

Glass.

What is glass?

Il vetro è un **solido amorfo che mostra il fenomeno di transizione vetrosa** durante raffreddamento. È un materiale in generale sottoforma di ossido e con struttura e proprietà diverse rispetto i solidi cristallini.

CRISTALLI	VETRI
Sistema ordinato	Sistema disordinato
Ordine a lungo raggio	Ordine a corto raggio
Lunghezze ed angoli di legame costanti	Lunghezze ed angoli di legame variabili
Anisotropia	Isotropia
Piani di frattura preferenziali	Frattura random
Transizione di fase	No transizione di fase

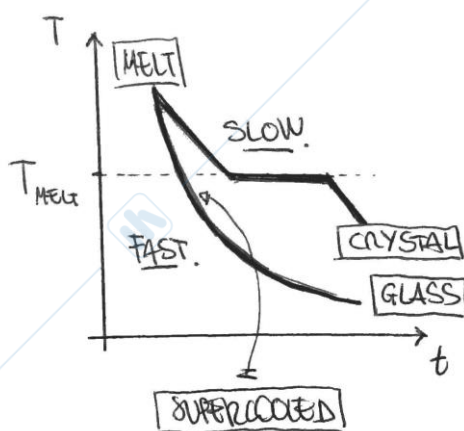
Il vetro ha notevoli caratteristiche che lo rendono unico per certe applicazioni:

- DISORDINE, ma non struttura random
- SOLIDO, ma con la struttura di un liquido
- FRAGILE
- VOLUME LIBERO, che permette la diffusione di certi gas attraverso il vetro stesso

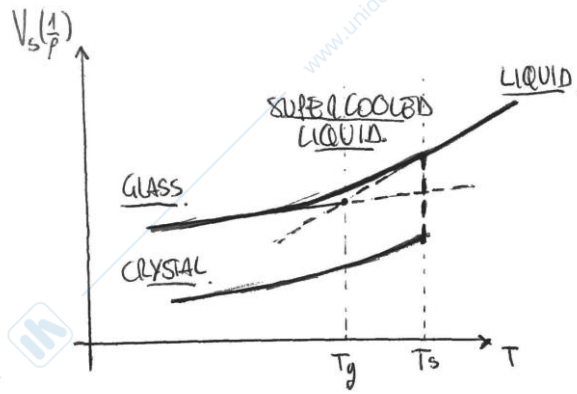
E risulta utile per la sua RESISTENZA (maggiore di polimeri e metalli), TRASPARENZA, REOLOGIA ed INERZIA CHIMICA.

>Sostanze che formano vetro. Esse possono essere sostanze organiche, soluzioni acquose ma anche elementi puri. Dal punto di vista di un fuso, esso può formare vetro in condizioni di raffreddamento normale (10:100°C/min), se presentano un alta viscosità vicino alla temperatura di fusione.

>Fenomenologia di formazione del vetro. Quello che contraddistingue un vetro da un cristallo è l'assenza di transizione di fase tra due stati ed invece la presenza di una **trasformazione continua** da liquido a solido. Si consideri quindi il raffreddamento di un fuso. Man mano che la temperatura scende il sistema si muove verso un primo stato di **supercooled liquid** ed in un secondo momento verso un sistema "congelato", che è appunto il vetro.



Si può dire quindi che la trasformazione di un fuso in vetro non avviene lungo un percorso in equilibrio ed è direttamente legata alla **cinetica**.



