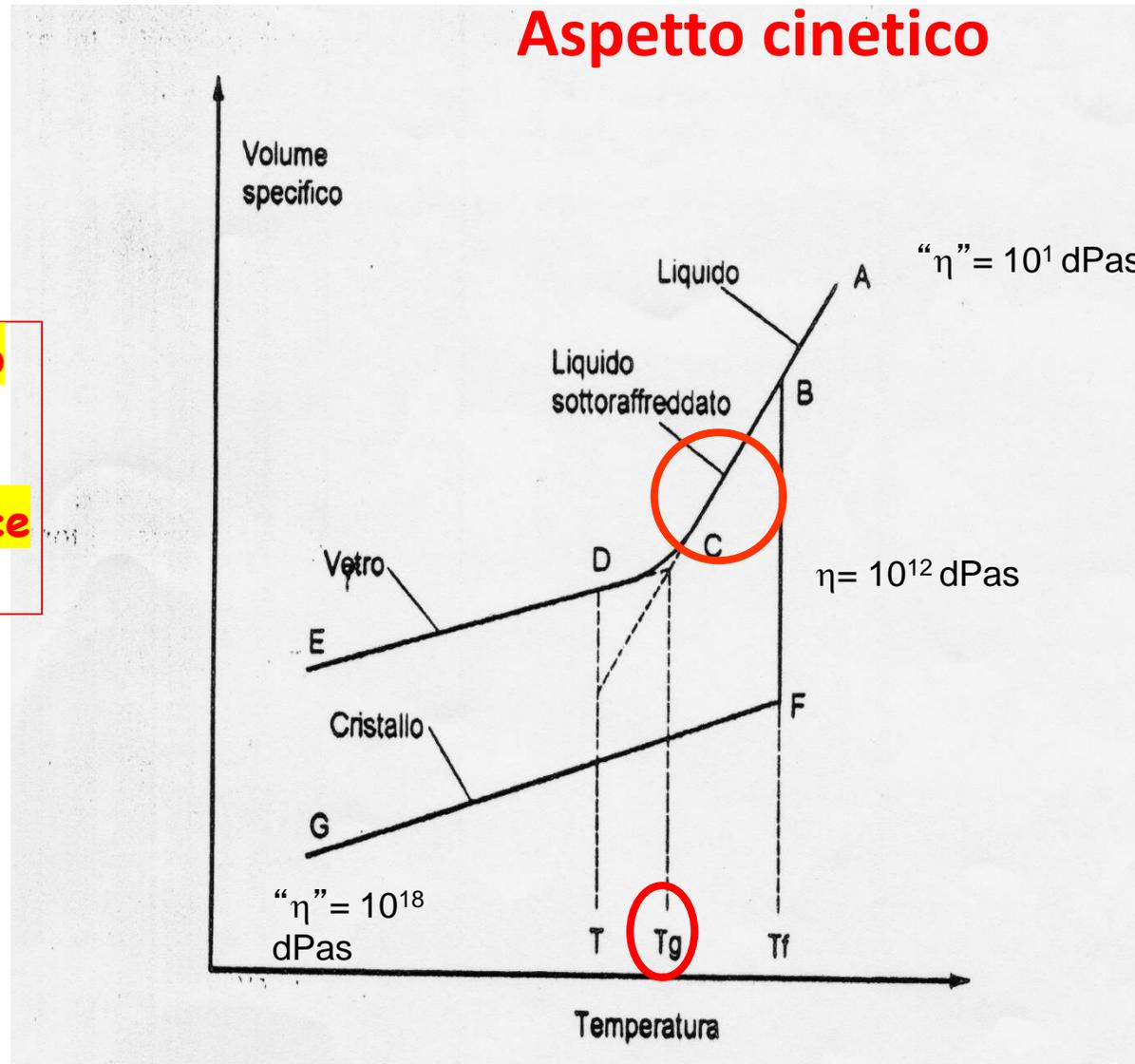
Es. vetro, SiO_2

Fig. 1



Perché la stessa materia prima può dare due materiali così diversi???

Aspetto cinetico

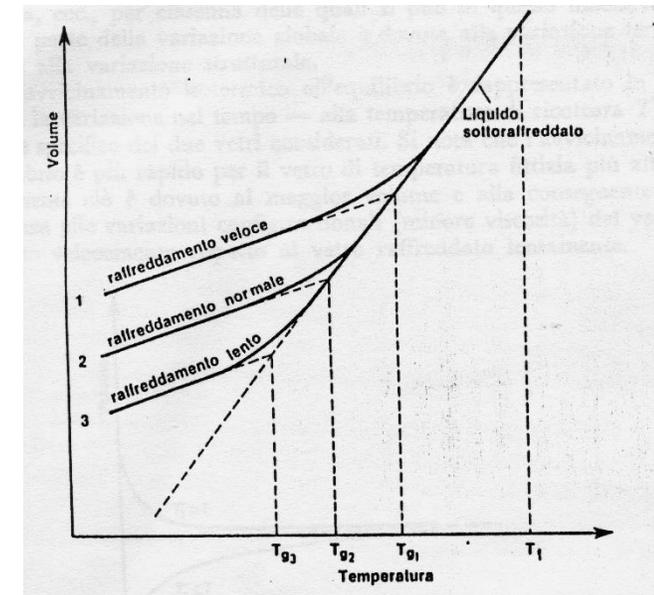


Raffreddamento lento
CRISTALLO (G)

Raffreddamento veloce
VETRO (E)

Attenzione!!!

Anche T_g dipende dalla velocità di raffreddamento!!!

