

# La transizione vetrosa

di Tullio Scopigno\*

*Negli ultimi venti anni enormi progressi sono stati fatti verso la comprensione dei meccanismi di formazione del vetro, la cosiddetta transizione vetrosa, ma nonostante ciò resta ancora valida l'affermazione di P.W. Anderson, premio Nobel per la fisica nel 1977, che individua in questo problema uno degli aspetti ancora irrisolti nella fisica della materia*

*“Quanto a me, perdonatemi per quello che sto per dire, ma preferisco il vetro, che almeno non manda odore. E se non fosse così fragile, lo preferirei all'oro”.*

(Petronio, *Satiricon*, I secolo d.C)

**L**Il vetro, nell'accezione comune del termine, è una sostanza che trova largo impiego nell'uso quotidiano. Dal punto di vista fisico, però, può essere inquadrato in un contesto ben più generale, in quanto rappresenta una forma di aggregazione della materia che può acquisire alcune caratteristiche (per esempio la rigidità meccanica) del solido e altre (come la struttura microscopica) del liquido. Allo stato solido, in effetti, i materiali possono presentarsi in forma cristallina o amorfa: nel primo caso gli atomi (o le molecole) che lo compongono sono disposte in modo da formare un reticolo ordinato (cristallo), mentre nel secondo caso, proprio come accade in un liquido, vi è totale assenza di periodicità spaziale, e si parla appunto di sostanze vetrose. In base a questa definizione rientrano nella categoria dei vetri le ceramiche, le plastiche, le resine epossidiche e i materiali polimerici, e dunque nelle comuni applicazioni si ha a che fare con sostanze vetrose molto più spesso di quanto non suggerisca il senso comune. A dispetto di questa larga diffusione, il meccanismo di formazione del vetro, la “transizione vetrosa” appunto, risulta essere “il problema più interessante e profondo non ancora risolto nella fisica della materia”, per citare le parole di P.W. Anderson, premio Nobel per la fisica nel 1977.

## La temperatura della transizione

La fenomenologia della transizione vetrosa può essere analizzata osservando il comportamento termodinamico di alcuni parametri macroscopici. Supponiamo, ad esempio, di raffreddare un liquido sottraendogli calore (ponendolo in contatto con un ambiente a temperatura più bassa). Se si misura il calore ceduto durante il raffreddamento al variare della temperatura (*figura 1*) possono essere identificate diverse regioni termodinamiche. Al di sopra della temperatura di fusione il liquido rilascia calore con continuità. Alla temperatura di fusione il sistema solitamente cristallizza, ma in particolari condizioni può seguire un diverso comportamento, mantenendosi in uno stato metastabile, detto di liquido sottoraffreddato. Nel primo caso il calore rilasciato subisce una brusca variazione (calore latente) per poi continuare a diminuire, ma con minor rapidità rispetto alla fase liquida. Usando il linguaggio della termodinamica si dice che, alla temperatura di fusione, il sistema compie una transizione di fase del primo ordine. Nel secondo caso il rilascio di calore continua come in fase liquida (si parla pertanto di liquido sottoraffreddato) finché, alla temperatura di transizione vetrosa, il calore continua a essere rilasciato in modo continuo ma con una rapidità minore, simile a quella del cristallo. Mentre la cristallizzazione è un processo ben definito, nel senso che la temperatura di fusione è un parametro che caratterizza univocamente ogni liquido, le modalità secondo le quali avviene la transizione vetrosa dipendono da diversi fattori, come per esempio la storia termica del materiale, ovvero la velocità di