- (1) **LIQUIDO**. Alta T , alto V_s . ORDINE A CORTO RAGGIO ed ELEVATA DISPERSIONE ATOMI NEL SISTEMA.
- (2) Variazione del V_s .
- (3) **CRISTALLIZZAZIONE**. È avvenuta TRANSIZIONE DI FASE. È un solido a tutti gli effetti.
- (3') **SUPERCOOLED LIQUID**. Il fuso si comporta ancora come un liquido ma è un solido (a tale T non può esistere un liquido). È in questa regione di temperatura che è presente la **transizione vetrosa (T_g)**. Tale zona è molto particolare: le lunghezze di legame rimangono invariate ma il V_s è differente.
- (4') **VETRO**. Al di sotto della T_g il movimento del liquido diventa difficile ed il sistema non ha abbastanza energia per muoversi ancora --> **congelamento** del sistema come solido amorfo, o meglio, rimane la stessa struttura che c'era al di sopra della T_g , con l'**unica variazione** legata alla **lunghezza dei legami**.

Dato che la trasformazione in vetro è legata alla cinetica, si può dire che è **possibile ottenere vetro da qualsiasi fuso, a condizione che la velocità di raffreddamento sia maggiore di quella richiesta per la cristallizzazione**.

>**Regione di transizione vetrosa**. La T_g non è un unico valore di temperatura ma un *range* al di sotto del quale un fuso diventa un solido rigido dopo raffreddamento. Tale regione di temperatura è anche legata alla velocità di raffreddamento: più questa fase è rapida, meno tempo si dà al sistema per riorganizzarsi e più alta risulterà la temperatura di congelamento sotto alla quale il sistema non è più in grado di muoversi. La temperatura di transizione varia con il sistema ma a tale T qualsiasi sistema ha la stessa viscosità, pari a $10^{12.5}$ Pas. Può essere misurata con DTA, dilatomètria o tramite valore di resistività.

Conditions of glass formation – STRUCTURAL POINT OF VIEW.

La struttura di un vetro è vicina a quella del liquido da cui è stato generato. L'analisi strutturale cerca di predire quali sostanze sono in grado di formare un vetro, o meglio, se dal sistema in esame è possibile ottenerlo. La teoria però più avanzata in grado di determinare le condizioni per ottenere un vetro è quella descritta da Zachariasen (1932). Questa si basa sul concetto di "**network disordinato**": sia un cristallo che un vetro hanno la stessa composizione e stesso tipo di legami tranne che per la perdita di ordine a lungo raggio. In particolare si può dire che **un vetro ha le stesse unità di un cristallo ma che sono unite in modo diverso (come angoli e lunghezze di legame)**.

Secondo Zach è inoltre possibile dividere gli ossidi in tre tipologie:

- OSSIDI FORMATORI, cioè in grado di realizzare un vetro da soli ($NC=3,4$)
- OSSIDI MODIFICATORI, ovvero in grado di interrompere la continuità del network vetroso tramite "depolimerizzazione" ($NC>6$)
- OSSIDI INTERMEDI, che possono essere sia formatori che modificatori a seconda della loro quantità e composizione ($NC=4,6$)

Conditions of glass formation – KINETIC POINT OF VIEW.

Come detto la velocità di raffreddamento deve essere maggiore di quella richiesta per la cristallizzazione se vogliamo ottenere un vetro. In particolare è possibile definire per ogni sistema una velocità di raffreddamento critica tale per cui, se quella del mio sistema è maggiore, sono in grado di ottenere un vetro.

>Devettrificazione. I vetri sono materiali non in equilibrio e tendono quindi a cristallizzare per minimizzare la loro energia. Il fenomeno di “devettrificazione” avviene nei vetri già formati per trasformazione dello stesso in cristallo a causa della presenza di elementi che si comportano come centri di nucleazione. Tale tecnica è utilizzata per ottenere *glass ceramic*.

Specific glass structures.

>Single Oxide Glasses. Sono OSSIDI FORMATORI.

- *Vetro SiO₂.* La struttura si basa sui tetraedri di silice, è caratterizzata da forti legami (alta T_g).
- *Vetro B₂O₃.* La struttura è composta da unità tetragonali piatte e da un network debole (bassa T_g).
- *Vetro P₂O₅.* La struttura si basa su tetraedri di PO₄ con l'ossigeno legato con doppio legame che non è pontante --> bassa T_g.

