

Aspetti strutturali dei vetri

5- vetri ossidi con modificatori

Giorgio F. Signorini
Università di Firenze (IT)

Corso “Materiali ceramici e vetro”
Anno Accademico 2019-20*

il materiale originale di quest’opera è riutilizzabile secondo la [licenza CC Attribuzione - Condividi allo stesso modo](#)

* ultimo aggiornamento: 30 ottobre 2019



Vetri silicico-alcasini (*alkali silicate glasses*)

- ❖ composizione dei vetri (ossidi) commerciali
- ❖ miscele
 $\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O}$
- ❖ aggiunta di M_2O a vetro di SiO_2
- ❖ M_2O come *modificatore di reticolo*
- ❖ modifiche nella struttura a breve raggio
- ❖ calcolo della frazione di NBO, etc.
- ❖ numero di vertici condivisi
- ❖ numero di vertici condivisi
- ❖ *invert glass*
- ❖ *invert glass*: viscosità
- ❖ le specie Q_n
- ❖ misura delle specie Q_n
- ❖ distribuzione delle specie Q_n : bond models approssimazioni
- ❖ equazioni per Q_n nel modello ordinato
- ❖ abbondanze relative di Q_n (modello ordinato)
- ❖ abbondanze relative in J
- ❖ dati MAS-NMR
- ❖ correzioni al modello

Vetri silicico-alcasini (*alkali silicate glasses*)



composizione dei vetri (ossidi) commerciali

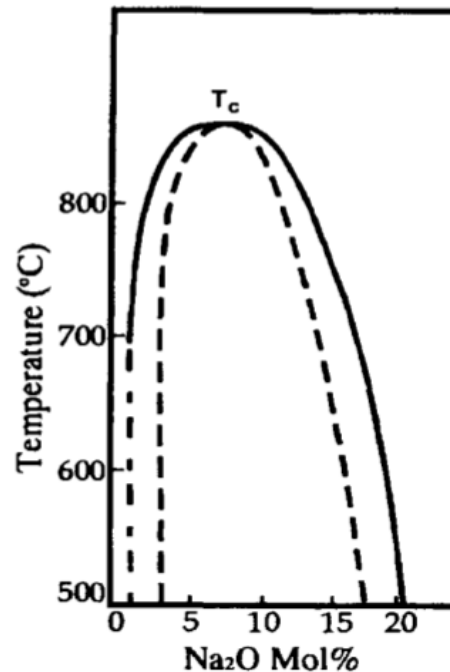
Table 1-1. Commercial Glass Compositions in Oxides Per Cent by Weight

| | Vitreous silica | Vycor | Plate | Window | Bottle or container | Bulb | Tubing | Lime tableware | Pyrex type | Thermometer | Borosilicate crown | Lead tableware | Glass halogen lamp | E glass | S glass | Optical flint |
|--------------------------------|-----------------|-------|-------|--------|---------------------|------|--------|----------------|------------|-------------|--------------------|----------------|--------------------|---------|---------|---------------|
| SiO ₂ | 100.0 | 94.0 | 72.7 | 72.0 | 74.0 | 73.6 | 72.1 | 74.0 | 81.0 | 72.9 | 69.6 | 67.0 | 60.0 | 52.9 | 65.0 | 49.8 |
| Al ₂ O ₃ | | | 0.5 | 0.6 | 1.0 | 1.0 | 1.6 | 0.5 | 2.0 | 6.2 | | 0.4 | 14.3 | 14.5 | 25.0 | 0.1 |
| B ₂ O ₃ | | 5.0 | | | | | | | 12.0 | 10.4 | 9.9 | | | 9.2 | | |
| SO ₃ | | | 0.5 | 0.7 | Tr. | | | | | | | | 0.3 | | | |
| CaO | | | 13.0 | 10.0 | 5.4 | 5.2 | 5.6 | 7.5 | | 0.4 | | | 6.5 | 17.4 | | |
| MgO | | | | 2.5 | 3.7 | 3.6 | 3.4 | | | 0.2 | | | | 4.4 | 10.0 | |
| BaO | | | | | Tr. | | | | | | 2.5 | | 18.3 | | | 13.4 |
| PbO | | | | | | | | | | | | 17.0 | | | | 18.7 |
| Na ₂ O | | 1.0 | 13.2 | 14.2 | 15.3 | 16.0 | 16.3 | 18.0 | 4.5 | 9.8 | 8.4 | 6.0 | 0.01 | | | 1.2 |
| K ₂ O | | | | | 0.6 | 0.6 | 1.0 | | | 0.1 | 8.4 | 9.6 | Tr. | 1.0 | | 8.2 |
| ZnO | | | | | | | | | | | | | | | | 8.0 |
| As ₂ O ₅ | | | Tr. | Tr. | Tr. | Tr. | | Tr. | | Tr. | 0.3 | Tr. | | | | 0.4 |

- Contengono varie proporzioni di metalli alcalini, alcalino-terrosi, ossidi di alluminio e di piombo
- ciascun componente ha un suo ruolo

miscela $\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O}$

La SiO_2 forma vetri per fusione in miscela con gli ossidi di tutti i metalli alcalini M_2O in un ampio intervallo (fino al $36 \div 58\%$ mol di M)¹; a bassa concentrazione esistono zone di immiscibilità liquido-liquido, ad es. fino al 20% in miscele contenenti Na_2O :



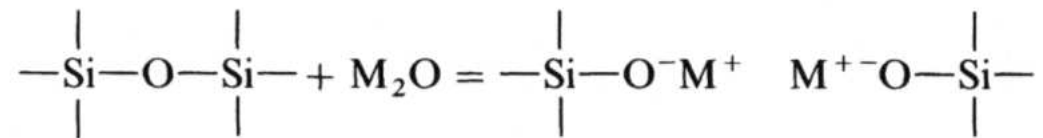
Immiscibility cupola for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system. (After Filipovich, 1984).

¹Naturalmente la miscela 50% molare di ossido alcalino e SiO_2 , che formalmente è il “metasilicato” (es Na_2SiO_3), **non** contiene ipotetici ioni SiO_3^{2-} !

aggiunta di M_2O a vetro di SiO_2

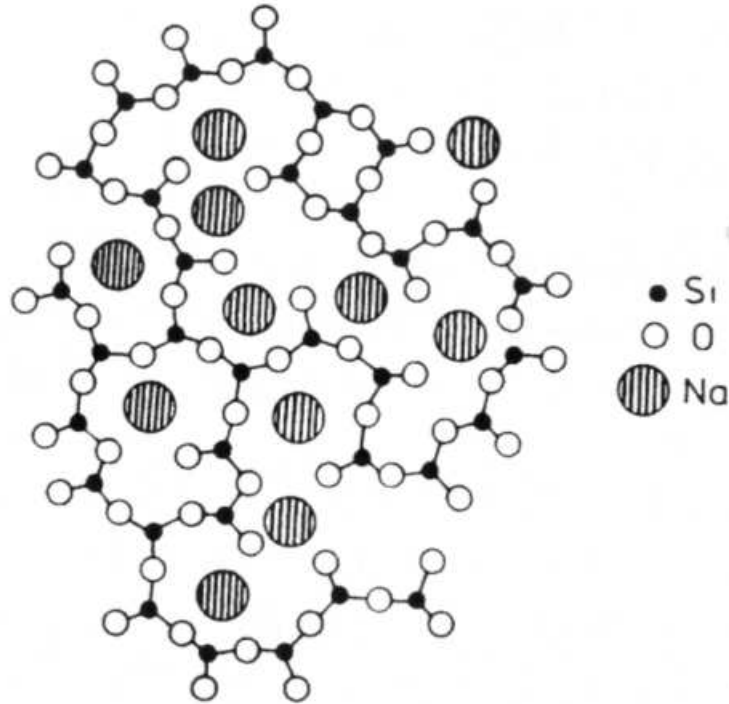
- Aggiunta di metallo alcalino a vetro di SiO_2
 - abbassa drasticamente la viscosità (e quindi la T_g)
 - aumenta tutte le proprietà dovute alla mobilità: diffusione, conducibilità elettrica, corrosione, ...
 - aumenta le proprietà dovute alla “flessibilità” della struttura, come il coefficiente di dilatazione termica.
- È da aspettarsi che il principale effetto dell’aggiunta di metallo sia quello di distruggere la struttura reticolata estesa del vetro di silice.

Questo avviene per rottura di un ponte a ossigeno:



M₂O *come* modificatore di reticolo

Il metallo M è un *modificatore di reticolo*:

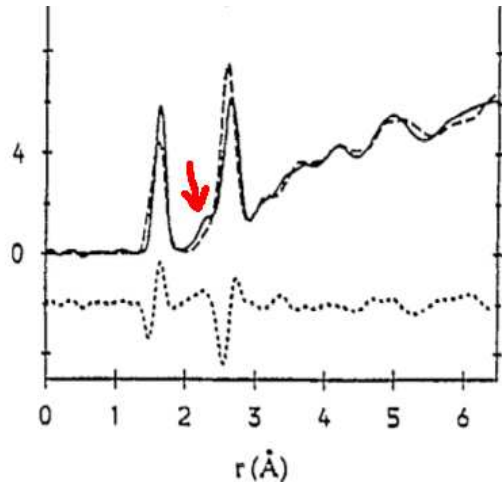


(un quarto O si trova fuori del piano del foglio in corrispondenza di ogni Si)

- alcuni O non sono più a ponte: *Non-Bridging Oxygen, NBO*
- Gli ioni Na⁺ rimangono nelle vicinanze dei NBO creati per neutralizzarne la carica

modifiche nella struttura a breve raggio

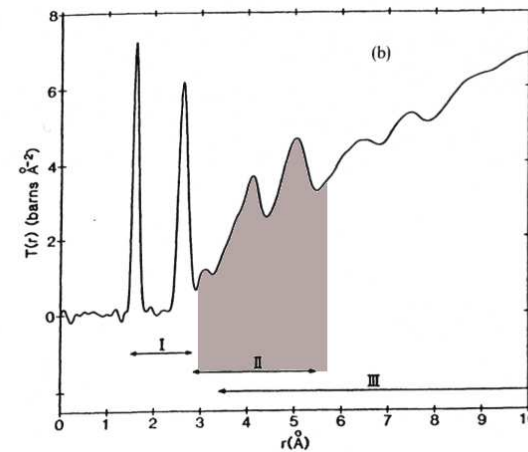
La modifica introdotta da M^+ nella struttura non è molto evidente in NS:



a sx: fz. di correlazione totale $t(r) = \rho_0 2\pi r g(r)$ nel vetro $(\text{Na}_2\text{O})_{.446} \cdot (\text{SiO}_2)_{.554}$ (NS: curva continua) (Vessal et al. [10]);

Compare solo un picco minore a $\sim 2.4\text{\AA}$ dovuto a Na – O, a spese del picco Si – O a 1.62\AA (che si abbassa)

a dx: la stessa in vetro di SiO_2



calcolo della frazione di NBO, etc.

In che misura si modificano altri elementi strutturali del vetro con l'aggiunta di M_2O ?
Innanzitutto: qual è la frazione di atomi O a ponte (*Bridging Oxygen, BO*) in funzione della frazione di M_2O ?

● Es: $20Na_2O \cdot 80SiO_2$

$$\text{numero di } Na = 40$$

$$\text{numero di } NBO = 40$$

$$\text{numero di } O = 180$$

$$\text{numero di } Si = 80$$

$$\text{numero di tetraedri } (\diamond) = 80$$

$$f_{NBO} = \text{frazione di } NBO \text{ su totale } O = \frac{40}{180} = 0.22$$

$$f_{BO} = \frac{140}{180} = 0.78$$

$$\frac{\text{numero di } BO}{\diamond} = \frac{140}{80} = 1.75$$

numero di vertici condivisi

La quantità di interesse è il numero *medio* di vertici condivisi in un tetraedro. Ogni BO è condiviso tra due tetraedri (\diamond), perciò

$$Y = \frac{\text{n. di vertici a comune}}{\diamond} = \frac{2 \times BO}{\diamond} = \frac{280}{80} = 3.5$$

Generalizzando al caso di $(100 - p) M_2O \cdot pSiO_2$

$$\begin{aligned} \text{n. di } NBO &= 200 - 2p \\ \text{n. di } O &= 100 + p \\ \text{n. di } BO &= 3p - 100 \\ \text{n. di } \diamond &= p \\ Y &= \frac{2 \times BO}{\diamond} = 6 - \frac{200}{p} \end{aligned}$$

Notare che

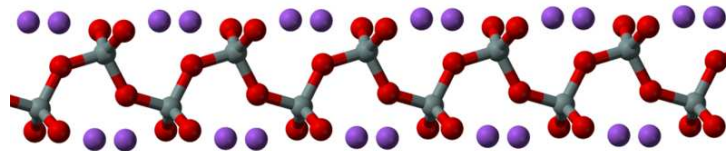
$$\begin{aligned} 100 &\geq p \geq 33.3 \\ 4 &\geq Y \geq 0 \end{aligned}$$

numero di vertici condivisi



| p | $Y = 6 - \frac{200}{p}$ | struttura tipica |
|-----|-------------------------|-----------------------------|
| 50% | 2 | catena lineare |
| 40% | 1 | coppie di tetraedri isolate |
| 33% | 0 | tetraedri isolati |