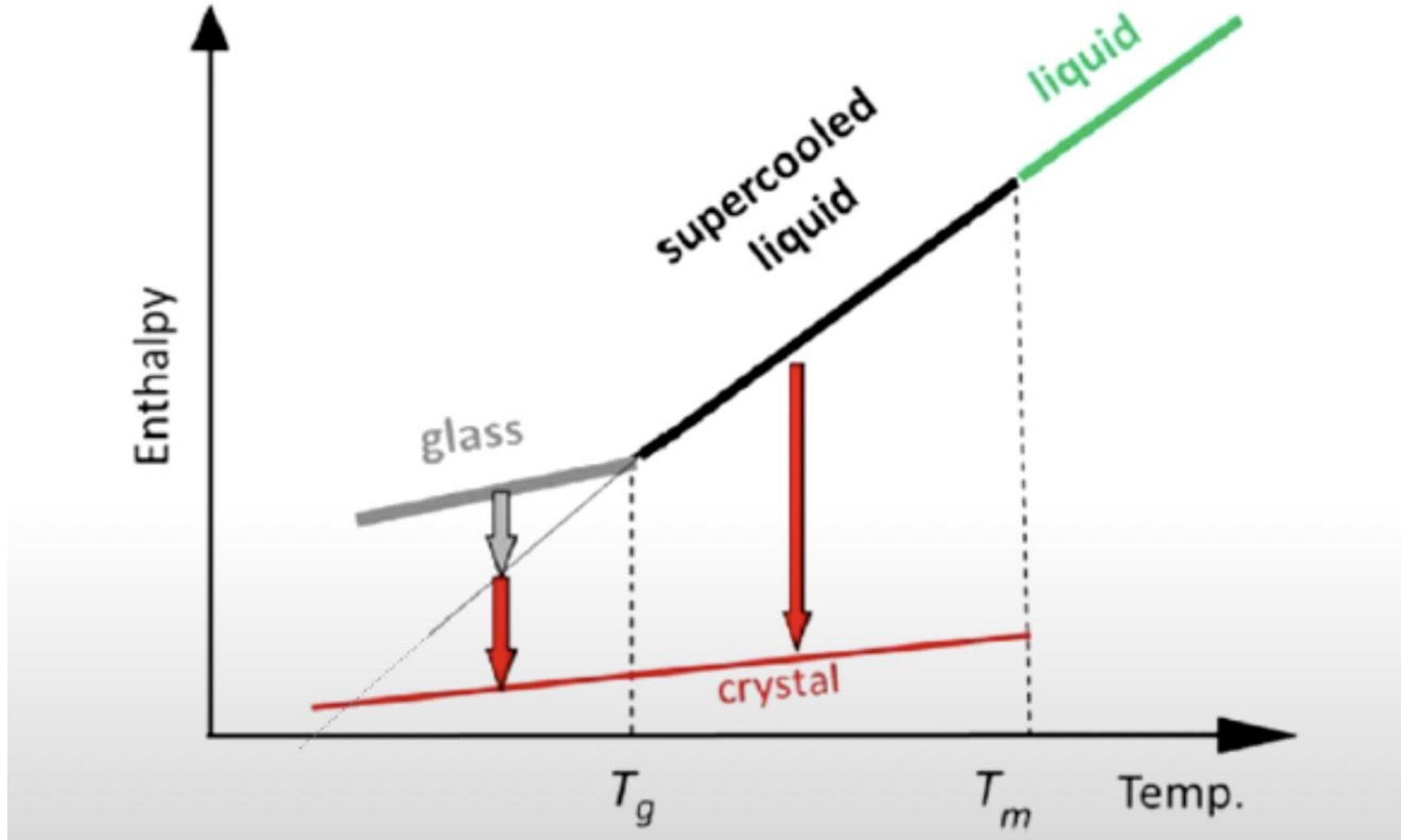


T_g = T range \longrightarrow passaggio da liq. sott. a vetro, T di congelamento

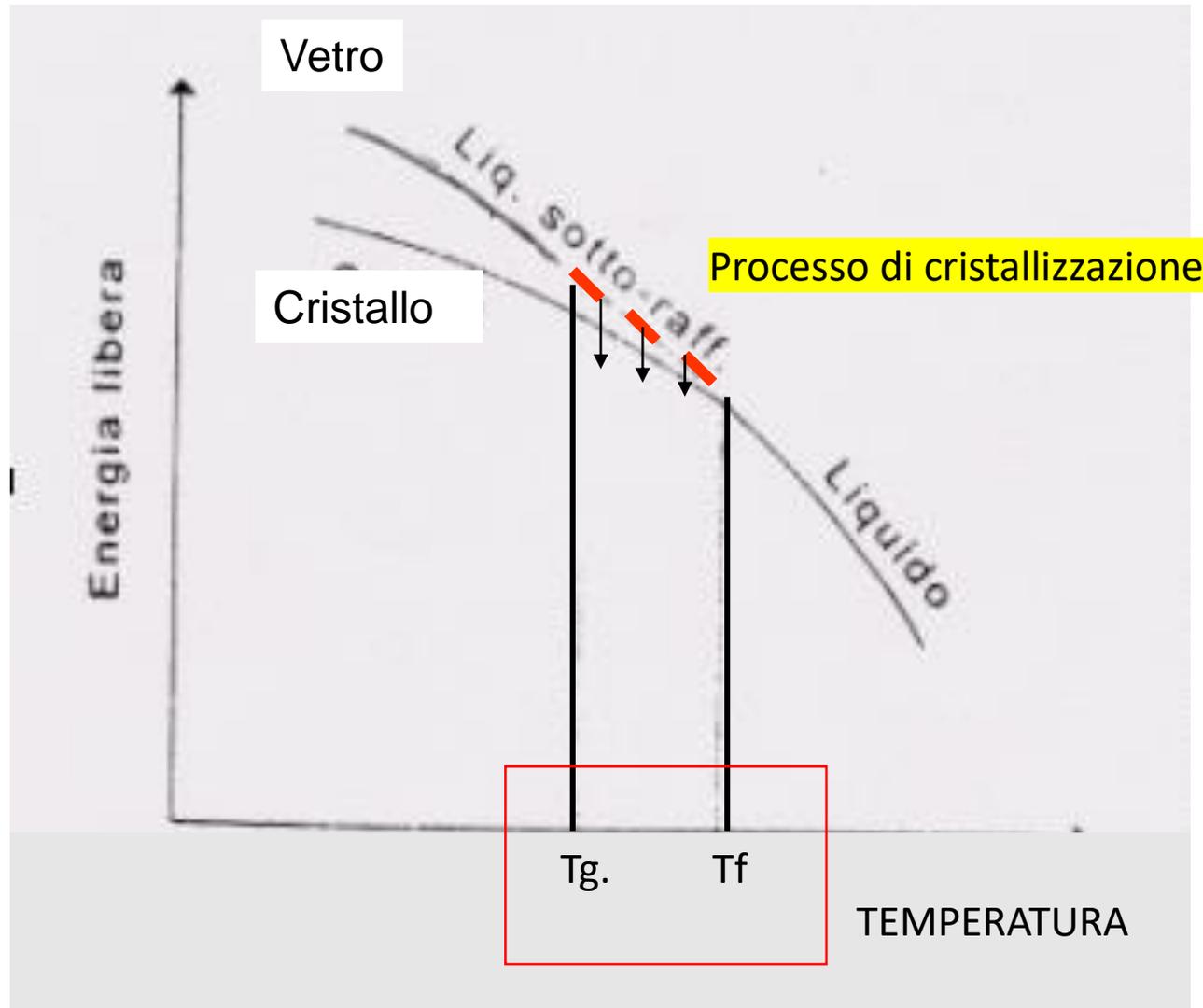
T_f = temperatura di solidificazione

Definizione scienziato 2

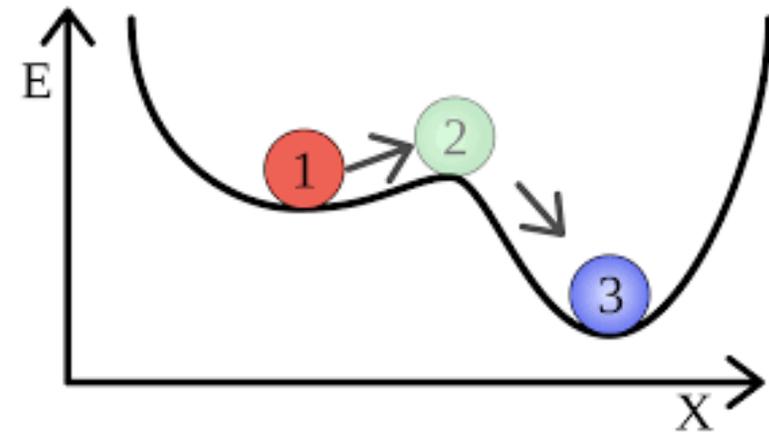
Il vetro può essere definito come uno stato della materia di non equilibrio, che si rilassa continuamente verso lo stato di **liquido sottoraffreddato**



Aspetto termodinamico: il vetro è in uno stato METASTABILE (1), il cristallo in uno stato STABILE (3)