>Multicomponent Glasses.

- *Binary Alkali Silicates* --> La struttura è caratterizzata da un ossido formatore ed un elemento alcalino, che si comporta come OSSIDO MODIFICATORE. La presenza di tale sostanza provoca la riduzione della viscosità (promuove la fusione) e della T_g, e l'aumento della densità e conduttività elettrica. Il loro effetto è essenzialmente quello di **depolimerizzare** il network tramite la creazione di **ossigeni non pontanti**, e l'introduzione di ioni alcalini nei vuoti della struttura. Ma la variazione della struttura è anche legata al raggio del catione alcalino e alla forza di legame tra catione ed ossigeno. Risulta infatti che diversi ossidi modificatori determinano vetri con diverse temperature di transizione e proprietà perché tendono a variare in modi diversi il network.
- *Intermediate Oxides* --> Si tratta di BeO, Al₂O₃, TiO₂ e ZrO₂. Sono ossidi in grado di comportarsi come formatori o modificatori a seconda della loro composizione e quantità. Si consideri ad esempio Al₂O₃ : esso non forma vetro da solo ma se viene aggiunto ad un network di silice, si comporta come modificatore! Quando invece viene aggiunto ad un sistema binario, dove è già presente un ossido modificatore, tende a comportarsi come formatore! Tutto è però legato alla quantità aggiunta (se quantità di Al è inferiore a quella del metallo alcalino modificatore, si comporta come formatore).
- *Alkali Borate Glasses* --> “**boron anomaly**” --> si consideri l'aggiunta di un ossido alcalino al network di vetro B₂O₃. Man mano che la quantità di ossido aggiunta aumenta, tendono ad aumentare la viscosità e la temperatura di transizione perché si viene a creare un forte legame --> si comporta come formatore. Se però la quantità di ossido alcalino aumenta ancora si ha, ad una certa quantità, l'inversione del comportamento dell'ossido a modificatore --> viscosità e T_g si riducono.
- *Glass with Anionic Modification* --> ovvero la modifica del network di silice tramite sostituzione di ossigeno con carbonio (4+) o azoto (3+). Tale modifica comporta un aumento della resistenza del vetro perché il maggiore numero di ossidazione favorisce la formazione di network e quindi la rigidità del sistema.
- *Metallic Glasses* --> non si tratta di ossidi ma metalli che a partire da fuso vengono opportunamente raffreddati consentendo la formazione di una struttura vetrosa.

Phase separation phenomenon.

Il raffreddamento di un fuso può comportare il fenomeno della "separazione di fase". In particolare tale effetto si può notare ogni 4nm all'interno della struttura di un vetro.

>Spiegazione termodinamica.

Si prenda in considerazione un sistema di liquidi composti da diversi elementi: quando vengono miscelati si può creare una miscela *omogenea* o *eterogenea*. Dal punto di vista energetico quando si miscela si varia il ΔG , la sua variazione determina se la miscelazione può avvenire oppure no:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

con ΔS sempre positivo (aumenta numero combinazioni) e ΔH che dipende dall'affinità tra le specie del sistema. In particolare, sia che il termine sia positivo o negativo, la riduzione della T comporta la presenza di due fasi separate non immiscibili tra loro, mentre l'aumento di T comporta la riduzione di energia libera -> sistema diventa miscibile. Allora si può dire che **il comportamento di una miscela di liquidi (o vetro) dipende sia dalla composizione del sistema che dalla temperatura**, e la presenza di eterogeneità nella struttura è dovuta all'esistenza di un certo *gap di miscibilità* in una certa regione di % e T .