raffreddamento. La temperatura di transizione vetrosa, pertanto, viene solitamente definita sulla base della velocità di raffreddamento che si riesce ad ottenere sperimentalmente, che è dell'ordine di qualche decina di gradi al secondo. In corrispondenza ai diversi stati termodinamici sopra menzionati anche le proprietà dinamiche degli atomi e/o molecole subiscono importanti variazioni. Allo stato liquido gli atomi e/o le molecole si muovono in maniera disordinata e la loro posizione media cambia continuamente. Quando un liquido viene raffreddato, normalmente la perdita di energia termica degli atomi induce un progressivo ordinamento spaziale. Se la sostanza cristallizza, gli atomi continuano a muoversi, ma in modo diverso da quanto accadeva nel liquido: il moto di diffusione si arresta e gli atomi vibrano intorno a delle posizioni di equilibrio che rispettano ben definite periodicità spaziali (strutture cristalline), come farebbe, ad esempio, un sistema di palline (gli atomi) disposte su un reticolo cubico collegate tra loro da molle (i legami chimici). Se la sostanza non cristallizza, superato il punto di fusione, la dinamica rallenta ulteriormente finché, una volta raggiunta la temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , il moto diffusivo è praticamente “congelato” e sopravvivono solo le vibrazioni, che avvengono ora intorno a posizioni di equilibrio che non hanno alcuna periodicità spaziale. In realtà, la transizione vetrosa marca un confine più labile tra liquido-solido di quanto non avvenga nella cristallizzazione. Come vedremo, infatti, la temperatura di transizione vetrosa identifica uno stato in cui la capacità di fluire del liquido scende al di sotto di un certo valore convenzionalmente



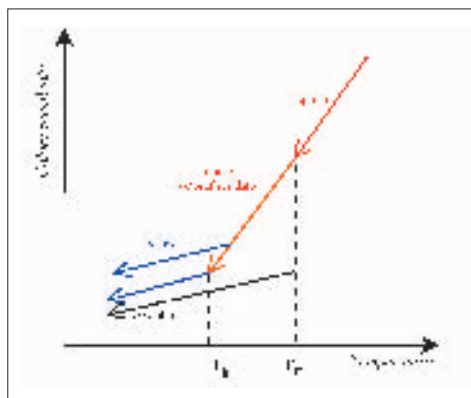
---

*L'imperatrice e il comandante della guardia Porfirio visitano la Santa in carcere, vetrata di Santa Caterina d'Alessandria, antello di Biagio Arcimboldi. La stesura originale della grisaille ben esprime l'aspetto materico dei materiali: la forte pietra, completamente persa nella fragile pietra, completamente persa nella fragile regolarità delle tessere ottocentesche rifatte sulla destra, e la fredda solidità dell'inferrata, anch'essa involgarita e sproporzionata nelle parti sostituite.*

scelto. Dunque, anche nel vetro, si ha un moto di tipo diffusivo, seppure estremamente lento, ovvero su scale temporali molto più lunghe dei tipici tempi di osservazione. Se potessimo dunque “fotografare” la struttura atomica di un vetro otterremmo un’immagine simile a quelle riportata in *figura 2B*.

### Le cattedrali gotiche e la viscosità

A questo proposito, è significativo ricordare il “mito delle cattedrali gotiche”, la cui origine viene fatta risalire a una lezione di chimica tenuta nel 1946 nella West Side High School in Newark, New Jersey. “Il vetro è in realtà un liquido” - pare abbia detto il professor Clarence Hoke in questa occasione - “lo si può dire guardando alle vetrate delle antiche cattedrali europee. Il vetro è più spesso nella parte bassa che in quella alta”. Il motivo di questa differenza di spessore sarebbe dovuto al flusso del vetro sotto il proprio peso. Pare che la convinzione del professor Hoke abbia fatto proseliti negli anni successivi, raccogliendo un significativo numero di citazioni. Del resto bisogna ammettere che questo “mito” presenta un certo *appeal*: vetro e liquido sono spesso presentati come stati di aggregazione molto simili, caratterizzati dalla



**Fig. 1:** Calore scambiato da un fuso in fase di raffreddamento. Rosso: fase liquida. Nero: fase cristallina, che si genera alla temperatura di fusione  $T_m$ . Arancione: il fluido, in particolari condizioni (per es. raffreddamento veloce) può mantenersi in una fase liquida metastabile, detta di liquido sottoraffreddato. Blu: diverse fasi vetrose, che si generano alle temperature di transizione vetrosa  $T_g$ , dipendenti dalla velocità di raffreddamento. Si osservi la diversa dipendenza del calore dalla temperatura (capacità termica) nella fase liquida e nelle fasi solide.