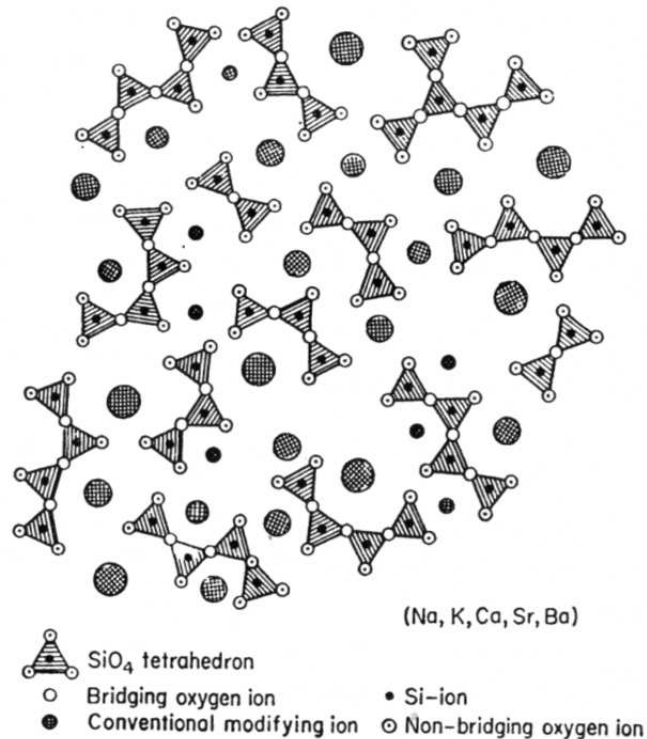
Chiaramente, $p \leq 50\%$ è un punto di rottura della struttura 3D del reticolo (CRN) del silicato. Con $Y = 2$ la struttura base è una catena lineare ($[M_2SiO_3]_{\infty}$):



In termini di teoria della rigidità dei CRN il valore $Y = \langle r \rangle = 2$ corrisponde a un numero di vincoli pari a 2, cioè una struttura del silicato molto *floppy*, poco favorevole alla formazione di vetro. In realtà il vetro si forma fino a $p \sim 40\%$ (vedi sopra), cioè $Y = 1$.

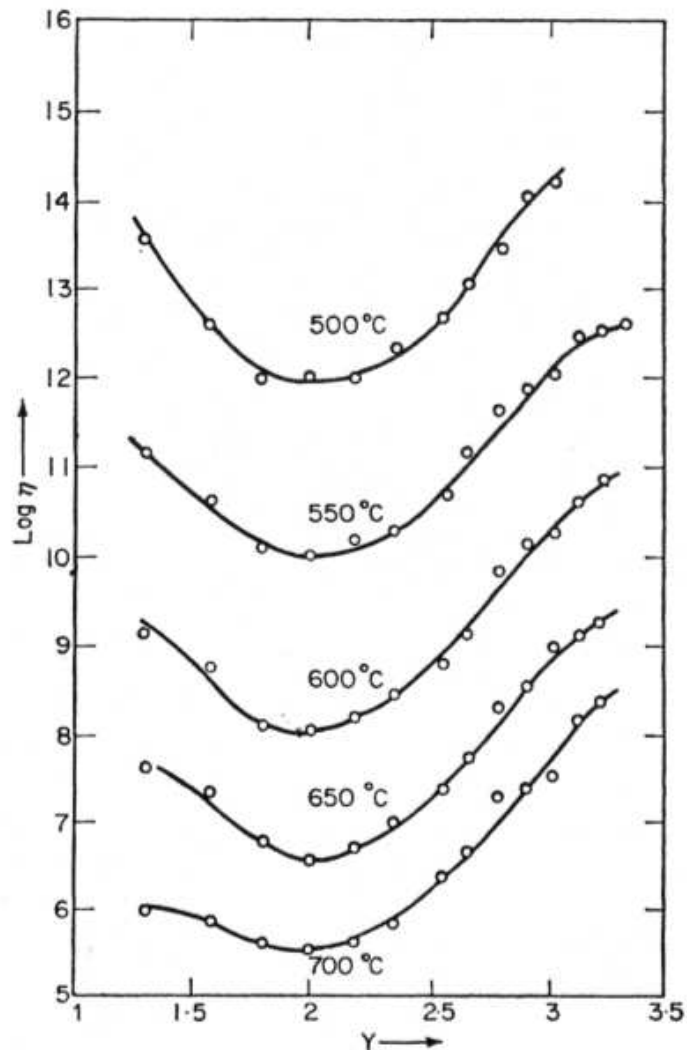
invert glass

Si è ipotizzato che nei vetri con $Y \leq 2$ la struttura sia tenuta insieme dalle forze tra gli ioni alcalini e i NBO; i primi quindi “rovesciano” il loro ruolo, da *modificatori* a *creatori* di reticolo. Si parla di *invert glass* (vetro “di ritorno”). Esso acquista le caratteristiche dei vetri di ioni isolati, che formano una classe a sé.



invert glass: *viscosità*

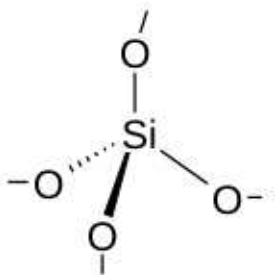
In effetti, in vari vetri silicei si nota un incremento della viscosità, η , per $Y < 2$:



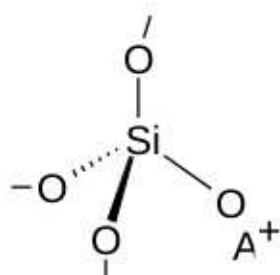
le specie Q_n

- Q_n designa un tetraedro con un numero n di BO , con $n = 0, \dots, 4$

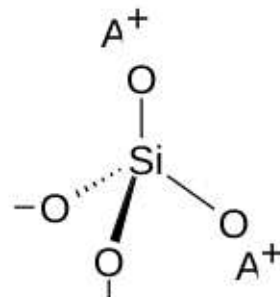
| | |
|-------|-----------------------|
| Q_4 | $SiO_{4/2}$ |
| Q_3 | $[SiOO_{3/2}]^-$ |
| Q_2 | $[SiO_2O_{2/2}]^{2-}$ |
| Q_1 | $[SiO_3O_{1/2}]^{3-}$ |
| Q_0 | $[SiO_4]^{4-}$ |



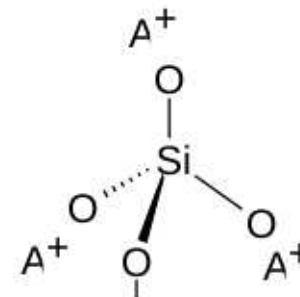
Q^4



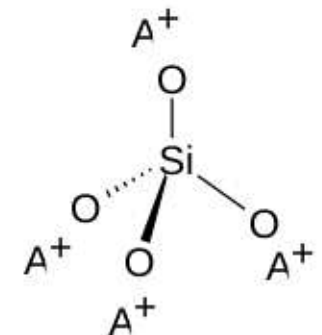
Q^3



Q^2



Q^1



Q^0

misura delle specie Q_n

- la frazione di specie " Q_n " di un vetro siliceo è un parametro che può essere misurato con spettroscopia NMR ad angolo magico (MAS-NMR) di ^{29}Si o ^{23}Na

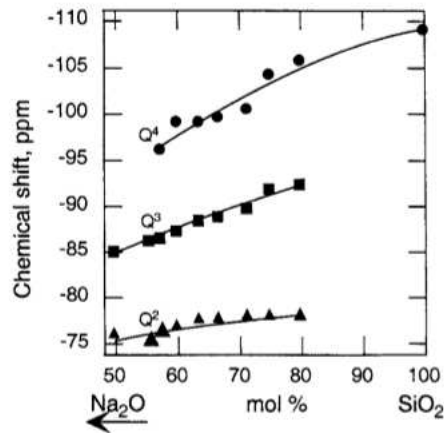


Figure 4.13 - Sodium-23 chemical shifts of peaks assigned to Q^4 , Q^3 , and Q^2 in $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses against composition [Maekawa *et al.*, 1991].

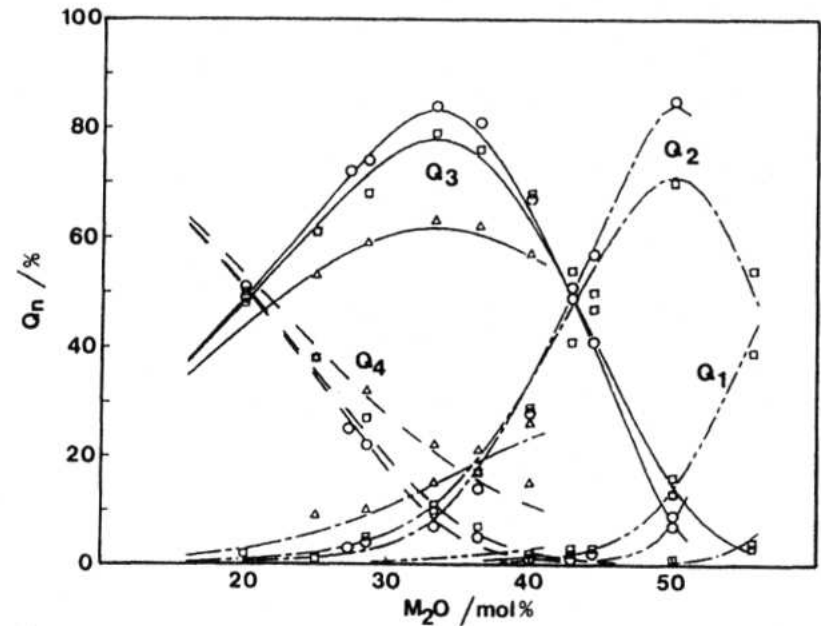
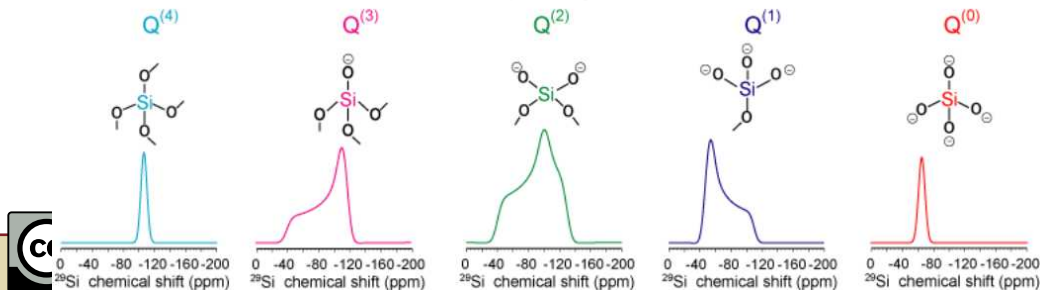


Figure 5-14. Experimentally determined Q_n distribution using MAS-NMR in lithium (Δ), sodium (\square), and potassium (\circ) silicate glasses as a function of mol %

^{29}Si Solid-State NMR of Silicates

90° Spinning Spectra



distribuzione delle specie Q_n : bond models

Quale concentrazione dei vari Q_n ci si può aspettare in $(M_2O)_x \cdot (SiO_2)_{1-x}$?²

Lo si può calcolare con modelli di connettività del CRN (“**bond models**”). Le concentrazioni Q_n devono rispettare 2 condizioni:

- numero totale dei tetraedri = numero dei Si

$$\sum_i Q_i = 1 - x$$

- numero totale degli ossigeni (sono tutti legati al Si)³

$$(4Q_0 + 3.5Q_1 + 3Q_2 + 2.5Q_3 + 2Q_4) = x + 2(1 - x) = 2 - x$$

²ovviamente, tra x e p usato sopra ci sono le relazioni $p = 100(1 - x)$; $x = \frac{100-p}{100}$

³non c'è eccesso di O rispetto a Si se $x \leq \frac{2}{3}$

bond model per Q_n : equazioni e approssimazioni

Abbiamo quindi il sistema

$$\sum_i Q_i = 1 - x$$
$$(4Q_0 + 3.5Q_1 + 3Q_2 + 2.5Q_3 + 2Q_4) = 2 - x$$

Abbiamo cioè, per ogni composizione x , **2 equazioni e 5 incognite** (Q_0, \dots, Q_4).

- In realtà, almeno in teoria, esistono anche 3 equilibri di disproporzionamento ($n = 1, 2, 3$):



ciascuna con una sua costante, che aggiungendo **3 nuove equazioni** rendono il sistema determinato.