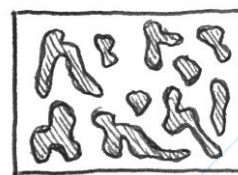
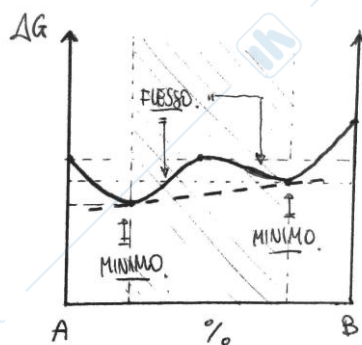
Tale regione ha la classica forma della cupola: una composizione che sta dentro tale zona dà luogo a due fasi liquide di composizione rispettivamente le estremità della cupola.

- ➔ Se il *gap di miscibilità* è **sopra** la curva di liquidus, la separazione di fase avviene in **scala macroscopica** --> "**LIQUID-IN-LIQUID PHASE SEPARATION**" --> tale situazione si verifica nel caso di un sistema con bassa viscosità ed elevata mobilità delle componenti --> rapida separazione di fase -> il vetro risulta **opaco!**
- ➔ Se il *gap di miscibilità* è **sotto** la curva di liquidus, la separazione di fase avviene in **scala microscopica** --> "**GLASS-IN-GLASS PHASE SEPARATION**" --> il sistema ha un'elevata viscosità e non permette una rapida separazione di fase, ma tale da avvenire in piccole regioni --> il vetro risulta **trasparente!**

La separazione di fase può anche avvenire in un altro modo. Infatti tale fenomeno tende a verificarsi se la curva che descrive l'andamento di energia libera del sistema, in funzione della composizione, mostra due minimi ed un massimo tra loro.

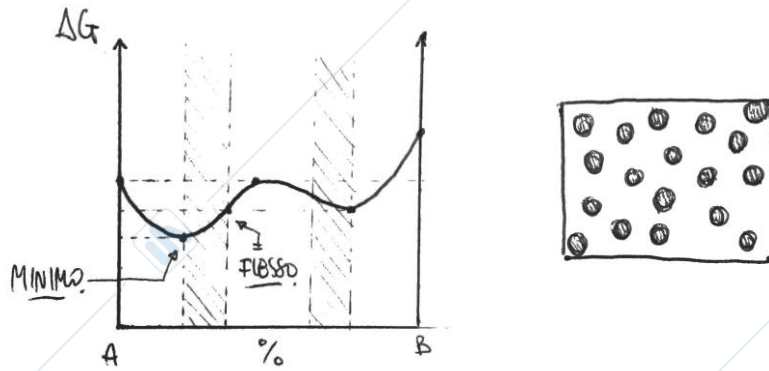
In termini di energia allora, una soluzione la cui concentrazione sta tra i due minimi, non è stabile, ma tende a minimizzare la sua energia libera separandosi in due fasi di composizione corrispondente ai due minimi. Si può dividere questo fenomeno in due diverse situazioni:

- ➔ Se la concentrazione si trova **tra i due flessi**, la separazione di fase avviene come una "fluttuazione" della composizione che permette la riduzione del ΔG del sistema e nel contempo il graduale aumento del divario tra le concentrazioni delle due fasi separate --> "**spinal decomposition**" --> comporta la generazione di una **struttura interconnessa**



- ➔ Se la concentrazione si trova **tra minimo e flesso**, anche una piccola variazione della composizione comporta l'aumento della ΔG del sistema che tende a rimanere omogeneo. Allora la separazione di

fase avviene per il superamento di una certa barriera energetica attraverso fenomeno di **nucleazione ed accrescimento** --> si genera **struttura a goccioline** ("droplets")



La separazione di fase dipende dalla diffusione, dalla composizione e dalla temperatura e si arresta al raggiungimento della T_g --> un sistema ha un certo tempo per cambiare e per questo si può facilmente verificare durante processo di *annealing*. La tendenza alla separazione di fase di un sistema **può essere controllata in termini di dimensioni e quantità per mezzo della variazione della composizione del fuso e della velocità di riscaldamento e raffreddamento.**