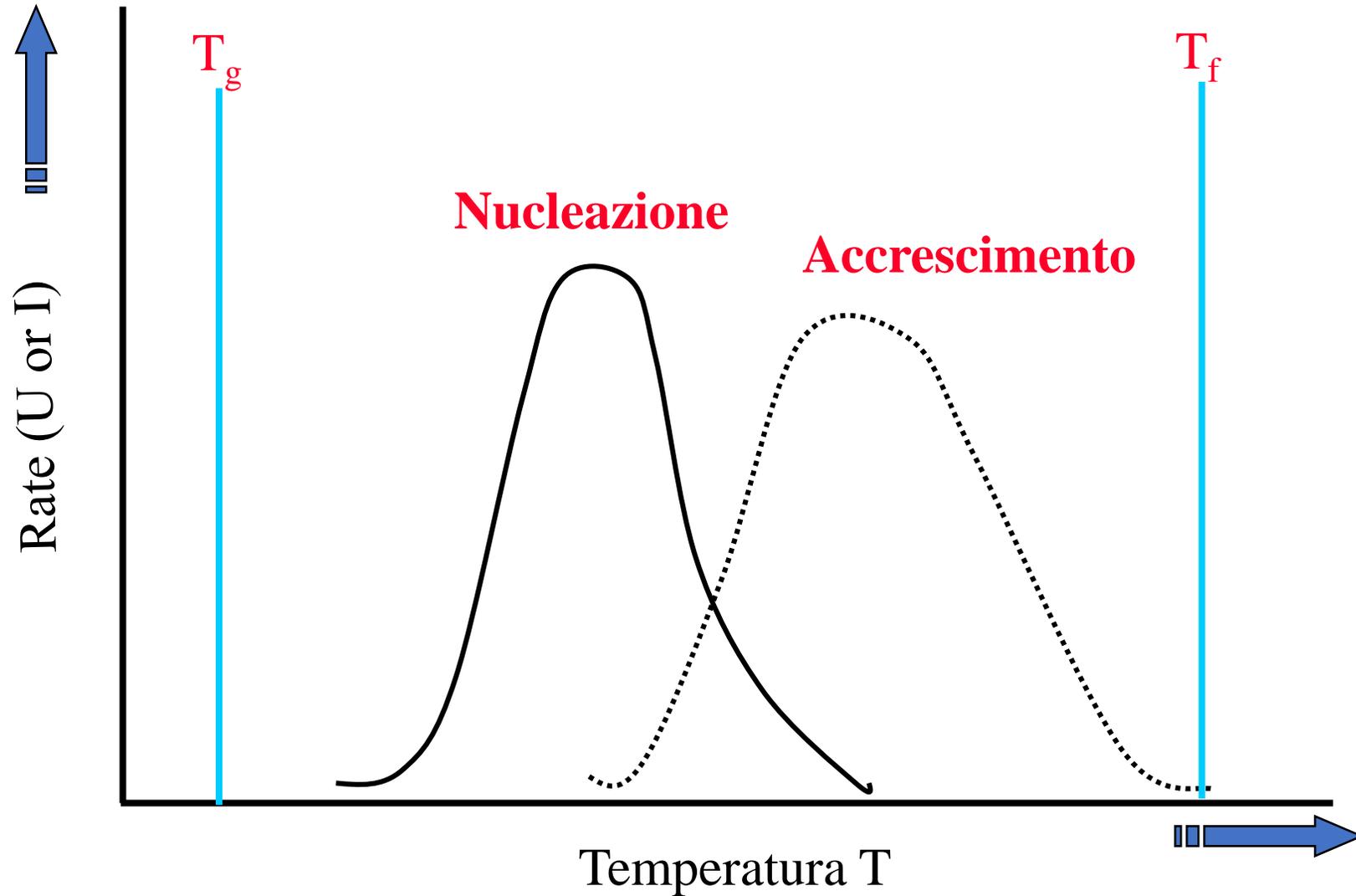


Il vetro quindi se trattato termicamente tra T_g e T_f passa da vetro a vetroceramico!!



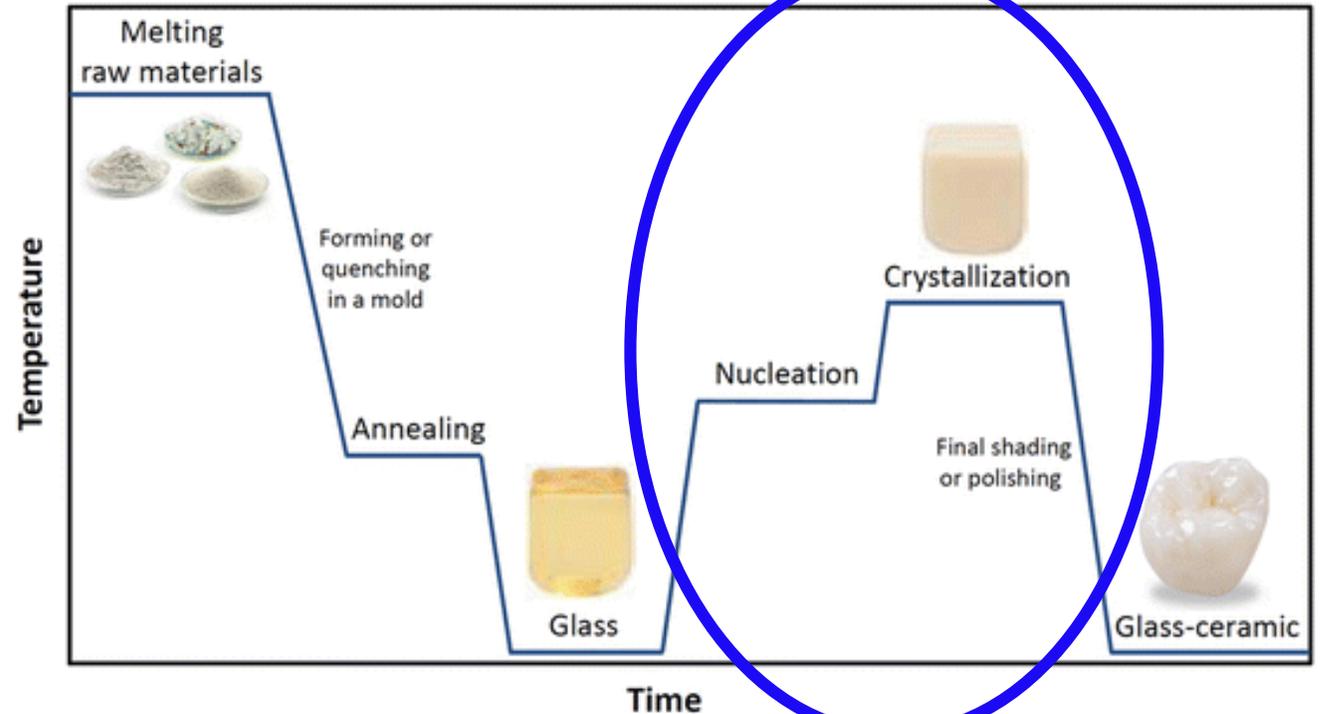
Stato 1 evolve verso lo stato 3

Velocità di **nucleazione** e **accrescimento** =
cristallizzazione o devettrificazione



Cosa è successo nel forno di STOOKEY!?

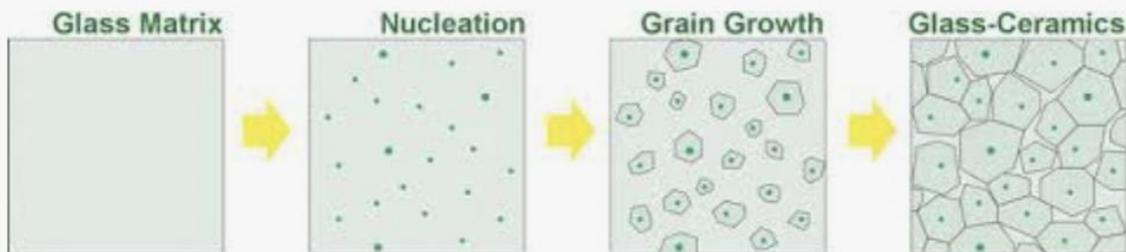
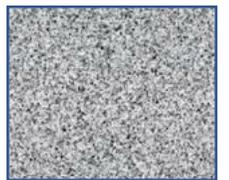
VARIABILI IMPORTANTI:
Temperatura e tempo