- Nella pratica è possibile anche introdurre delle **approssimazioni** che riducono il numero delle incognite.

bond model: modello ordinato

Ci sono **2 equazioni** e **5 incognite** (Q_0, \dots, Q_4)

Approssimazione (“modello ordinato” secondo Varshneya [9]): per un dato valore di x sono presenti al massimo due specie: Q_n e Q_{n-1}

Ad es. nell’intervallo tra $x = 0.33$ e $x = 0.5$ ci sono⁴ solo Q_2 e Q_3 ; le altre hanno concentrazione nulla

| x | p | $Y = 6 - \frac{200}{p}$ | note |
|-----------------|--------|-------------------------|---------------|
| 0.5 | 50% | 2 | solo Q_2 |
| 0.33 | 66% | 3 | solo Q_3 |
| $0.33 \div 0.5$ | 50-66% | 2-3 | Q_2 e Q_3 |

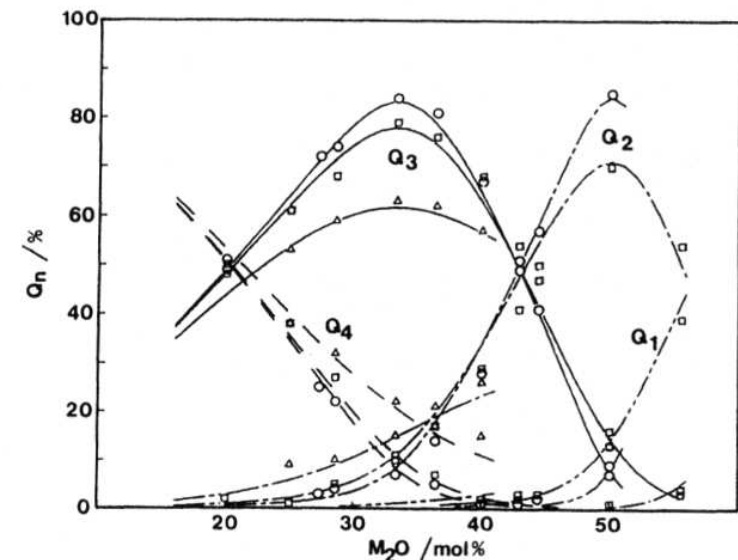


Figure 5-14. Experimentally determined Q_n distribution using MAS-NMR in lithium (Δ), sodium (\square), and potassium (\circ) silicate glasses as a function of mol %

⁴terza equazione presente che $Y = \frac{4-6x}{1-x}$ e $x = \frac{4-Y}{6-Y}$

equazioni per Q_n nel modello ordinato

Dalle equazioni del *bond model* ordinato si possono ricavare le frazioni molari di Q_n in funzione di x nei vari intervalli di composizione.

Ad esempio, per $0. < x < 0.33$

$$\begin{aligned} Q_3 + Q_4 &= 1 - x && \text{(numero di tetraedri)} \\ 2.5Q_3 + 2Q_4 &= 2 - x && \text{(numero di O)} \end{aligned}$$

da cui si ricava

$$\begin{aligned} Q_3 &= 2x \\ Q_4 &= 1 - 3x \end{aligned}$$

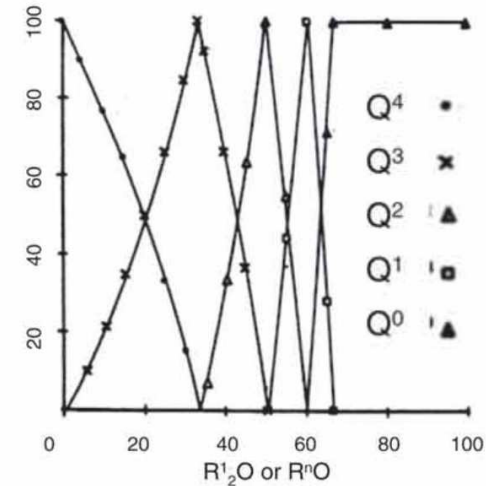
Da simili considerazioni si ottengono tutte le Q_n nei vari intervalli. Per ogni concentrazione ci sono **2 incognite e 2 equazioni**.

N. B. a $x = 0.33$ il valore di $Q_3 = 0.66$ e $Q_4 = 0$: la somma non è $= 1$, è $= 1 - x$

abbondanze relative di Q_n (modello ordinato)

È più utile considerare le *abbondanze relative* dei vari Q_n , cioè le frazioni rispetto al numero totale di tetraedri ($1 - x$), che hanno sempre somma = 1

| x | frazioni molari Q_n | abbondanze relative ⁵ $f_n = \frac{Q_n}{\sum_i Q_i}$ |
|------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $0 \div 0.33$ | $Q_4 = 1 - 3x$ $Q_3 = 2x$ | $f_3 = \frac{2x}{1-x}$ |
| $0.33 \div 0.50$ | $Q_3 = 2 - 4x$ $Q_2 = 3x - 1$ | $f_2 = \frac{3x-1}{1-x}$ |
| $0.50 \div 0.60$ | $Q_2 = 3 - 5x$ $Q_1 = 4x - 2$ | $f_1 = \frac{4x-2}{1-x}$ |
| $0.60 \div 0.67$ | $Q_1 = 4 - 6x$ $Q_0 = 5x - 3$ | $f_0 = \frac{5x-3}{1-x}$ |



N.B.: le abbondanze relative **non** sono lineari in x (errore in figura 5.3 di Shelby [7])

⁵per semplicità si riporta solo un valore, l'altro è il complemento a 1

abbondanze relative in J

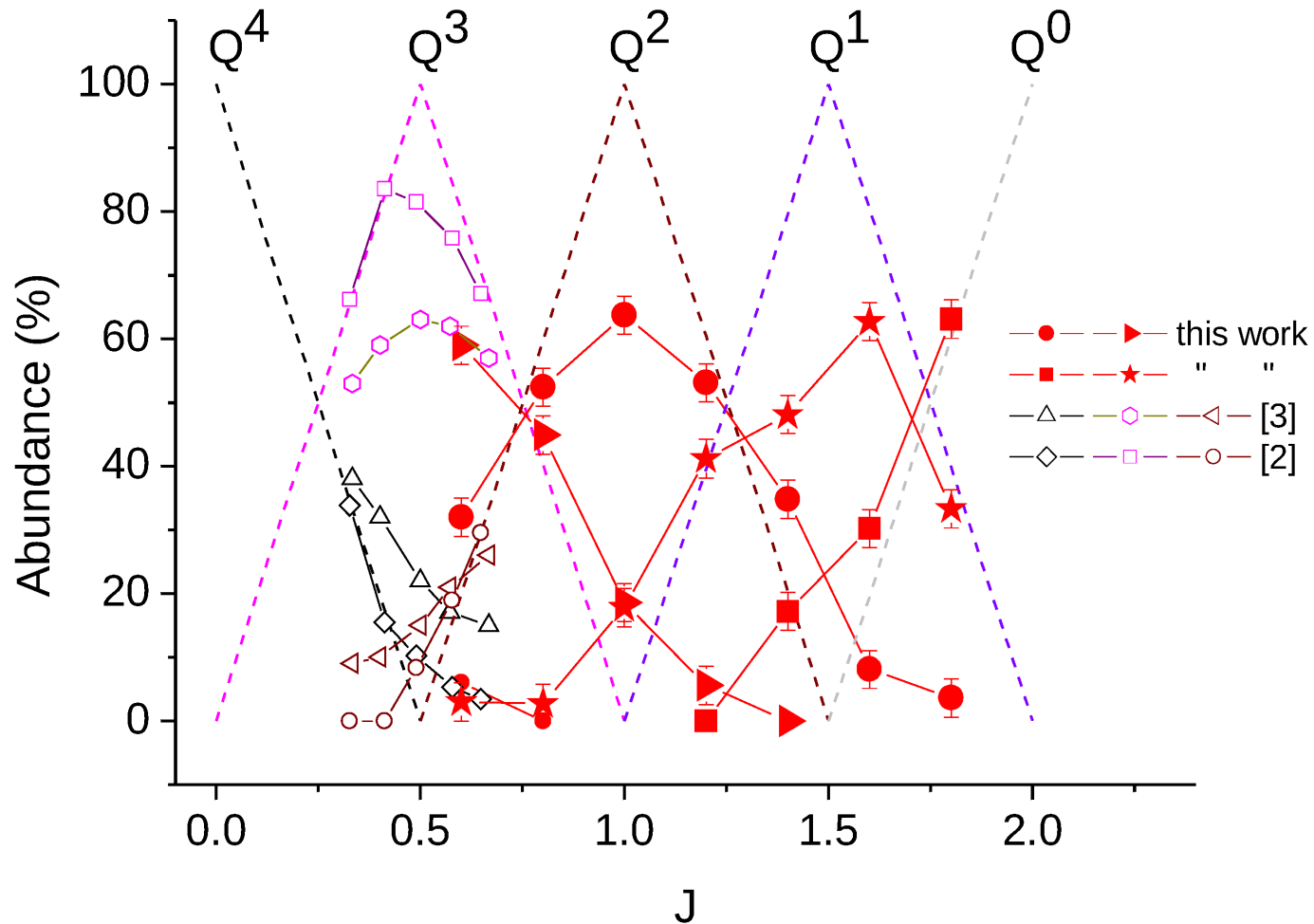
Per ottenere espressioni lineari delle abbondanze relative di Q_n e Q_{n-1} , invece di x o p si può usare il *rapporto* J tra le concentrazioni molari di M_2O e SiO_2

$$J = \frac{x}{1 - x}$$

In questo modo, nei quattro intervalli della tabella precedente si ha

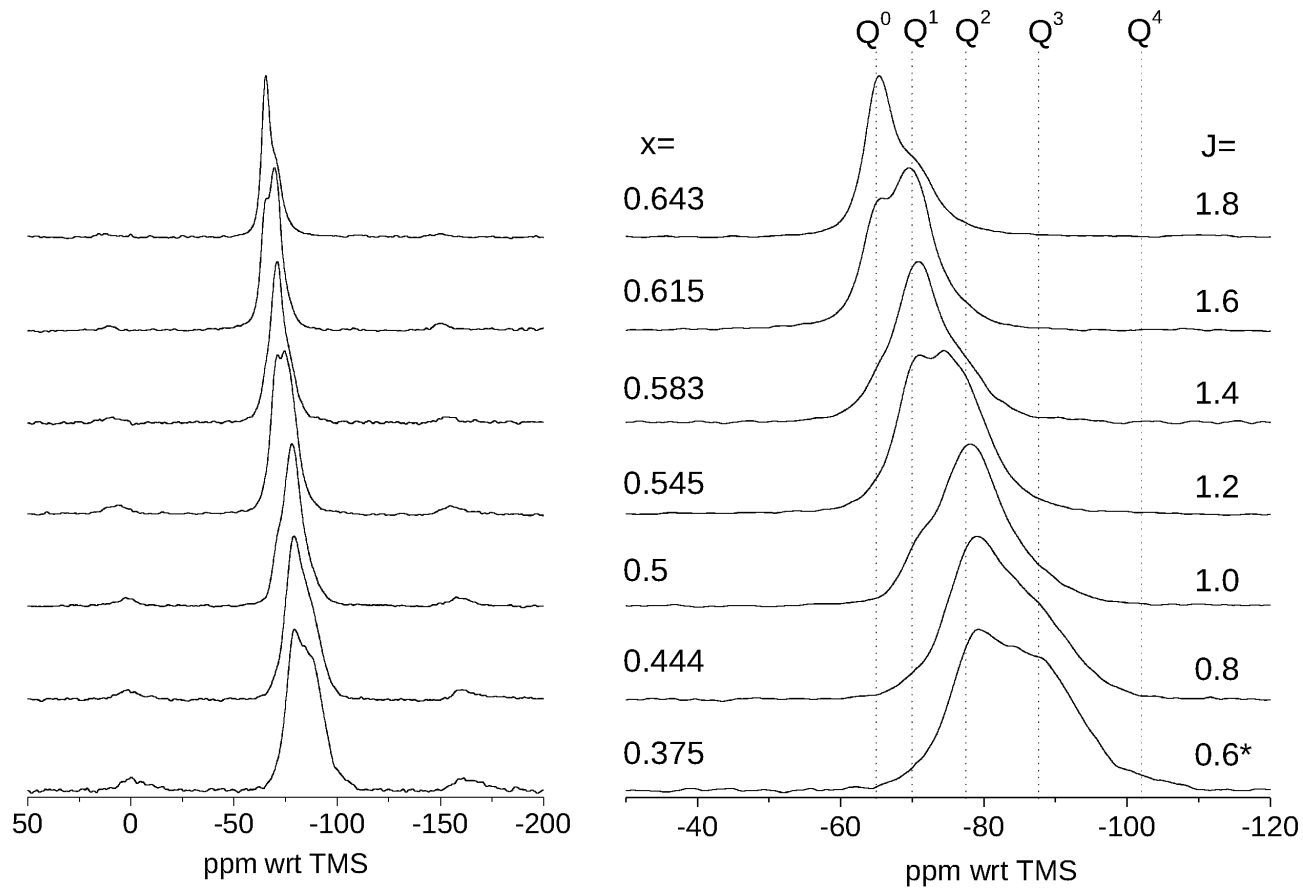
| x | J | abbondanze relative f_n |
|------------------|--------------|----------------------------------|
| $0 \div 0.33$ | $0 \div 0.5$ | $f_4 = 1 - 2J$ $f_3 = 2J$ |
| $0.33 \div 0.50$ | $0.5 \div 1$ | $f_3 = 2 - 2J$ $f_2 = 2J - 1$ |
| $0.50 \div 0.60$ | $1 \div 1.5$ | $f_2 = 3 - 2J$ $f_1 = 2J - 2$ |
| $0.60 \div 0.67$ | $1.5 \div 2$ | $f_1 = 4 - 2J$ $f_0 = 2J - 3$ |

modello ordinato cfr. dati MAS-NMR



Sistema $(\text{Li}_2\text{O})_x (\text{SiO}_2)_{1-x}$. I segmenti tratteggiati sono le previsioni del modello ordinato. Da Larson et al. [4]