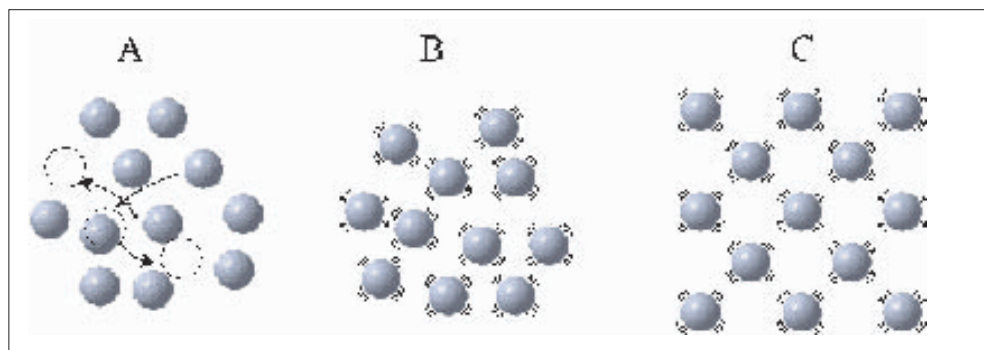
mancanza di ordine nella disposizione atomica. Poiché questo è certamente vero dal punto di vista *qualitativo*, si può comprendere una certa tentazione nello spingersi troppo oltre nell’analogia, ignorando gli aspetti *quantitativi* della similitudine. In realtà molti scienziati, ma anche semplici appassionati, si sono cimentati nella verifica quantitativa, e dunque sperimentale, dell’affermazione del professor Hoke, con risultati incontrovertibili che indicano come il mito sia totalmente (o quasi) infondato. Pare che effettivamente si riscontrino disomogeneità nello spessore di vetrate antecedenti il XIX secolo, ma allo stesso tempo il lato con lo spessore maggiore è montato in alto, in basso o lateralmente con frequenze statisticamente simili. Dunque questa leggenda popolare si spiegherebbe in modo molto semplice: prima del XIX secolo le lastre di vetro venivano prodotte partendo da una sfera e riducendola a disco mediante percussione. In questo processo inevitabilmente si ottenevano disomogeneità negli spessori ed è possibile che gli artigiani del tempo preferissero montare il lato più spesso in basso per sopportare meglio il carico strutturale. Al giorno d’oggi le moderne finestre vengono formate facendo adagiare per galleggiamento il fuso vetroso su un substrato di stagno fuso, processo che rende la lastra altamente uniforme. D’altra parte, se è vero che anche al di sotto della transizione vetrosa il materiale mantiene una certa capacità di fluire, questa è talmente bassa che a temperatura ambiente occorrerebbe l’età dell’universo per creare un aumento di spessore di soli 10 Angstrom (“Angstrom” è la

dimensione caratteristica di un atomo) in una lastra verticale alta un metro. Per contro, per osservare sensibili aumenti di spessore su tempi ragionevolmente brevi (per esempio la vita di media di un essere umano), occorrerebbe applicare alla lastra sforzi talmente grandi che questa si romperebbe prima di poter fluire.

Questo tipo di calcolo ci porta al concetto di viscosità, ovvero la quantificazione della capacità di fluire di un materiale, che si misura usualmente in unità chiamate *poise*. Per farci un’idea, l’acqua ha una viscosità di 0,01 poise, la marmellata di 500 poise. Il formaggio Brie è molto più viscoso, 500.000 poise, e alla fine di una cena potremmo forse osservare un certo rammollimento di una fetta sotto il proprio peso. Ma un vetro a temperatura ambiente possiede una viscosità di 100.000.000.000.000.000 poise (sì, proprio 1 seguito da 20 zeri!), ovvero mille milioni di volte più del piombo. Ora il piombo viene proprio utilizzato per le rilegature artistiche delle stesse vetrate “incriminate” e nessuno ha mai osservato tali rilegature fluire neanche sotto i grandi carichi strutturali ai quali queste sono soggette. E ancora, se a temperatura ambiente le vetrate gotiche potessero davvero essersi deformate sotto il proprio peso, perché non dovrebbe aver fatto altrettanto anche il vasellame ritrovato qualche migliaio di anni prima nelle tombe egizie o negli scavi greci e romani?