Vetro trasparente

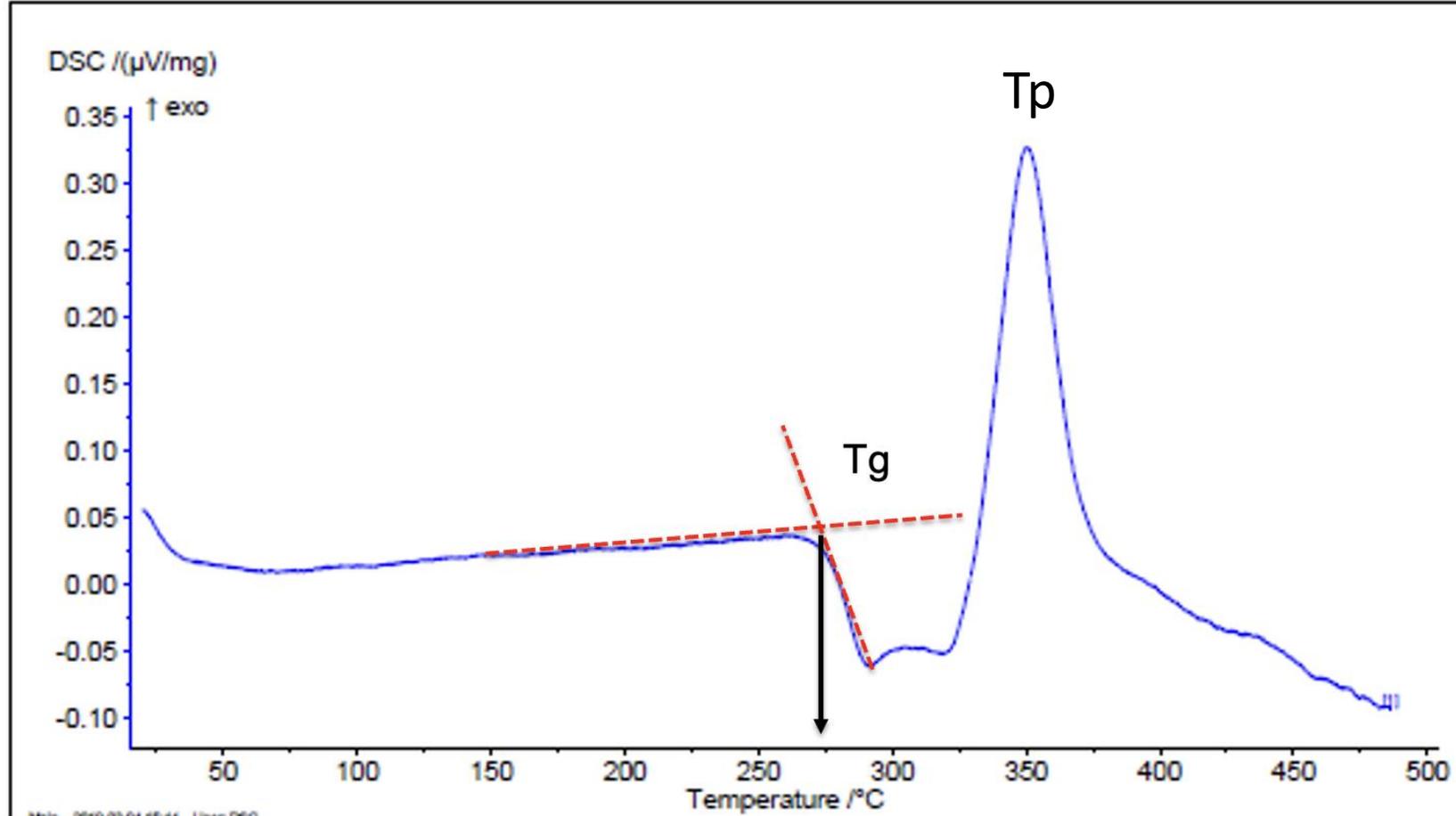


Vetro ceramico



**NB! Approfondimento
meccanismo nei prossimi lucidi...**

Come è possibile capire se un vetro può cristallizzare? Misure in DTA o DSC.



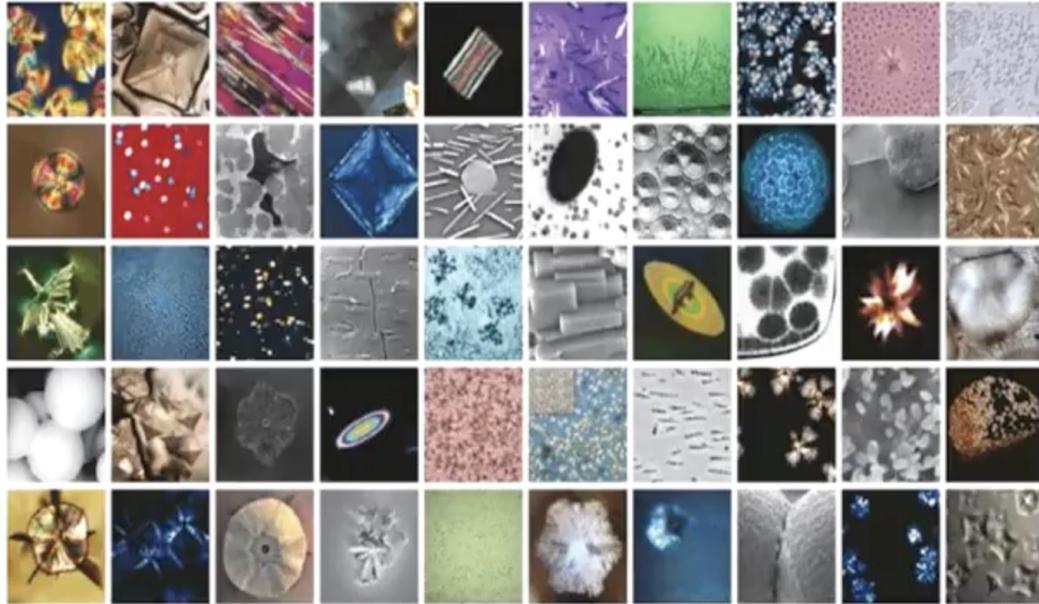
Definizione VETROCERAMICO:

“I vetroceramici sono materiali policristallini ottenuti attraverso un processo controllato di *nucleazione e accrescimento* e si ricavano da vetri «*instabili*».”

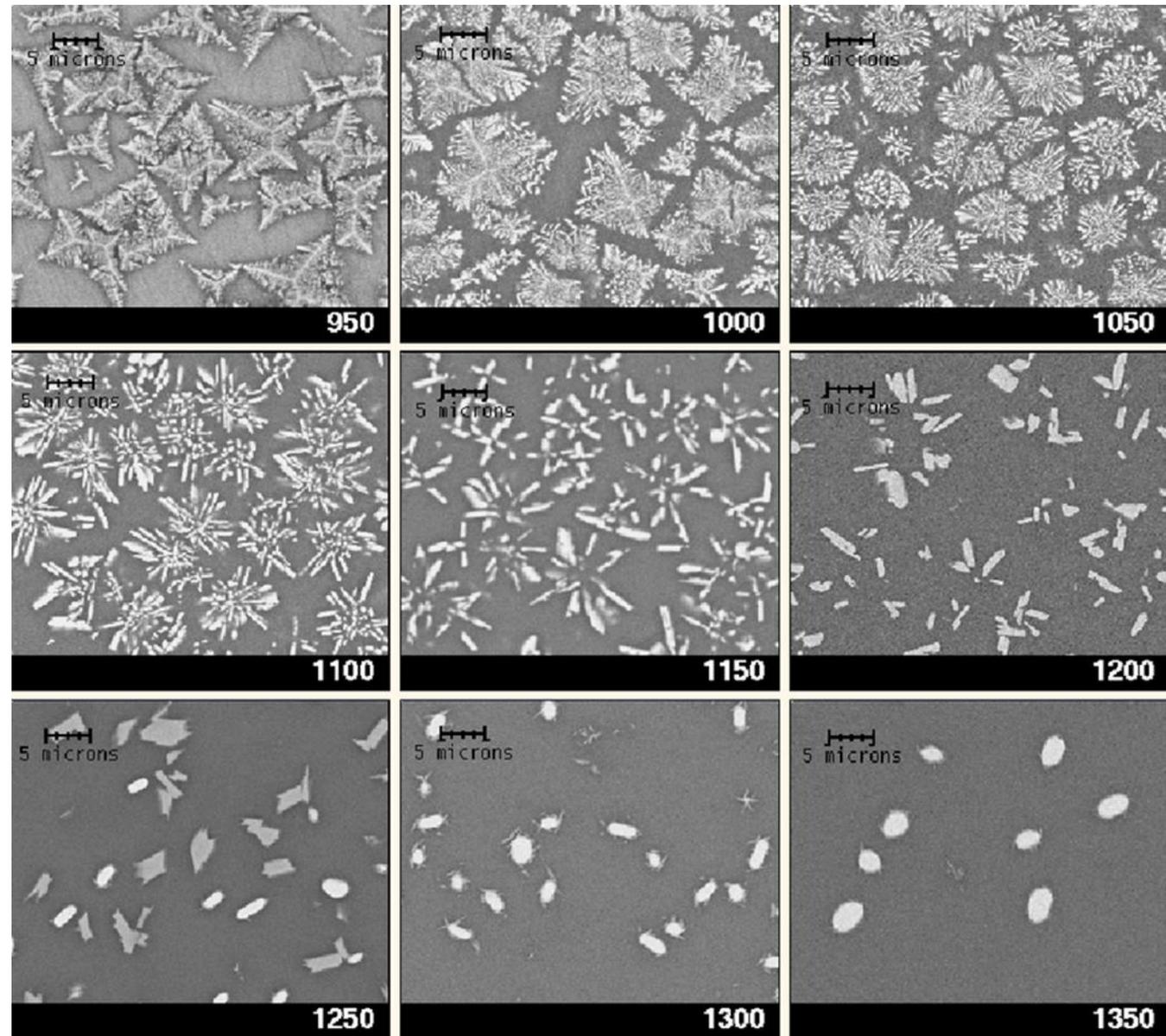
La microstruttura di un vetroceramico presenta quindi cristalli minuti e uniformemente dispersi in una matrice vetrosa.