^{29}Si MAS NMR of Lithium Silicates



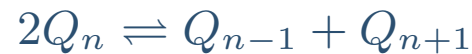
Da Larson et al. [4]

correzioni al modello ordinato

- le abbondanze dei Q_n sono diverse da quelle che ci si aspetterebbero secondo un modello interamente casuale
- però il modello ordinato non è esatto: ci sono anche moderate quantità di altre specie oltre a quelle previste.
 - ad es. $J = 1$:

| | % Q_1 | % Q_2 | % Q_3 |
|------------------|---------|---------|---------|
| modello ordinato | 0 | 100 | 0 |
| sperimentale | ~ 20 | ~ 60 | ~ 20 |

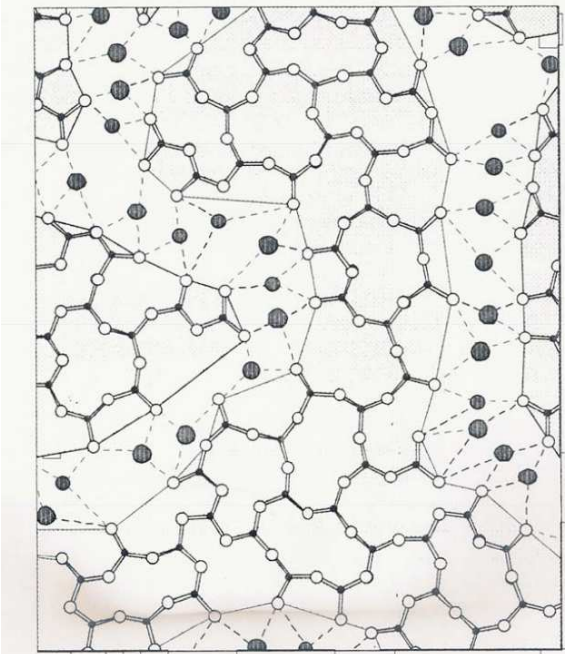
- La correzione deve includere ad es. un equilibrio di disproporzionamento



fissata una costante per questi equilibri, per ogni concentrazione si hanno 3 equazioni e 3 incognite: f_n , f_{n-1} e f_{n+1}

altre proprietà strutturali

- abbiamo detto che M^+ rimangono a coppie, vicino al ponte di O che hanno spezzato
- alcuni (Greaves [3]) ipotizzano esistenza di “canali” creati da sequenze di M^+ all’interno di una struttura imm modificata di $SiO_{4/2}$



Se i canali sono infiniti (percolazione) si formano due “microfasi” (Binder and Kob [1], p.151)

Vetri silicico-alcini (*alkali silicate glasses*)

vetri sodico-calcici

- ❖ vetri sodico-calcici
- ❖ modelli
- ❖ specie Q_n
- ❖ Riassunto: vetri misti di silice con modificatori

vetro boro-sodico

vetri di P_2O_5

Quesiti

Bibliografia

vetri sodico-calcici

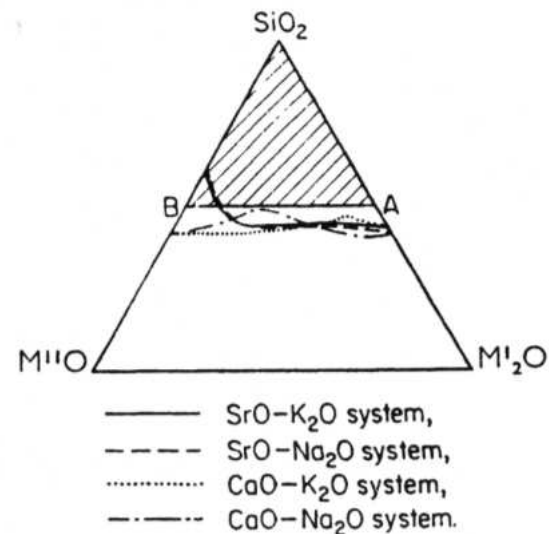


vetri sodico-calcici

- sono i vetri più comuni per finestre e contenitori
- composizione tipica:

| | | |
|-------------------|----------|-------------------------------------------|
| SiO ₂ | 70 ÷ 75% | |
| Na ₂ O | 10 ÷ 20% | anche K ₂ O, Li ₂ O |
| CaO | 5 ÷ 15% | anche MgO (dolomite), SrO, BaO |

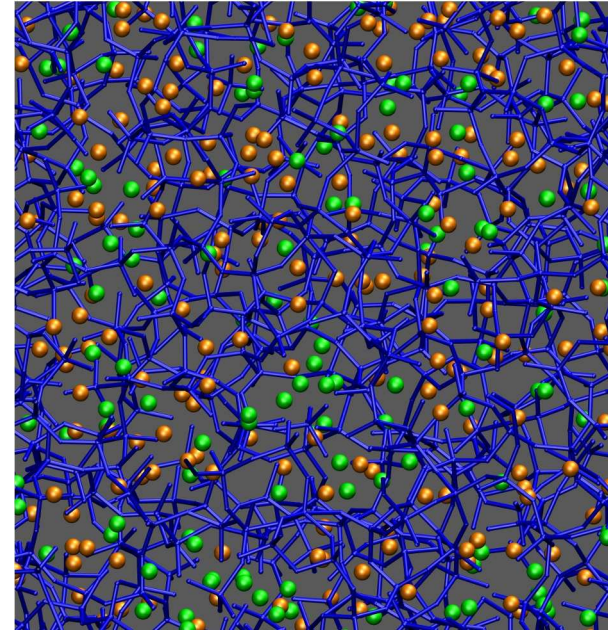
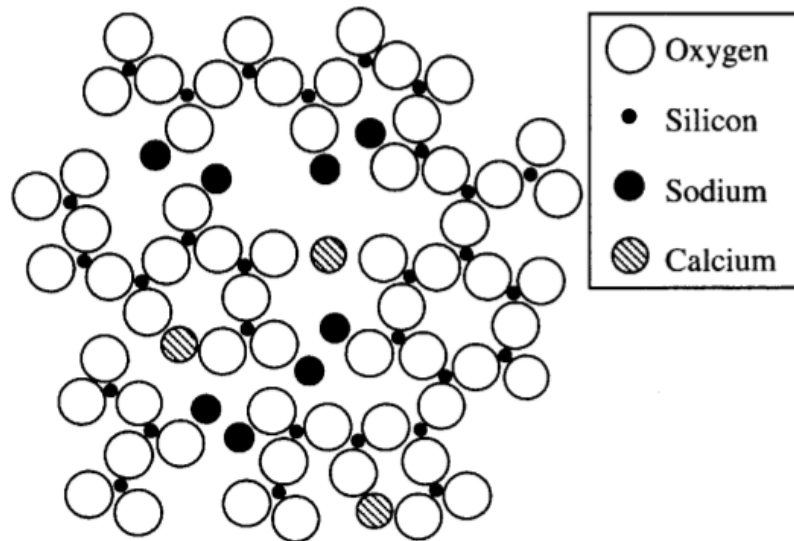
- In realtà i metalli M^I e M^{II} possono arrivare fino al 50% (zona tratteggiata in figura):



modelli

Sono un'estensione dei modelli per i vetri silicico-alcasini

- Lo ione del metallo alcalino-terroso si comporta da modificatore di reticolo



(da [8])⁶

- Ogni CaO crea due NBO e rimane nelle vicinanze del legame spezzato, sostituendolo con un legame ionico, meno forte e adirezionale.
- Lo ione Ca^{2+} è più localizzato degli ioni Na^+ ; a uguale percentuale totale di modificatori, il vetro sodico-calcico è più stabile del vetro sodico, ad esempio è più resistente all'attacco chimico (**non è solubile in acqua**), ed ha minore conducibilità elettrica.

⁶Na⁺ verde, Ca²⁺ marrone

specie Q_n

- Per una composizione $(M_2^I O)_x \cdot (M^{II} O)_y \cdot (SiO_2)_{1-x-y}$ si possono scrivere equazioni per Q_n analoghe a quelle viste sopra, sostituendo

$$x \rightarrow x + y$$

- si è visto che dove ci sono Q_2 e Q_3 , Ca^{2+} è vicino a Q_2 , mentre Na^+ è vicino a Q_3 ([6], p 115)

Riassunto: vetri misti di silice con modificatori

- L'aggiunta di ione alcalino (o alcalino-terroso) crea *quantitativamente* NBO per rottura di un ponte a O:



- In $(100 - p) \text{M}_2\text{O} \cdot p\text{SiO}_2$ la media di vertici condivisi per tetraedro è $Y = 6 - \frac{200}{p}$

- Si formano varie specie con n ossigeni condivisi: $Q^4 \dots Q^0$. La loro abbondanza relativa

- si misura con NMR

- si può calcolare con modelli di connettività (*bond models*)

- si possono scrivere 2 equazioni sulle frazioni delle specie Q^n , che esprimono il vincolo sul numero totale di O e di Si ;

ci sono 2 equazioni in 5 incognite

- approssimazione modello ordinato: in ogni intervallo di concentrazione ci sono solo due specie

· in $(\text{M}_2\text{O})_x \cdot (\text{SiO}_2)_{1-x}$ le frazioni di Q^n sono lineari in $J = \frac{x}{1-x}$

- modelli più complessi considerano anche equilibri di disproporzionamento

- in vetri silicico-sodici (solubili in acqua) ci sono canali di M^+ ; aggiunta di Ca^{2+} li rende insolubili e riduce conducibilità elettrica

Vetri silicico-alcini (*alkali silicate glasses*)

vetri sodico-calcici

vetro boro-sodico

- ❖ aggiunta di ossido alcalino a B_2O_3
- ❖ anomalia dei vetri boro-sodici
- ❖ anomalia dei vetri boro-sodici
- ❖ anomalia del boro: interpretazione strutturale
- ❖ gruppi B^n nei vetri boro-sodici
- ❖ *bond model* nei vetri boro-sodici
- ❖ *bond model* per i borati
- ❖ *bond model* per i borati
- ❖ *bond model* per i borati
- ❖ *bond model* per i borati
- ❖ gruppi strutturali
- ❖ abbondanza dei gruppi strutturali
- ❖ abbondanza dei gruppi strutturali: modello
- ❖ anomalia del boro: progressi

* Riassunto: vetri boro-sodici: anomalie del boro: ulteriori dati

vetri di B₂O₃

Qu



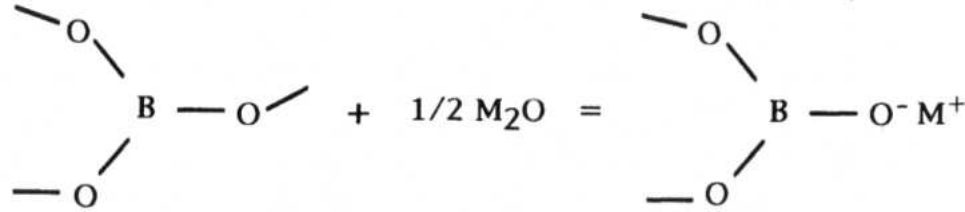
Bibliografia

vetro boro-sodico

aggiunta di ossido alcalino a B_2O_3

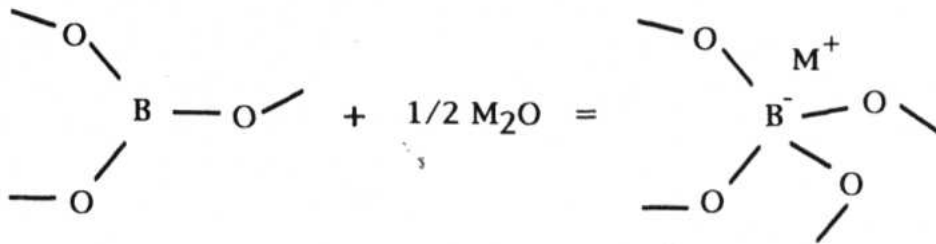
L'aggiunta di M_2O al vetro di B_2O_3 può avere due effetti:

1. creare due NBO come nel caso del vetro di silice:



con il B che mantiene numero di coordinazione 3

2. oppure, trasformare⁷ il n. di c. del B da 3 a 4, ovvero (nella terminologia corrente)



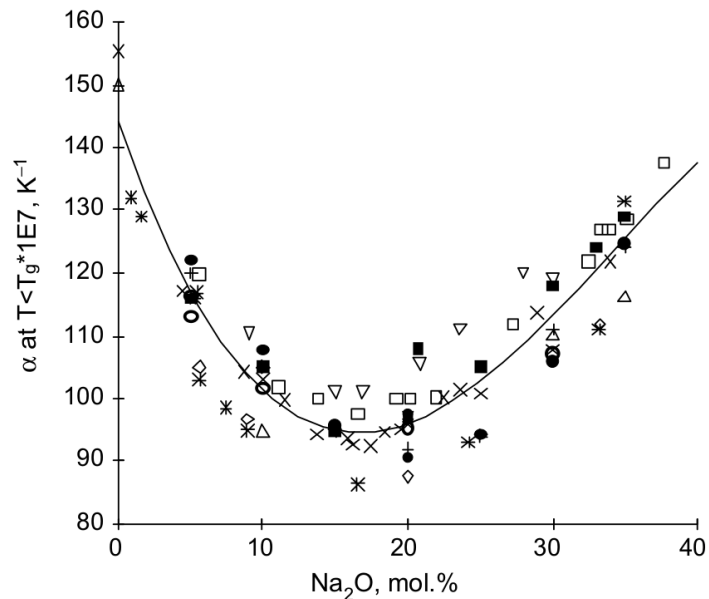
- si crea un'unità $[BO_{4/2}]^-$ la cui carica (diffusa su tutta l'unità) è compensata da un M^+ nelle vicinanze
- si **augmenta** la connettività del reticolo

anomalia dei vetri boro-sodici

L'efficienza relativa di questi due meccanismi, che producono effetti opposti, si può valutare a partire da proprietà macroscopiche.