### La viscosità e la fragilità

Al livello macroscopico dunque, il parametro



**Fig. 2:** Struttura e dinamica nelle varie fasi termodinamiche. A) Liquido e liquido sottoraffreddato. Gli atomi compiono un moto di tipo diffusivo, la loro posizione media varia nel tempo. B) Fase vetrosa: gli atomi sono “congelati” in posizioni di equilibrio *disordinate*, attorno alle quali compiono un moto vibrazionale. C) Gli atomi sono “congelati” in posizioni di equilibrio disposte su un reticolo *ordinato*, attorno alle quali compiono un moto vibrazionale.

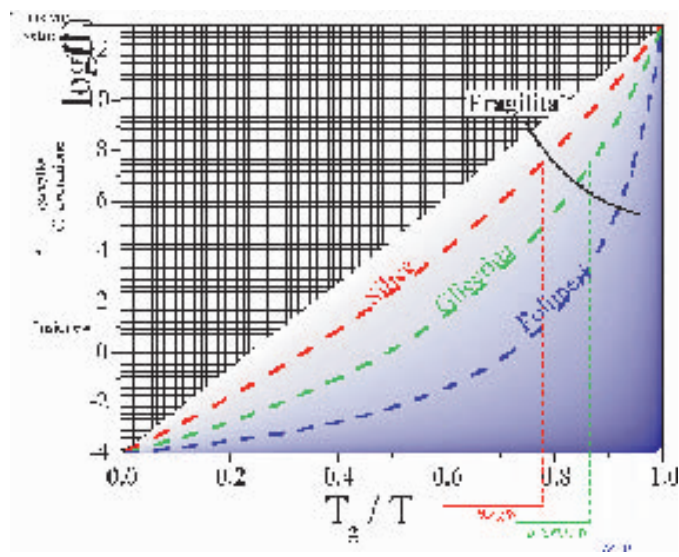


Fig. 3: Andamento della viscosità al variare della temperatura. La fragilità di un liquido è data dalla pendenza in prossimità della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g/T=1$ ). Questo importante parametro è dunque legato alla variazione di temperatura nell'intervallo di viscosità in cui il vetro può essere lavorato. Intervalli di temperatura più o meno ampi, a loro volta, determinano i tempi di lavorazione, più o meno lunghi, per esempio durante la soffiatura. La silice è il prototipo di vetro duro (adatto per applicazioni con tempi di lavorazione lunghi), il glicerolo è un liquido intermedio, mentre i materiali polimerici sono solitamente molto "fragili" (necessitano di tempi di lavorazione relativamente brevi).

fisico che controlla la vetrificazione, ovvero il rallentamento delle variabili dinamiche microscopiche, è la viscosità. In particolare, il comportamento della viscosità al diminuire della temperatura in prossimità della  $T_g$  permette di classificare i materiali vetrosi secondo uno schema universale, reso celebre dallo scienziato americano C.A. Angell. Secondo questo schema, i vetri (o meglio i liquidi in grado di vetrificare) si dividono in duri e fragili (*strong* e *fragile*), a seconda della rapidità con la quale la viscosità cambia al variare della temperatura in prossimità di  $T_g$ . In generale, nel processo di vetrificazione, la viscosità aumenta di molti ordini di grandezza, passando da circa  $10^4$  poise, valore caratteristico dello stato liquido alle alte temperature, a circa  $10^{13}$  poise nel vetro, valore convenzionalmente scelto come caratteristico dello stato vetroso (un aumento di  $10^{17}$  volte, dunque). Per rappresentare graficamente questo enorme aumento si usa riportare il logaritmo della viscosità in funzione dell'inverso della temperatura, scalato per la  $T_g$ . In questo modo, con riferimento alla figura 3, seguendo il verso dei