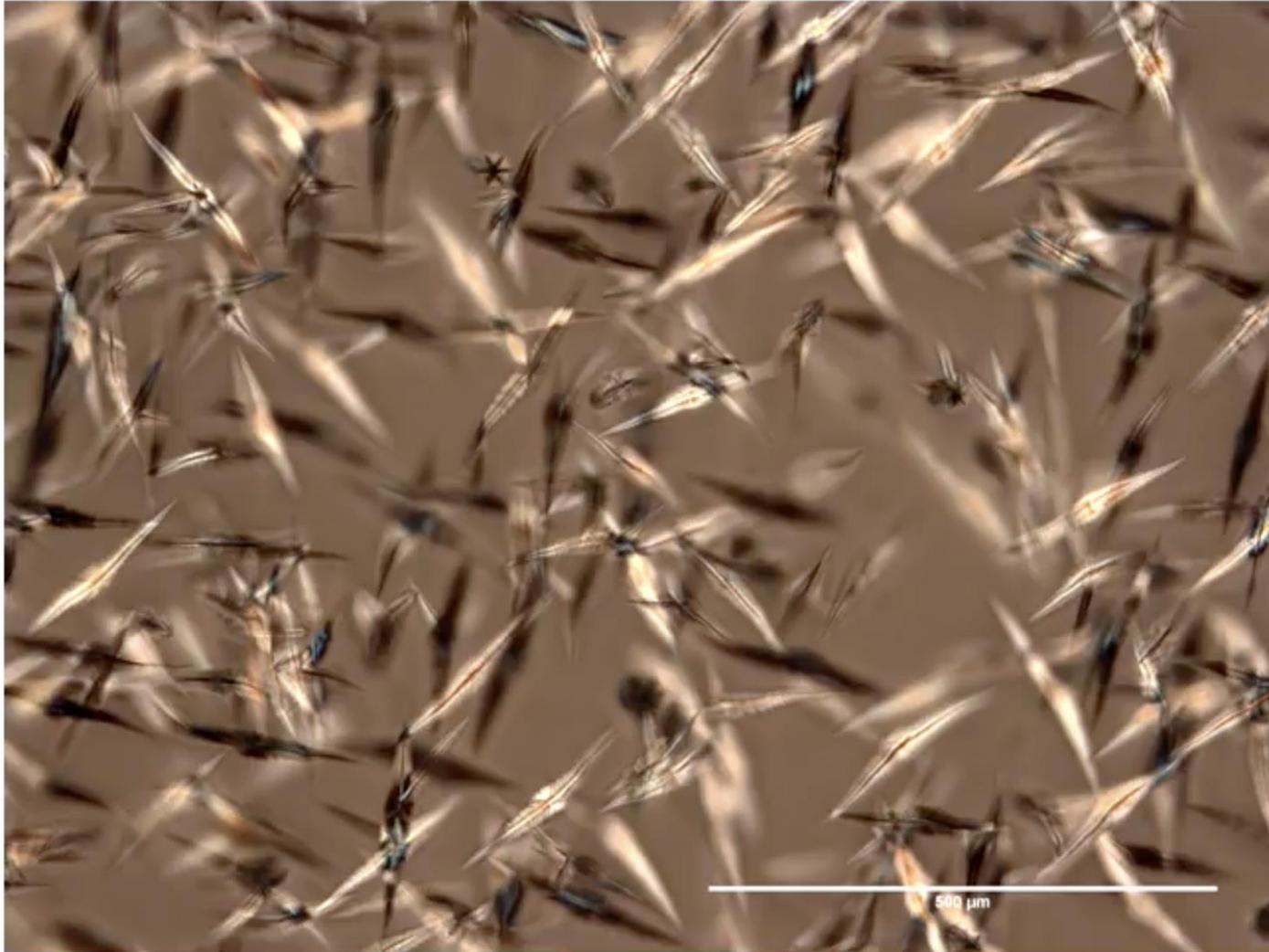
Già nell'antico Egitto si procedeva ad una sorta di rudimentale sinterizzazione di fritte di vetro per ottenere vetroceramiche.

Alcune microstrutture



Dal micron (10^{-6} m) al nm (10^{-9} m)





Hammingbirds
In a $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass

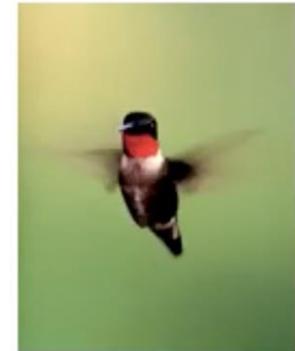


Photo by Vlad Fokin
2011 LaMaV

CRISTALLIZZAZIONE ALL'INTERNO DEL VOLUME DEL PEZZO IN MODO UNIFORME

Cristallizzazione della cordierite $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$



Preparazione di un materiale vetro-ceramico

Caso a): da vetro massivo

Dopo la formatura, il vetro viene riscaldato fino a ottenere una devetrificazione con riduzione della fase vetrosa.

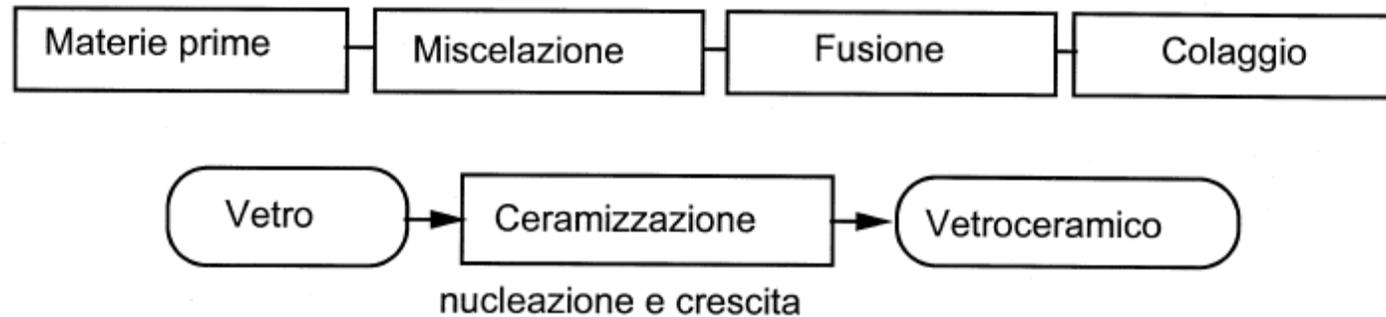


Fig. 1 - Schema del processo di produzione dei vetroceramici -

Caso b): da polveri di vetro

Per sinterizzazione e successiva cristallizzazione di polveri vetrose:
SINTER-CRISTALLIZZAZIONE.