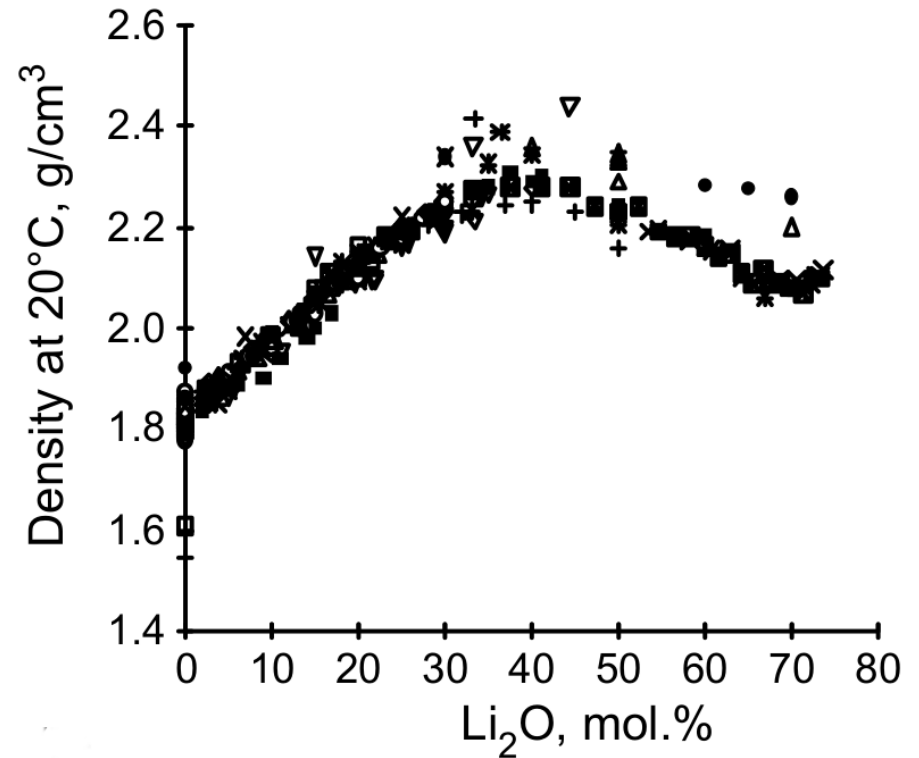
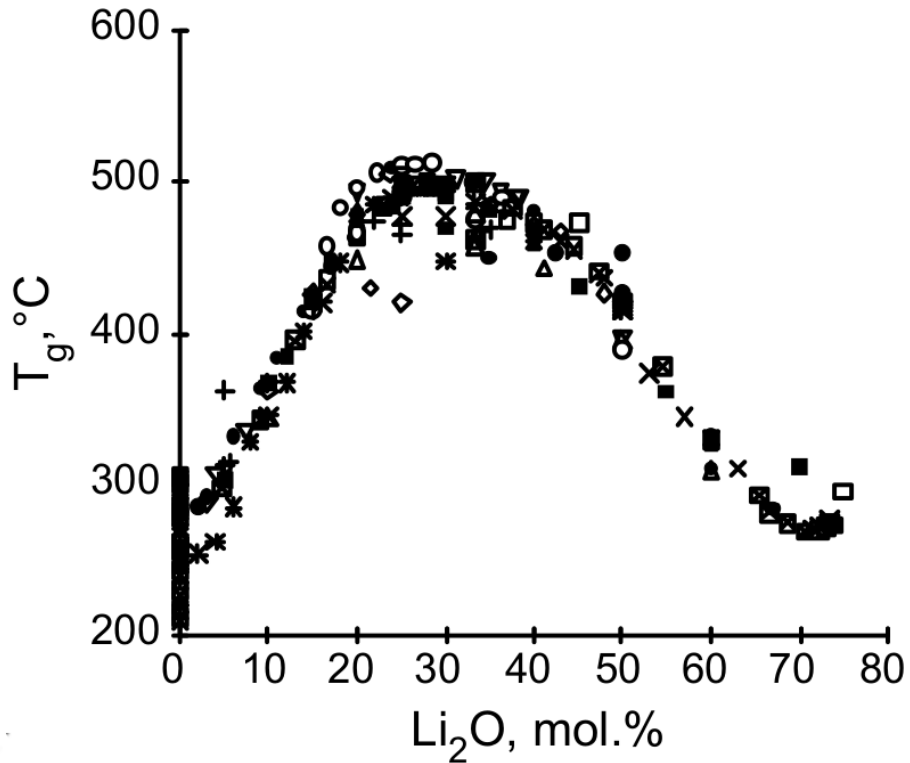
Nell'andamento di varie proprietà, ad es. il **coefficiente di dilatazione termica** α , in funzione dell'aggiunta di Na_2O , il boro presenta una "anomalia":

- nei vetri a base di silice il coefficiente aumenta (la struttura diventa meno rigida)
- nei vetri a base di B_2O_3 inizialmente diminuisce (fino a $x \approx 0.18$), poi aumenta:



anomalia dei vetri boro-sodici

Si è visto che la stessa anomalia si presenta nell'andamento della temperatura di transizione vetrosa T_g o nella densità, **che hanno un massimo:**



anomalia del boro: interpretazione strutturale

- Possibile spiegazione: le prime aggiunte di Na_2O convertono $B^3 \rightarrow B^4$ **senza creare NBO**, e quindi consolidano la struttura
- da dati NMR si è misurata N_4 , la frazione $\frac{B^4}{B^3+B^4}$ in vetri $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

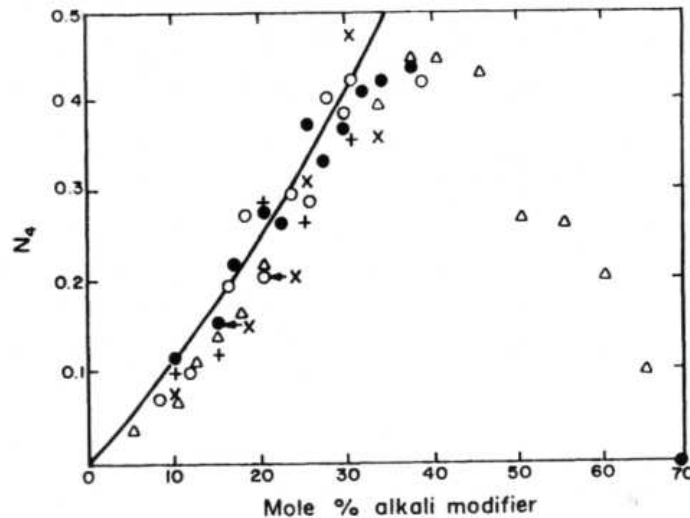
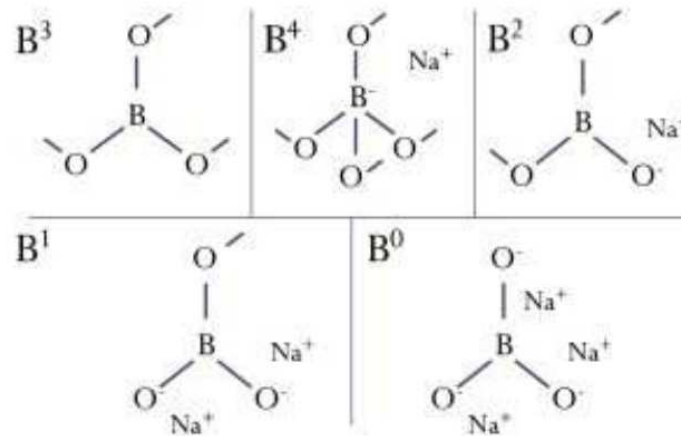


Figure 5-18. The fraction N_4 of 4-coordinated boron atoms in alkali borate glasses as a function of mol % alkali. Na_2O (●); K_2O (○); Li_2O (△); Rb_2O (+); Cs_2O (×). (After Bray and O'Keefe [15]. Reproduced with permission of the Society of Glass Technology.)

- totale conversione $B^3 \rightarrow B^4$ implica $N_4 = \frac{x}{1-x}$ (curva continua)
- N_4 aumenta fino a $x \sim 0.3 \div 0.4$ (N.B. $\gg 0.18!$)⁸

gruppi B^n nei vetri boro-sodici

Per calcolare le abbondanze relative delle varie specie nei vetri boro-sodici si può usare un *bond model* analogo ai vetri silicico alcalini, che in teoria deve tenere conto di tutte le specie B^n :



bond model *nei vetri boro-sodici*



Le equazioni lineari corrispondenti a quelle dei vetri silicico-alcalini sono in questo caso

$$\sum_i B^i = 2 - 2x \quad (\text{numero di B})$$

$$2B^4 + 1.5B^3 + 2B^2 + 2.5B^1 + 3B^0 = 3 - 2x \quad (\text{numero di O})$$

Anche qui ci sono 2 equazioni lineari in 5 incognite; ed analogamente al caso precedente le soluzioni si trovano

- considerando equilibri tra le specie e relative costanti
- oppure, introducendo delle approssimazioni e/o riducendo il numero delle incognite in particolari intervalli di concentrazione. Ad esempio, ipotizzando che a valori di x molto bassi esistano solo due specie, B^3 e B^4

bond model *per i borati*

Modello che prevede la totale conversione iniziale $B^3 \rightarrow B^4$



Uguagliando il numero di atomi di B e di O a dx e sx nell'equazione si ha:

$$\begin{aligned} y_3 + y_4 &= 2 - 2x && \text{(numero di B)} \\ 1.5y_3 + 2y_4 &= 3 - 2x && \text{(numero di O)} \end{aligned}$$

da cui

$$\begin{aligned} y_3 &= 2 - 4x \\ y_4 &= 2x \end{aligned}$$

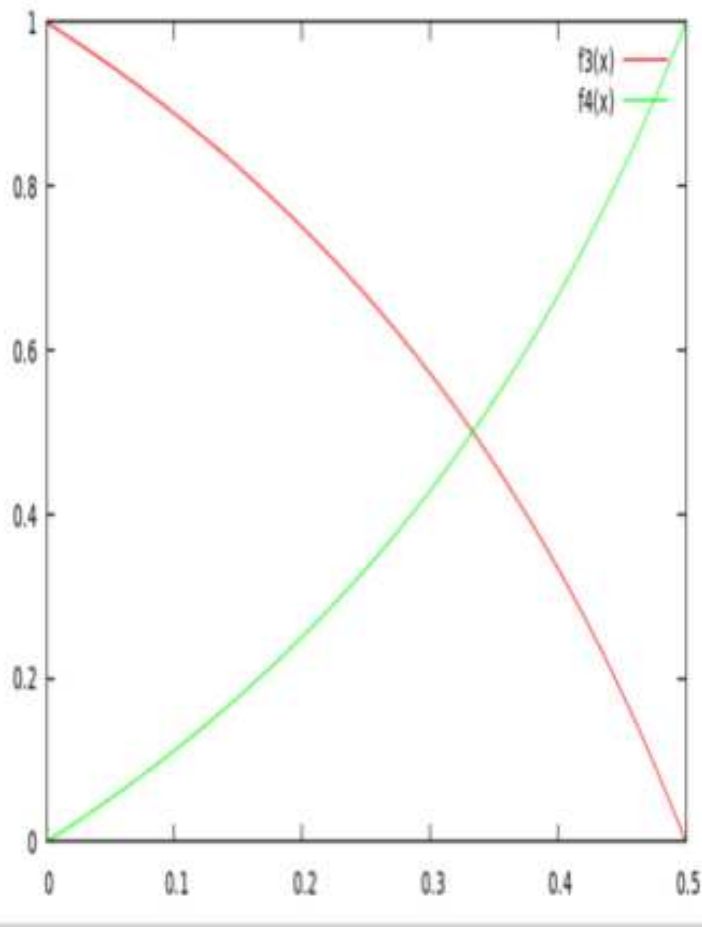
con il vincolo $y_3 \geq 0$ da cui $x \leq 0.5$ (a questo valore di x c'è un Na per ogni B e quindi tutti i B sono B^4)

bond model per i borati

Le frazioni molari sul boro sono

$$f_3 = \frac{y_3}{y_3 + y_4} = \frac{1 - 2x}{1 - x}$$

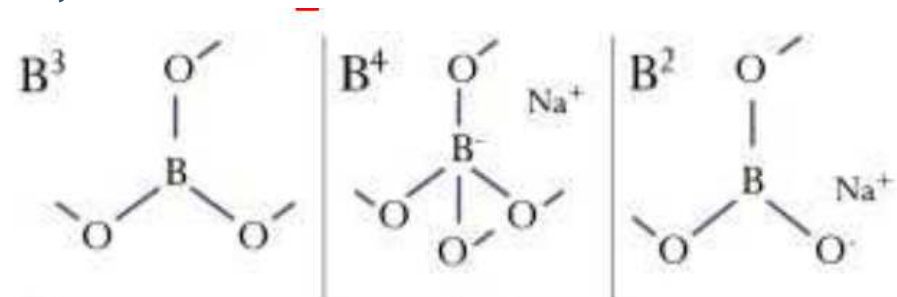
$$f_4 = \frac{x}{1 - x}$$



Come si è già visto, però, per $x \gtrsim 0.33$ la frazione di B^4 cessa invece di crescere.

