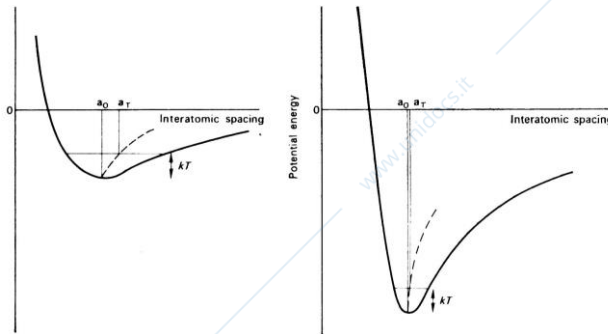


CTE:

Il coefficiente di dilatazione termica lineare viene definito come $\alpha = \frac{1}{l_0} * \frac{dl}{dT}$, e si misura in $^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Per il vetro, a differenza dei materiali cristallini, α è isotropo ed è riferito a un "legame medio" che tiene conto della natura disordinata del reticolo e dei diversi tipi di legami presenti. Il coefficiente di dilatazione volumetrica β viene invece stimato essere $\sim 3\alpha$. L'aumento di T provoca una dilatazione del materiale dovuta all'aumento dell'ampiezza di vibrazione degli atomi e della loro distanza media. Il coefficiente α , da un punto di vista energetico, è spiegato dalla variazione di energia e dalla non simmetria della curva di Condon-Morse, che descrive l'andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza di legame: legami forti (di tipo covalente), sono caratterizzati da una curva più simmetrica e con minimo pronunciato, e quindi da valori di α piccoli, a differenza dei legami deboli che invece presentano una curva meno simmetrica e meno profonda, con valori quindi maggiori di α .



Bisogna inoltre considerare la struttura del materiale, poiché la presenza di vibrazioni trasversali può ridurre l'effetto di dilatazione dovuto alle vibrazioni longitudinali: ecco perché ad esempio la silice vetrosa ha α minore rispetto a quella cristallina.

Metodi di misura: Il coefficiente di dilatazione termica viene misurato sperimentalmente con diversi metodi. Un primo metodo consiste in una prova dilatometrica: il campione di silice (ad esempio) viene collocato all'interno di un canale e su di esso è appoggiato, con una leggera pressione, un trasduttore che serve a registrarne le variazioni dimensionali, mentre una termocoppia permette un costante monitoraggio della T durante il riscaldamento controllato. Quella che si ottiene è una curva dilatometrica, in cui si riporta la deformazione $\frac{\Delta l}{l_0}$ in funzione della T: è possibile osservare una quasi linearità tra deformazione e T.

Caratteristica è inoltre la presenza, a $T > T_g$, di un punto di rammollimento dilatometrico (viscosità = $10^{11.5}$ poise) in cui si ha il bilanciamento tra la dilatazione termica e lo scorrimento viscoso causato dalla forza esercitata dal trasduttore, con inversione quindi della deformazione. Altri metodi di valutazione di α sono la filatura di due vetri accoppiati, il campione e lo standard, in cui si risale a α misurando la deflessione, e l'accoppiamento a caldo in cui si valutano, per il campione e il vetro standard, le tensioni interfacciali per via ottica (birifrangenza). L'accuratezza con cui si può valutare α è di circa $0,04 * 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$.

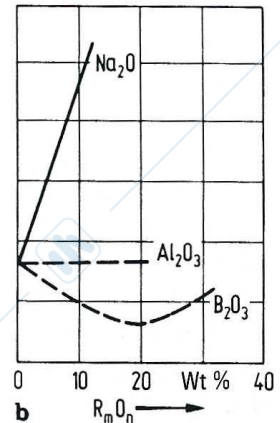
Temperatura: Come accennato in precedenza, al di sotto della T_g , α non è costante: esso aumenta leggermente all'aumentare dell'intervallo di T di analisi, e per questo si fa riferimento a un valor medio (a 20-300°C).

Storia termica: L'effetto della storia termica del materiale sul CTE si registra nella presenza nel fenomeno della stabilizzazione per campioni che vengono scaldati a velocità inferiore della velocità di raffreddamento con cui sono stati preparati. Questo si presenta come un "cambio di pendenza" nella curva dilatometrica.