Caso a: da vetro massivo

- La cinetica di cristallizzazione può essere suddivisa in due stadi:

Nucleazione (omogenea ed eterogenea)

- La nucleazione omogenea consiste nella formazione di piccoli volumi di fase cristallina stabile, distribuiti in modo casuale nella massa del vetro, che hanno la stessa composizione. Questa condizione è poco probabile nella pratica industriale
- Si è visto sperimentalmente che un vetro cristallizza in modo molto più facile a partire da posizioni di "interfaccia" che possono esistere nella massa (insoliti, bolle, nucleanti es. ZrO_2 , TiO_2 , Ag, $ZrSiO_4$, SnO, etc).

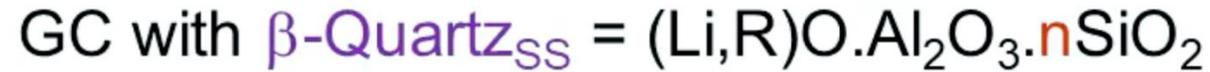
Accrescimento: i nuclei si accrescono promuovendo la cristallizzazione

Alcune composizioni

GC with β -Quartz_{SS} – $(\text{Li,R})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, R = Mg²⁺, Zn²⁺, n=2-10

Components	Vision ® Corning	Zerodur ® Schott	Narumi ® NEG	NeoceramN-0™ NEG	Ceram ® Schott
SiO ₂	68,8	55,4	65,1	65,7	64,0
Al ₂ O ₃	19,2	25,4	22,6	22,0	21,3
Li ₂ O	2,7	3,7	4,2	4,5	3,5
MgO	1,8	1,0	0,5	0,5	0,1
ZnO	1,0	1,6	-		1,5
P ₂ O ₅	-	7,2	1,2	1,0	
F	-	-	0,1		
Na ₂ O	0,2	0,2	0,6	0,5	0,6
K ₂ O	0,1	0,6	0,3	0,3	0,5
BaO	0,8				2,5
CaO					0,2
TiO ₂	2,7	2,3	2,0	2,0	2,3
ZrO ₂	1,8	1,8	2,9	2,5	1,6
As ₂ O ₃	0,8	0,5	1,1	1,0	
Sb ₂ O ₃					0,85
Fe ₂ O ₃	0,1	0,03	0,03		0,23
CoO	50 ppm				0,37
Cr ₂ O ₃	50 ppm				
MnO ₂	-				0,65
NiO				0,06	

Alcune importanti proprietà



“NCS Glass”

Properties	Neoceram™N-0	Ceram®	Robax®
Bending strength (MPa) - 40	140	110	~ 75
Knoop Hardness <500	500	600	-----
E (GPa) 70	90	≤ 95	~ 92
TEC 20-700°C (10 ⁻⁷ .K ⁻¹) 100	- 3	0 ± 1.5	0 ± 3
Tmax - long time (°C) 500	700	700	680
Critical thermal shock (°C)70	800	700	~ 700

IMPORTANTE!!! Generalmente i vetroceramici prodotti con questo processo hanno **zero** porosità residua

Proprietà ottiche

I vetroceramici si presentano usualmente **opachi, bianchi o colorati**, a volte **trasparenti e traslucidi**.

OPACHI (non trasparenti): diametro delle particelle $> \lambda$ luce visibile

BIANCHI o COLORATI: dipende dalla presenza o meno di ioni cromofori

TRASPARENTI: diametro dei cristalli $\ll \lambda$ luce visibile oppure l'indice di rifrazione del cristallo è uguale a quello del vetro

TRASLUCIDI: diametro dei cristalli $\cong \lambda$ luce visibile

Mechanism		Examples presented here	Aspect of the glass-ceramic	
Typical IOX (larger ion for smaller)	In the residual glass	Black fusion formable g.c.	Black, opaque	 700°C-4hr
	In the crystals	Spodumene g.c.	White, opaque	
		Mg-rich β -quartz s.s. g.c.	Transparent	
Surface amorphization		Li-rich β -quartz s.s. g.c.	Transparent	
Phase change		Nepheline g.c.	White, opaque	

THE CHEMISTRY OF COLOURED GLASS

Glass is coloured in 3 main ways. It can have transition or rare earth metal ions added; it can be due to colloidal particles formed in the glass; or it can be due to particles which are coloured themselves. This graphic shows some of the typical chemical elements that are used to colour glass.

SODA-LIME GLASS

COMPOSITION

SiO₂ 70-74%

SILICON DIOXIDE

CaO 10-14%

CALCIUM OXIDE

Na₂O 13-16%

SODIUM OXIDE

Soda-lime glass is the most common glass type, making up an estimated 90% of all manufactured glass. Its uses include containers, windows, bottles, and drinking glasses. The above percentages are a general composition only; other compounds are also present in smaller amounts.



IRON
Fe²⁺



IRON-SULFUR
Fe-S



COPPER
Cu²⁺



CHROMIUM
Cr³⁺



NICKEL
Ni²⁺



GOLD
Au



COPPER-TIN
Cu-Sn



MANGANESE
Mn³⁺



COBALT
Co²⁺



URANIUM
U^{4+/5+/6+}



NEODYMIUM
Nd³⁺



ERBIUM
Er³⁺



SELENIUM-CADMIUM
Se-Cd



CADMIUM
as CdS

These are typical colours, and can be affected by the type of glass as well as the concentration of the colourant. Combination with other elements and compounds can also have an effect on the final colouration of the glass.



Alcune applicazioni:



<https://en.wikipedia.org/wiki/Glass-ceramic>



<https://vetrieradimensionevetro.com/it/vetro-ceramico-decorato-autopulente.html>