Lo si può spiegare pensando che da questa x comincino a formarsi anche degli NBO, su B 3-coordinato, con il primo dei due meccanismi illustrati all'inizio, sempre a danno di B^3 ma in concorrenza con B^4 .

Dunque, **per $x \gtrsim 0.33$ si ha presenza di B^3, B^4 e B^2 :**



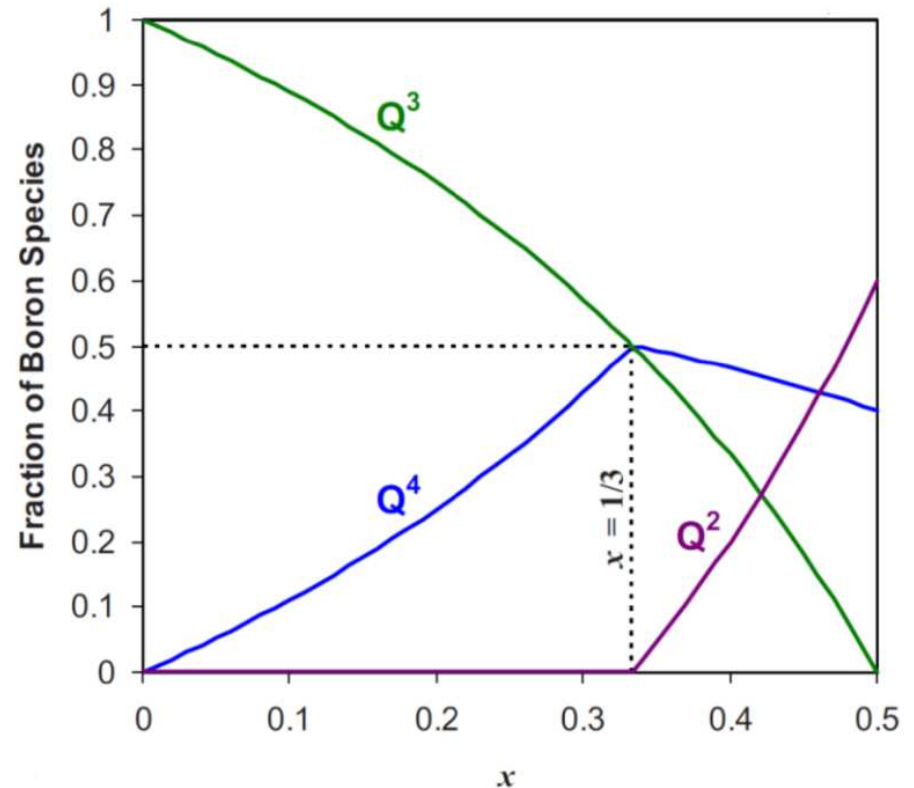
bond model per i borati

Un modello (Micoulaut [5], lez. 3) che tiene conto anche del B^2 dà
per $x \leq \frac{1}{3}$

$$\begin{aligned}f_2 &= 0 \\f_3 &= \frac{1 - 2x}{1 - x} \\f_4 &= \frac{x}{1 - x}\end{aligned}$$

e per $x > \frac{1}{3}$

$$\begin{aligned}f_2 &= \frac{3(3x - 1)}{5(1 - x)} \\f_3 &= \frac{1 - 2x}{1 - x} \quad \left[= 0 \text{ per } x > \frac{1}{2} \right] \\f_4 &= \frac{3 - 4x}{5(1 - x)}\end{aligned}$$



N. B.: in questo modello il n. di coordinazione medio del boro: $\langle r_B \rangle = 2 \cdot f_2 + 3 \cdot f_3 + 4 \cdot f_4$ ha un massimo ($\langle r_B \rangle = 3.5$) per $x = \frac{1}{3}$

bond model per i borati

Un modello ancora più completo (Wright [11]) include anche la specie B^1 e dà i risultati del grafico accanto (cfr. con dati NMR [11])

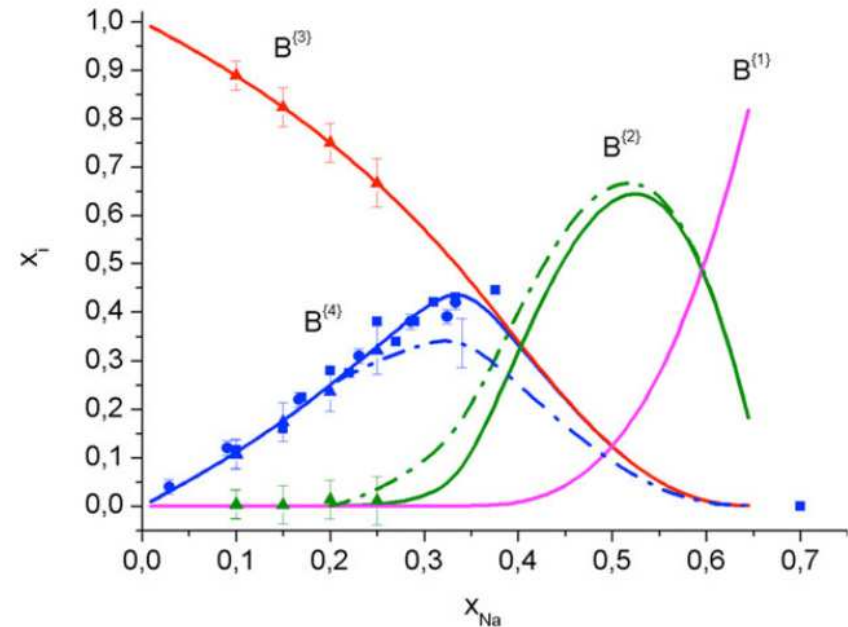
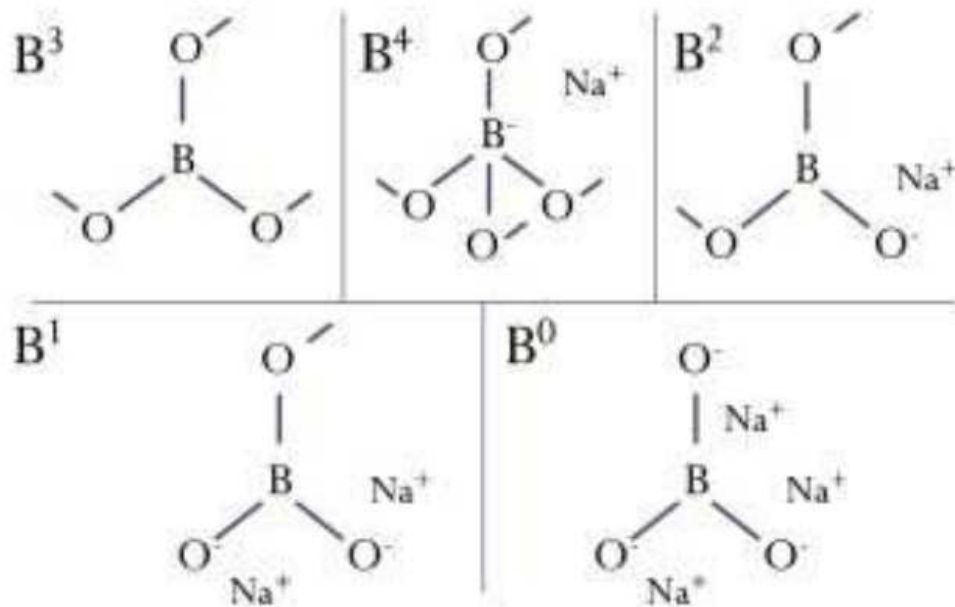
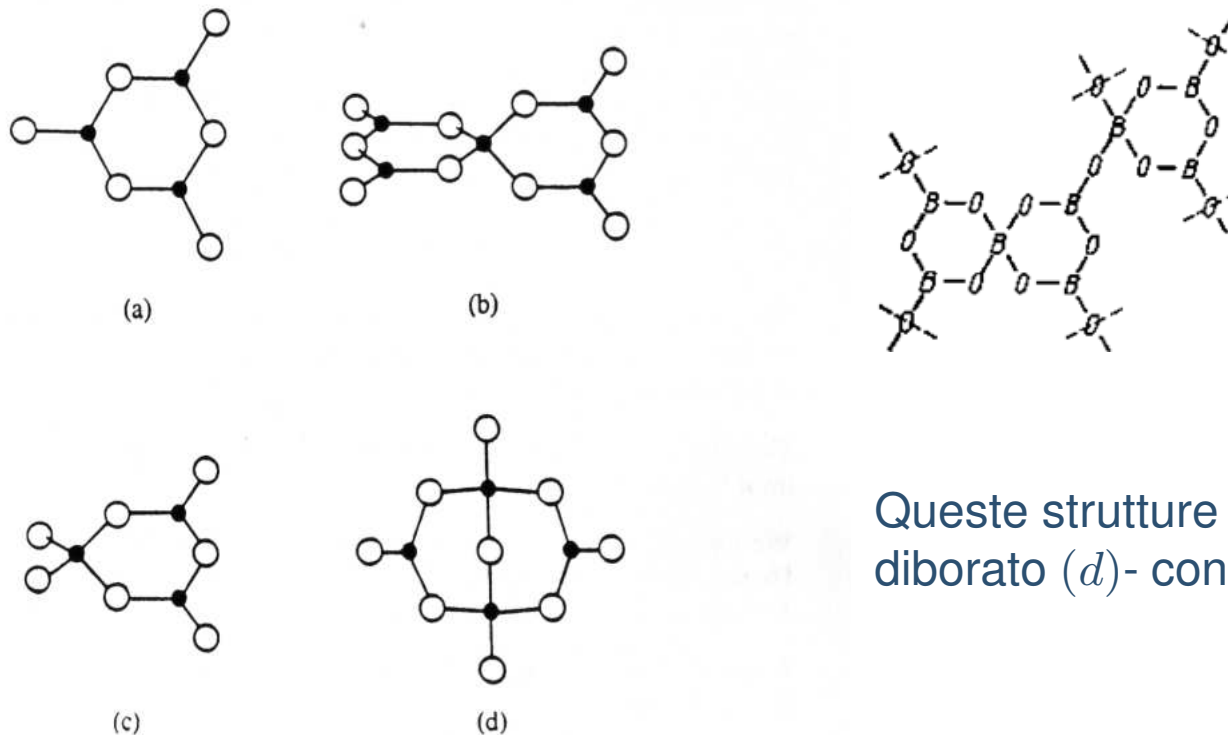


Fig. 20. Distribution, x_i , of the borate basic structural unit species, $B^{(n)}$, in sodium borate melts/glasses, compared to experiment (symbols).³ The solid lines correspond to the model distribution of (super)structural unit species in Fig. 15, and the dash-dotted lines are obtained from that in the crystalline state. Blue, x_4 ; red, x_3 ; green, x_2 and magenta, x_1 .

gruppi strutturali

Un ruolo importante nella struttura dei vetri boro-sodici, analogo a quello del boroxol nei vetri di B_2O_3 , è costituito dai gruppi [sovra]strutturali.