valori crescenti lungo l'asse delle ascisse, si può quantificare l'aumento della viscosità al diminuire della temperatura, fino all'approssimarsi del valore  $10^{13}$  alla transizione vetrosa, ovvero quando ogni sistema raggiunge la sua temperatura di transizione vetrosa ( $T = T_g$ , valore unitario dell'ascissa). Osservando gli andamenti schematicamente riportati in figura 3, è possibile evidenziare alcuni aspetti generali: 1) alcuni liquidi, detti forti, mostrano un andamento lineare della viscosità, altri, detti fragili, mostrano

un andamento concavo: la rapidità con cui aumenta la viscosità al diminuire della temperatura verso  $T_g$  aumenta con la diminuzione stessa della temperatura. 2) Le curve caratteristiche di ciascun materiale non si incrociano mai. Dunque, intorno a  $T_g$ , nelle sostanze forti la viscosità cresce più lentamente, mentre in quelle fragili più rapidamente. Volendo andare oltre questa distinzione qualitativa, è possibile quantificare il concetto di fragilità,  $m$ , misurando la pendenza delle curve in prossimità della transizione vetrosa (valore unitario dell'ascissa). In questo modo si va dal valore di  $m = 20$ , che caratterizza il prototipo di vetro duro - la silice pura - verso valori via via crescenti che, per le sostanze polimeriche possono arrivare a  $m > 200$ . Mentre esiste un limite inferiore di fragilità (nessun materiale mostra un andamento convesso, ovvero con pendenza minore di 17 in vicinanza di  $T_g$ , non esiste a priori nessun limite superiore alla fragilità. Ecco dunque perché, essendo la fragilità una caratteristica definita nello stato liquido (sottoraffreddato) e non vetroso, sarebbe più corretto parlare di fragilità dei

liquidi piuttosto che dei vetri. Lungi dall'essere un mero esercizio matematico, il concetto e la quantificazione della fragilità racchiude in sé alcuni aspetti essenziali della transizione vetrosa, primo fra tutti quello dell'universalità: sistemi diversi si comportano qualitativamente in maniera simile, differendo solo nell'aspetto quantitativo. Il concetto di fragilità, inoltre, ha implicazioni fondamentali anche negli aspetti pratici legati alla lavorazione del vetro. Tali implicazioni erano probabilmente note, in forma qualitativa, dai tempi dei pionieri della lavorazione del vetro (Fenici ed Egiziani), e certamente sono ben note ai soffiatori che da lungo tempo identificano i vetri duri in *lunghi* e quelli fragili in *corti*. La ragione di questa diversa nomenclatura è proprio legata alle implicazioni pratiche del concetto di fragilità. Solitamente, infatti, l'intervallo di lavorazione del vetro per la soffiatura è compreso tra  $10^4$  e  $10^8$  poise. In tale intervallo di viscosità un liquido molto fragile tenderà a raffreddarsi in un intervallo di temperatura relativamente piccolo, al contrario di un vetro duro, che si raffredderà in un intervallo di temperatura relativamente più ampio. In modo corrispondente, i liquidi fragili vetrificano in tempi relativamente corti, mentre quelli duri in tempi più lunghi. I vetri corti si preferiscono solitamente nelle applicazioni di tipo industriale, in cui il fattore decisivo è la velocità di produzione, mentre nelle applicazioni artistiche, quali la soffiatura, sono i vetri lunghi (duri) a essere preferiti, poiché permettono, appunto, tempi di lavorazione più lunghi. La fragilità di un composto può essere modulata a partire dalla silice pura mediante l'aggiunta di elementi alcalini o terre rare quali sodio, potassio calcio o lantanio. Concludendo, sebbene negli ultimi venti anni enormi progressi siano stati fatti verso la comprensione dei meccanismi che regolano la transizione vetrosa, l'affermazione di Anderson che individua in questo problema uno degli aspetti ancora irrisolti nella fisica della materia sembra essere ancora decisamente attuale. ●

\*Dipartimento di Fisica, Università di Roma