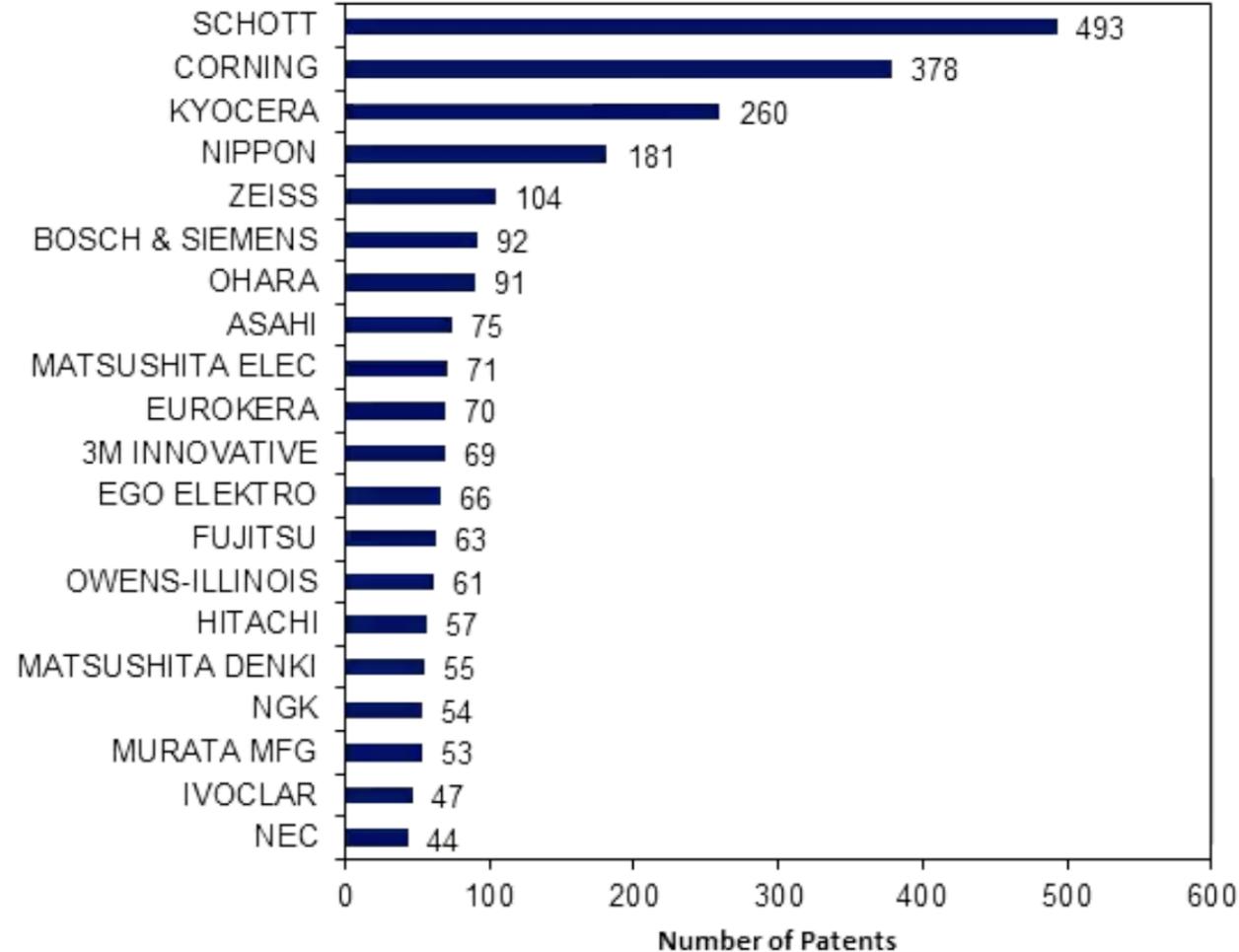


<https://www.schott.com/en-nl/markets/aviation-astro-and-space/telescopes>



<https://www.corning.com/worldwide/en/innovation/the-glass-age/glass-a-clear-solution/glass-ceramics.html>

I VC brevettati nel mondo (non è stata conteggiata la Cina...)



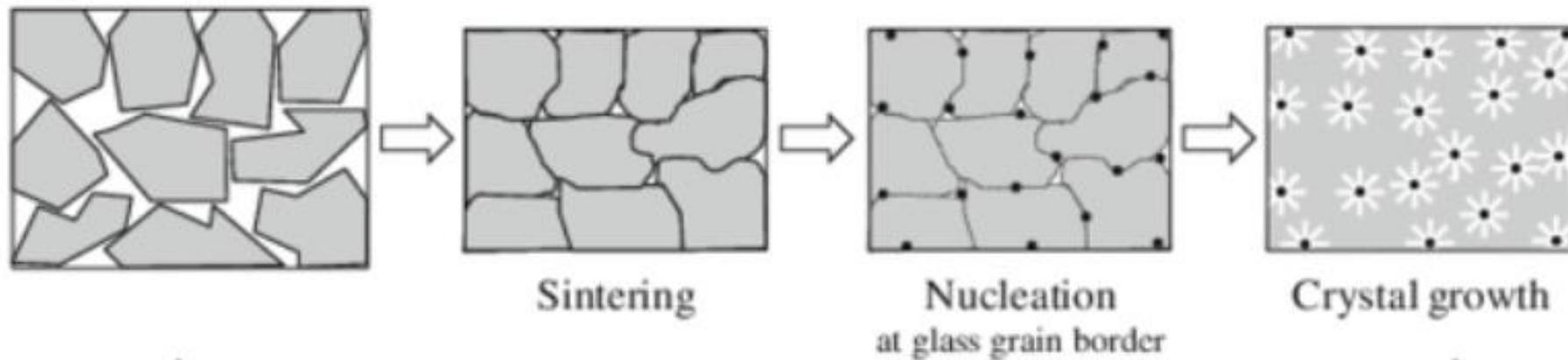
Am. Cer. Soc. Bull., May 2015

Statistical Overview of Glass-Ceramic Science and Technology

Maziar Montazerian, Shiv P. Singh, Edgar D. Zanotto

Caso b: da polveri di vetro

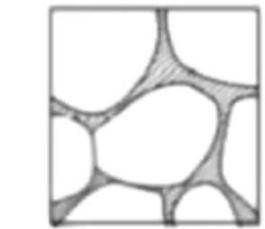
- Il processo è chiamato **sinter-cristallizzazione**, è quello che si verifica partendo da polveri di vetro (es. fritta macinata)



Con il termine "sinterizzazione" si intende il processo di densificazione di un compatto di polveri quando è riscaldato ad alte temperature. Comprende la rimozione della porosità tra le particelle di partenza, la coalescenza e la formazione di forti legami tra le particelle adiacenti

IMPORTANTE!!! Generalmente i vetroceramici prodotti con questo processo hanno una **porosità residua**

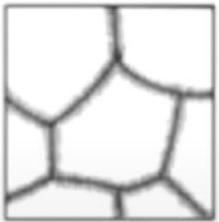
Meccanismo più complesso perché vi è anche il processo di sinterizzazione



(1) Granules of CaO
-Al₂O₃-SiO₂ glass.



(2) Sintering
(850°C).



(3) Nucleation at
granule interface.



(4) Crystallization of
β-wollastonite (1150°C).