Nei vetri boro-sodici sono stati osservati diversi gruppi, con varia connettività ((a) – (d) in ordine crescente di rapporto $\frac{B^4}{B^3}$; il tetraborato -nella figura a parte- sta tra (b) e (c)):

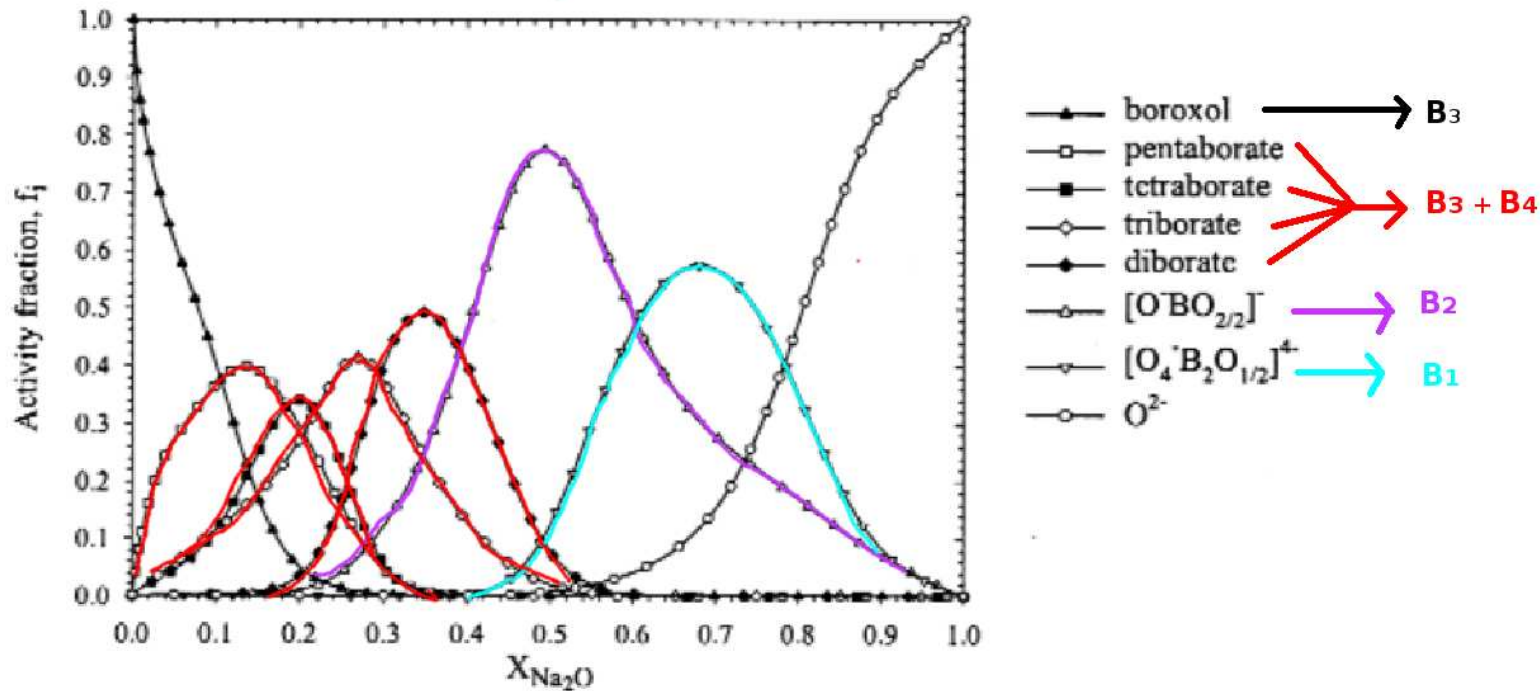


Queste strutture sono *rigide* e -tranne il diborato (d)- contengono anelli B_3O_3 planari.

Figure 5-19. The various borate groups postulated to exist in alkali borate glasses having less than 34 mol % alkali. (a) The boroxol group. (b) The pentaborate group. (c) The triborate group. (d) The diborate group.

abbondanza dei gruppi strutturali

- Dai dati termodinamici *nel fuso* ([12]) si ricava l'abbondanza relativa dei vari gruppi strutturali (gli ultimi 3 anioni sono in ordine crescente di rapporto $\frac{NBO}{O_{tot}}$)⁹:



- per $x > 0.4$ le strutture con NBO prevalgono su quelle con B^4

⁹N.B. $[O_4^-B_2O_{1/2}]^{4-} = [(O^-)_2B - O - B(O^-)_2]^{4-}$, sarebbe più corretto scriverlo $[O_2BO_{2/2}BO_2]^{4-}$

abbondanza dei gruppi strutturali: modello

- Per confronto, l'abbondanza dei gruppi strutturali si può ottenere con il modello citato sopra per le distribuzioni dei $B^4 \dots B^1$ (Wright [11]) :

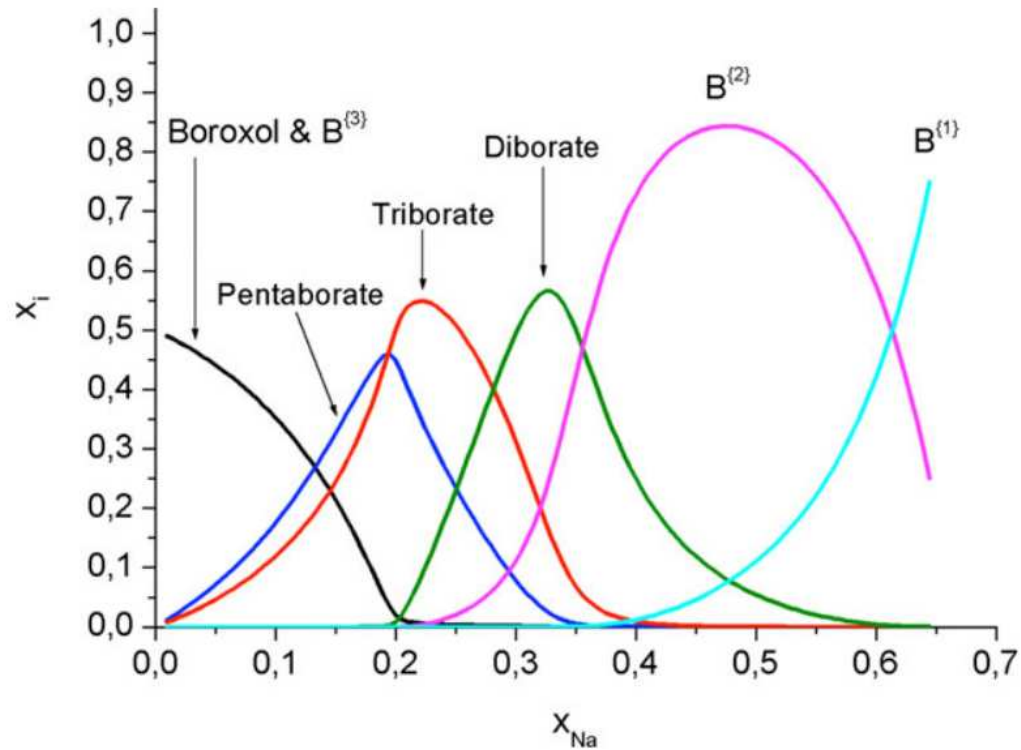


Fig. 15. Model distribution, x_i , of borate superstructural unit species in sodium borate melts at 800 K, obtained from the chemical structure.³

anomalia del boro: progressi

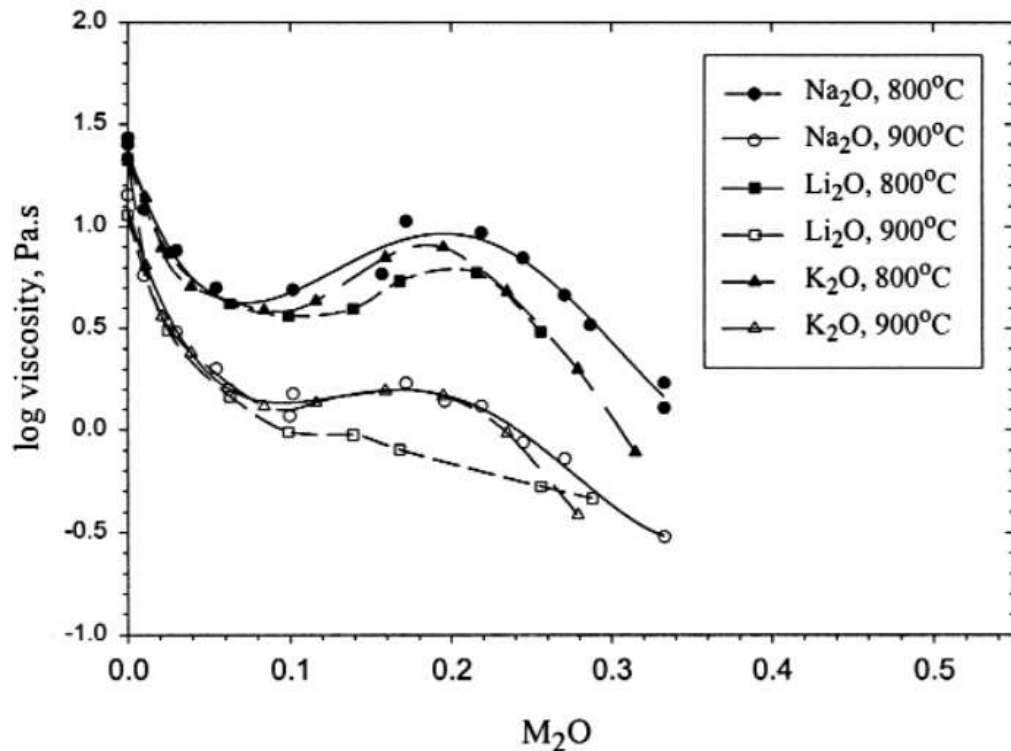
- Recentemente (Shelby [7]) si è misurato con più accuratezza il valore di x a cui avviene l'anomalia:

| proprietà | $x_{anomalia}$ |
|------------------------------|----------------|
| coeff. di espansione termica | 0.20 |
| T_g | 0.27 |

- **l'anomalia avviene a diversi valori di x per proprietà diverse**
- probabilmente, proprietà diverse dipendono da dettagli diversi dei rapporti tra le abbondanze dei vari gruppi strutturali:
 - il minimo del coeff. di espansione termica si verifica intorno al punto di annullamento dell'abbondanza del boroxol e di inizio di formazione di specie con NBO, B^2 e B^1 ($x \sim 0.20$)
 - il massimo di T_g si verifica vicino al massimo del rapporto $\frac{B^4}{B^3}$ ($x \sim 0.3$)

anomalia del boro: ulteriori dati

Si è anche visto che l'andamento anomalo delle proprietà dei vetri boro-sodici è più complesso, con una doppia variazione di direzione. Ad es. *nel fuso* la viscosità all'aggiunta di Na_2O inizialmente diminuisce (?), poi aumenta, e poi di nuovo diminuisce [12]:



Possibile spiegazione: all'inizio $B^3 \rightarrow B^4$ aumenta la *connettività*, ma la presenza di M^+ aumenta la *mobilità*

Riassunto: vetri boro-sodici

- L'aggiunta di ione alcalino crea inizialmente la specie B^4 , poi anche le specie con NBO, $B^2 \dots B^0$
- **L'anomalia del boro** (presenza di max o min in dipendenza da x (M_2O) di grandezze come densità, T_g , coefficiente di dilatazione termica) è dovuta alla competizione tra questi due fattori: B^4 rafforza la struttura, NBO la indebolisce
- L'abbondanza di $B^4 \dots B^0$
 - si misura con NMR
 - si può calcolare con *bond model*:
 - per $x \leq \frac{1}{3}$ solo B^3 e B^4
 - per $x \geq \frac{1}{3}$ B^3, B^4, B^2 ; $[B^3] = 0$ a $x \cong 0.5$
 - un modello termodinamico include anche B^1
- Gruppi sovrastrutturali contenenti 0, 1, 2 unità B^4 legate a 2 o 4 unità B^3 (pentaborato, triborato, diborato, ..., più specie contenenti NBO) possono essere determinati nel fuso

Vetri silicico-alcini (*alkali silicate glasses*)

vetri sodico-calcici

vetro boro-sodico

vetri di P_2O_5

- ❖ chimica strutturale del P_2O_5
- ❖ polimorfi di P_2O_5 cristallino
- ❖ vetro monocomponente
- ❖ vetri misti con ossidi alcalini
- ❖ effetti della creazione di NBO
- ❖ ponte ionico
- ❖ specie Q^n presenti a valori di $\frac{Na}{P} \begin{matrix} \geq \\ < \end{matrix} 1$
- ❖ le catene si accorciano aggiungendo Na_2O
- ❖ vetri misti con ossidi alcalini

Quesiti

Bibliografia

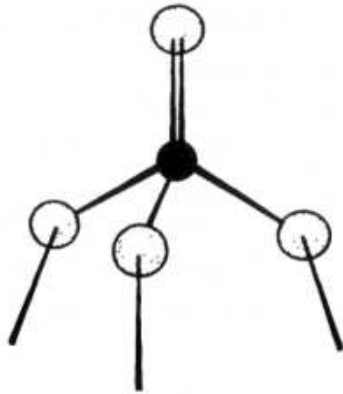
vetri di P_2O_5



chimica strutturale del P_2O_5

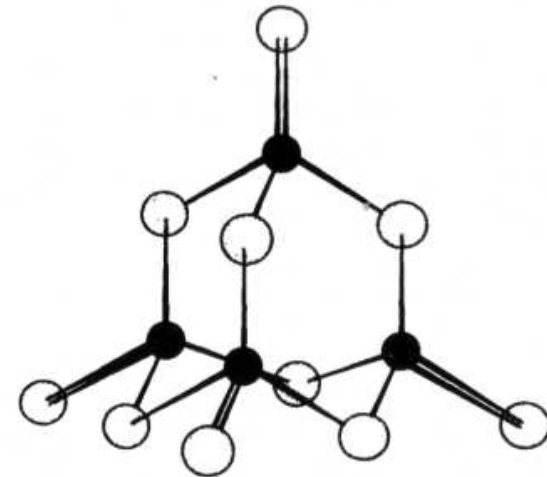
Tutti i vetri a base di fosforo sono formati da P_2O_5