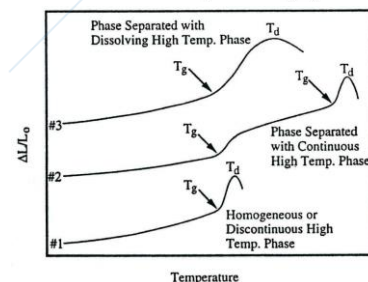
Composizione: Per quanto riguarda l'effetto della composizione, è molto importante controllare il contenuto di impurezze e degli ossidi modificatori/intermedi. Infatti la dilatazione termica è una proprietà additiva dei vetri: $\alpha = \alpha_i * p_i$, dove α_i sono i contributi specifici di ogni ossido, e p_i sono i pesi calcolati sulla % di silice presente. Piccole variazioni di composizione possono comportare grandi variazioni in α , e questo

diventa particolarmente importante nel caso dell'accoppiamento del vetro con altri materiali. In particolare α cresce all'aumentare del contenuto di ossido alcalino R2O: questo perché si hanno sempre più ossigeni non pontanti, in seguito alla depolimerizzazione del reticolo, e diminuisce la simmetria vibrazionale dello stesso. L'effetto degli ioni alcalini dipende però dalla loro forza di campo: maggiore è, maggiore sarà la rigidità del reticolo e minore l'asimmetria di vibrazione, e quindi minore sarà l'aumento del coefficiente α .

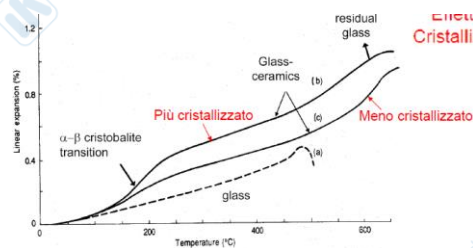
Gli ioni alcalino terrosi, avendo minore intensità di campo, hanno un effetto più debole sull'aumento di α . Il PbO invece, consente di realizzare vetri ad alto α . Nel caso del B_2O_3 si può osservare l'effetto dell'anomalia del boro, che porta ad una diminuzione di α nella coordinazione 3, meno rigida; Al_2O_3 non modifica la simmetria di vibrazione del reticolo.



Separazione di fase: se $T_D - T_g > 50K$ ($T_D = T$ di rammollimento dilatometrico), il vetro è probabilmente costituito da due fasi. Questa caratteristica la si può vedere dalla curva, che risulta modificata.



Influenza cristallizzazione: L'effetto della cristallizzazione sul CTE dipende dalla quantità di fase cristallizzata/amorfa presente e dai rispettivi α : l'espansione è più elevata maggiore è la quantità di fase cristallina, con presenza di uno "scalino" nella curva dovuto alla transizione α - β cristobalite. Inoltre, nella curva più in alto, non si nota l'espansione associata alla transizione vetrosa.



Usi e applicazioni: $\alpha > 6 \cdot 10^{-6}$ VETRI MOLLI (SSL, al PbO, per giunzioni); $\alpha < 6 \cdot 10^{-6}$ VETRI DURI (boro silicatici, SiO_2 , allumino-silicatici) ideali per resistere a shock termici. Il CTE è un parametro fondamentale se si vuole controllare la dilatazione del materiale. Inoltre nei sistemi vincolati si possono generare, al raffreddamento, delle tensioni termiche, di trazione in superficie, che possono portare a rotture. CTE piccoli danno quindi maggior resistenza allo sbalzo termico. Le tensioni indotte al raffreddamento dopo formatura possono essere transienti (raffreddamento da $T < T_g$, provoca shock termico perché raffreddamento da fase solida con velocità diverse superficie e cuore) o permanenti (raffreddamento da $T > T_g$): queste possono essere eliminate con la ricottura dell'oggetto formato, mentre benefiche sono piccole tensioni di compressione superficiale (tempra).

Vetri ULE (ultra low expansion): per componenti ottici, telescopi, sono vetri del sistema SiO_2-TiO_2 : le vibrazioni trasversali degli O del legame Si-O-Ti contrastano le vibrazioni longitudinali della silice.