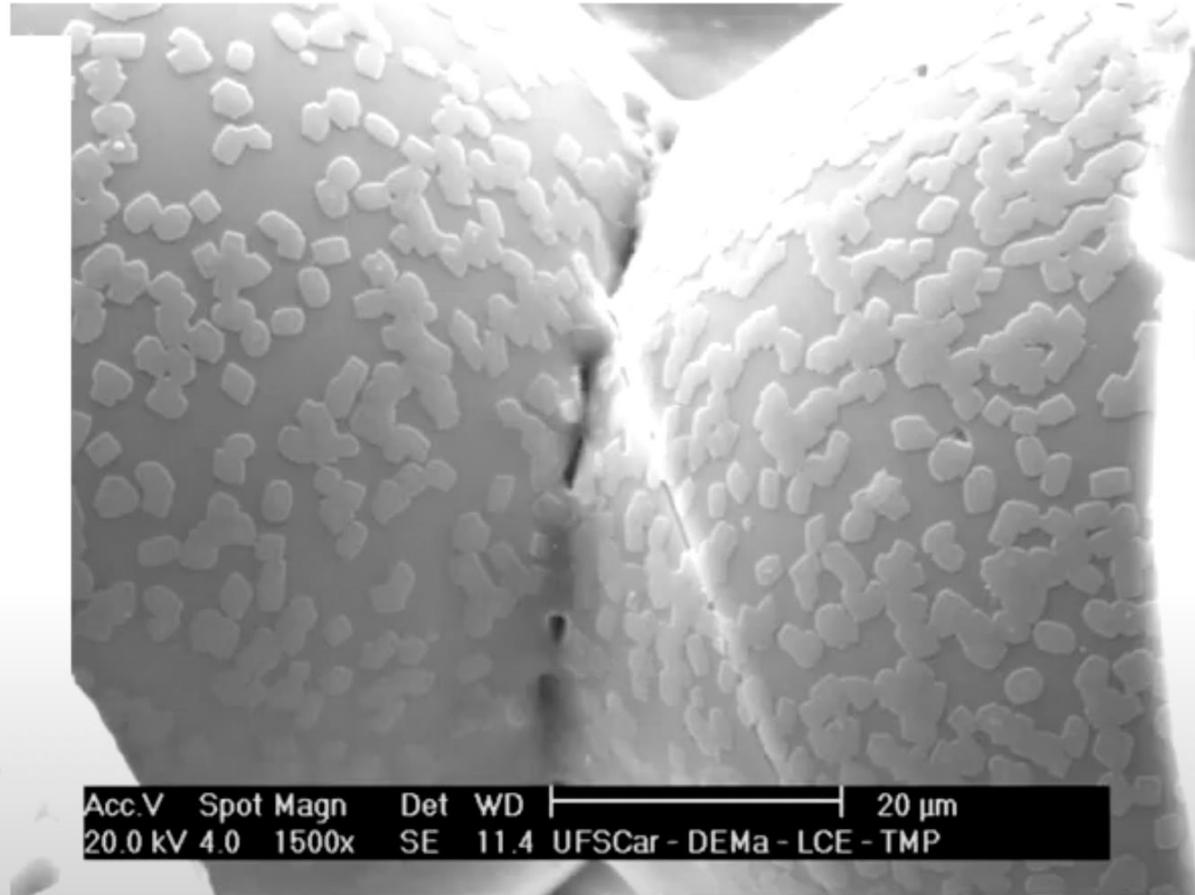


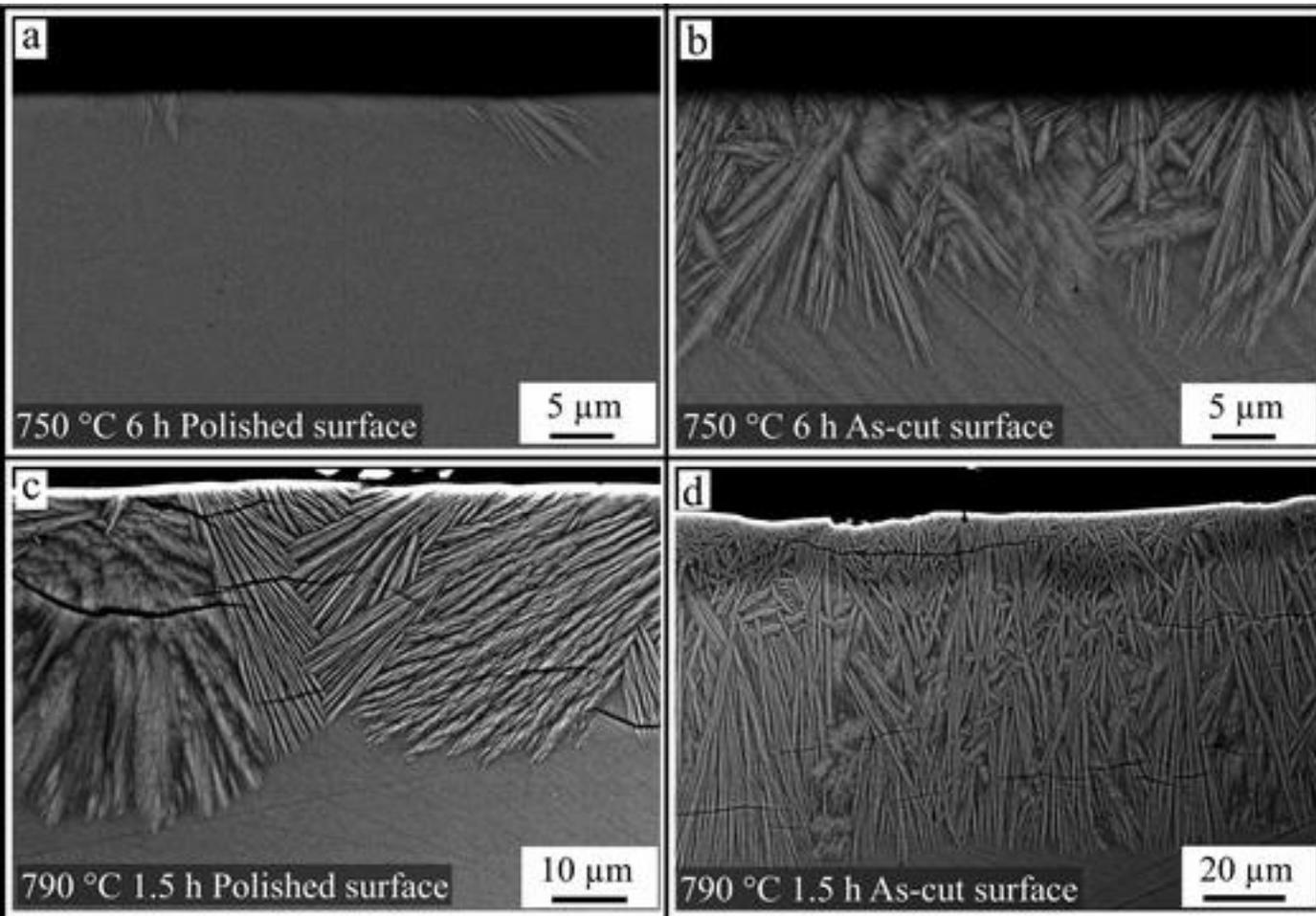
Photo by Vivi Oliveira and Rapha Reis (2009) LaMaV

**VARIABILI
IMPORTANTI:**

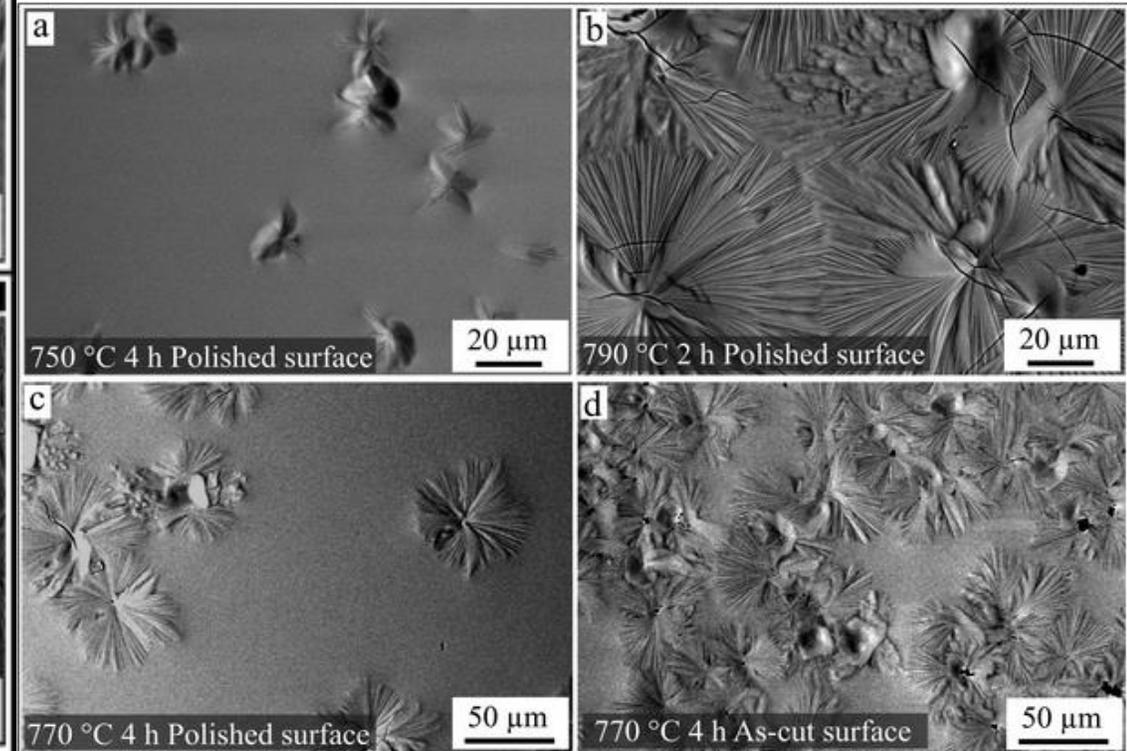
- temperatura
- tempo
- granulometria
delle polveri
- (*pressione*)

Qual è la grossa differenza tra i due processi?

Nella sinter-cristallizzazione il processo di cristallizzazione è superficiale!!



Michael Kracker et al. : [10.1039/C7RA08587G](https://doi.org/10.1039/C7RA08587G) (Paper)
Germany



Alcune applicazioni



BIOMATERIALI

SMALTI VETROCERAMICI

**MATERIALI DA
COSTRUZIONI**

ATTENZIONE, IMPORTANTE!!

Alcuni vetri presentano cristallizzazioni superficiali, altri di volume, in questo caso non dipende dalla granulometria ma dalla composizione chimica del vetro!! E per finire...

Brought to you by Sistema Bibliotecario | Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia



Scopus

Search

Sources

SciVal ↗



The new, enhanced version of the search results page is available. Give the new page a try and share any feedback before it is finalized.

Try the new version

27,225 document results

TITLE-ABS-KEY (glass-ceramics)

Edit Save Set alert

11 Ottobre 2022



Grazie per l'attenzione!

cristina.siligardi@unimore.it

DOMANDE?