- unità fondamentale è tetraedro $[POO_{3/2}]$ con un NBO non carico e tre BO:



- per il fatto di avere solo 3 legami, e quindi bassa connettività, somiglia più a B_2O_3 che a SiO_2 (bassa T_g ; solubilità in acqua)

- dato che P non è complanare ai tre BO, più facilmente di B_2O_3 forma strutture ad anello chiuse, come P_4O_{10}



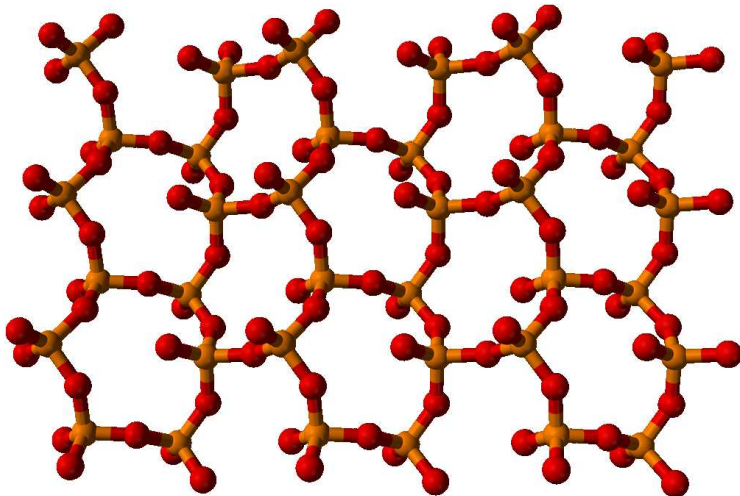
polimorfi di P_2O_5 cristallino

Ci sono tre forme cristalline del P_2O_5 (Brow [2])

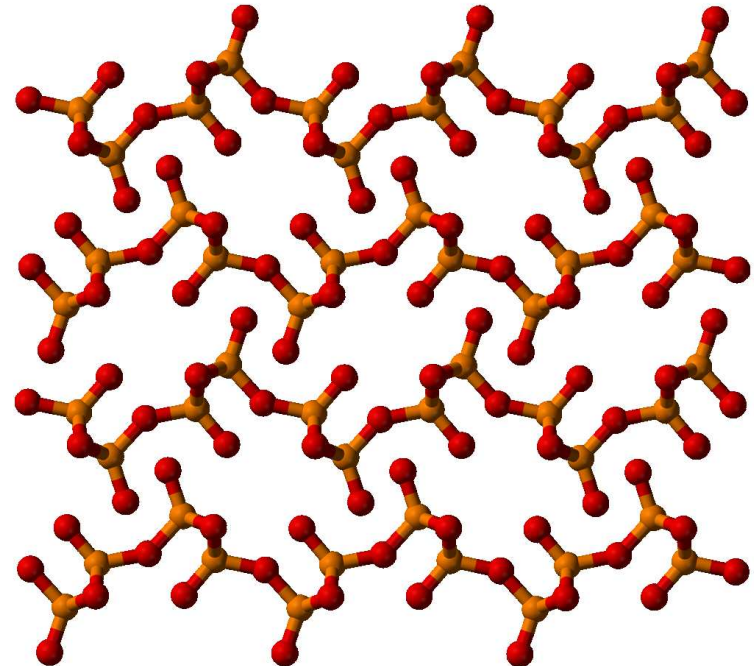
- esagonale (H), contenente unità molecolari P_4O_{10} distinte (v. sopra)
- ortorombica metastabile (O) ¹⁰:
- ortorombica stabile (O')

le forme O, O' contengono strutture polimeriche, come strati $[POO_{3/2}]_{\infty}$ (notare anelli P_6O_6):

o' – P_2O_5 : vista superiore



o' – P_2O_5 : vista laterale

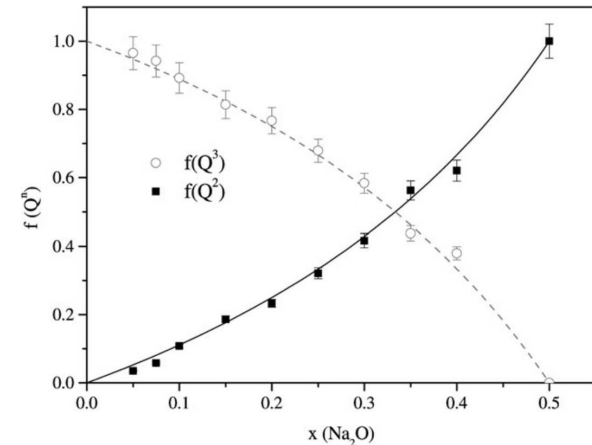
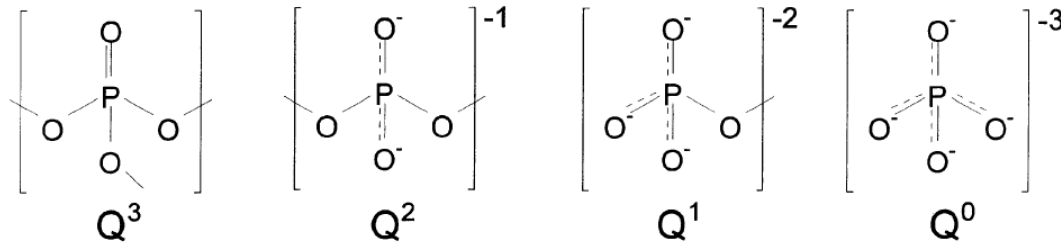
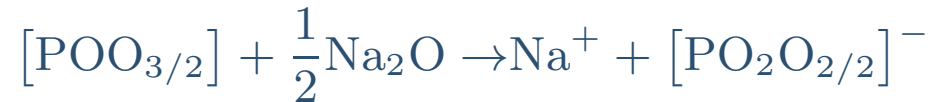


vetro monocomponente

- nei vetri di P_2O_5 monocomponente sono presenti sia molecole isolate di P_4O_{10} che strutture polimeriche del tipo di quelle dei cristalli ortorombici (Brow [2])
- le caratteristiche di un vetro dipendono in parte anche dalla forma cristallina di P_2O_5 da cui esso è stato preparato
- la struttura va ad equilibrio in tempi lunghi; p. es. si pensa che nel vetro derivato dalla forma H gli anelli prima si ingrossino, poi formino catene lineari, poi strati

vetri misti con ossidi alcalini

- Come nel B_2O_3 , aggiunta di ossido alcalino irrigidisce la struttura
- In questo caso il meccanismo non è tanto l'aumento del numero di O intorno a P (che sono già quattro), come in $B_3 \rightarrow B_4$, ma la *rottura* di uno dei tre BO (cioè $Q^3 \rightarrow Q^2$)



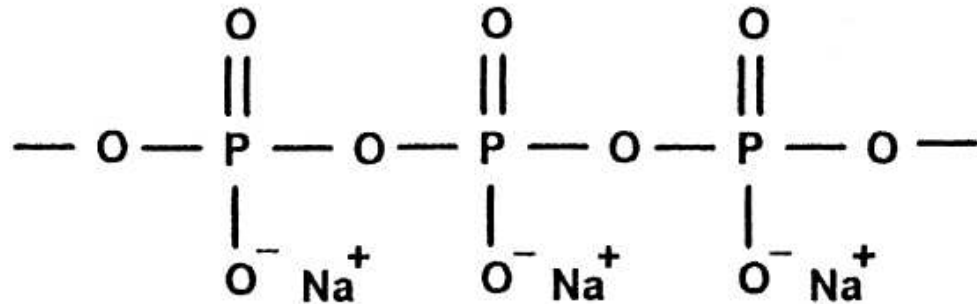
La distruzione di un BO, in questo caso, causa

- l'apertura di anelli multipli, isolati (tipo P_4O_{10})
- lo smantellamento degli strati (eventualmente presenti)

con contemporanea **interconnessione** dei frammenti creati, tramite gli ioni Na^+

effetti della creazione di NBO

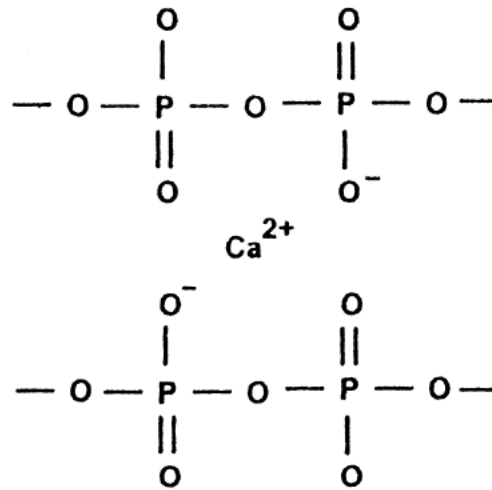
- Come conseguenza della trasformazione $Q^3 \rightarrow Q^2$ si formano
 - catene lineari, ad es. $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$



- anelli semplici più grandi (es. $[\text{NaPO}_3]_n$, una catena come quella sopra, richiusa alle due estremità)

ponte ionico

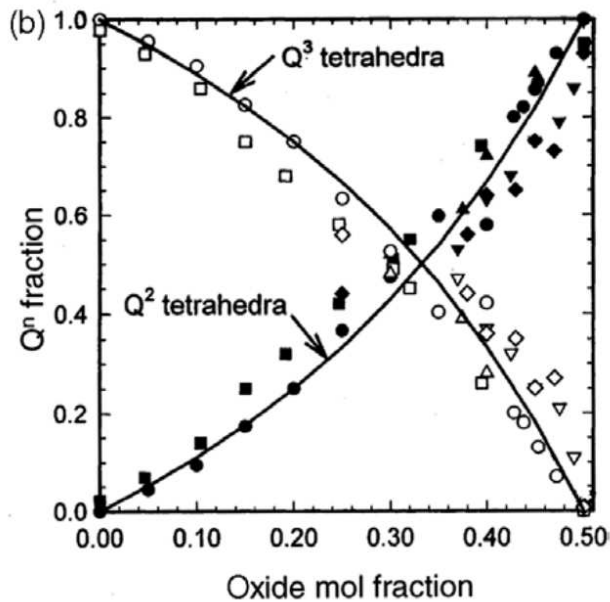
- tutte queste strutture **sono legate da ponti** di Na^+ ; in vetri a base di Ca^{2+} il ponte è più forte:



- in sostanza, l'**effetto consolidante** è dato dalla **apertura degli anelli complessi isolati e dal coinvolgimento dei gruppi fosfato in strutture più lunghe, intrecciate, e interconnesse tramite cationi**

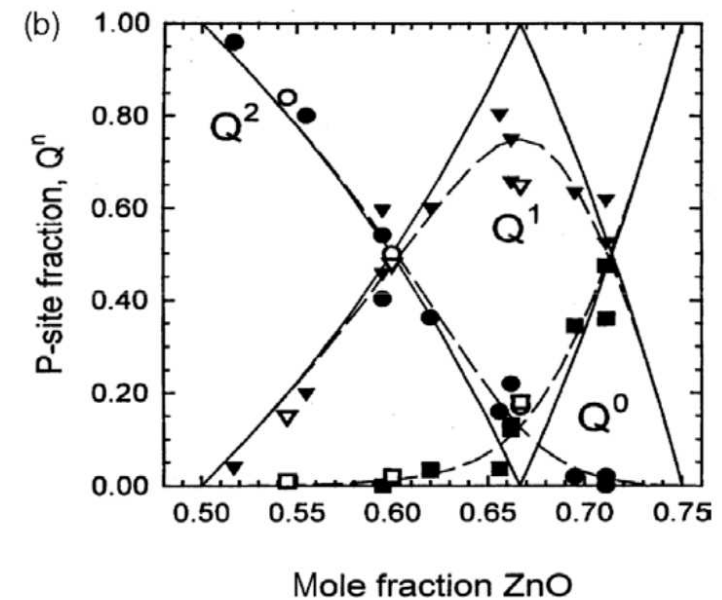
specie Q^n presenti a valori di $\frac{Na}{P} \gtrless 1$

- la trasformazione $Q^3 \rightarrow Q^2$ è completa quando $\frac{Na}{P} = 1$ (ovvero, $x(Na_2O) = 0.5$);



- a $x = 0.5$ il sistema è una catena infinita $[NaPO_3]_{\infty}$

- in vetri ad eccesso di Na, ($\frac{Na}{P} > 1$)
 - inizia un processo $Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$, che si completa quando $\frac{Na}{P} = 3$ (ovvero, $x(Na_2O) = 0.75$):



- le catene si accorciano via via; a $x = 0.75$ si ha $PO_4^{3-} + 3Na^+$

le catene si accorciano aggiungendo Na_2O

- per $\frac{Na}{P} > 1$ si può fare statistica della lunghezza delle catene in funzione del rapporto tra le concentrazioni $\frac{Na}{P}$
 - se non ci sono anelli, ma solo catene, si può definire un \bar{n} assumendo che il sistema sia composto tutto da catene di stessa lunghezza $Na_{\bar{n}+2}P_{\bar{n}}O_{3\bar{n}+1}$

$$\frac{Na}{P} = \frac{\bar{n} + 2}{\bar{n}}$$

$$\bar{n} = \frac{2}{\frac{Na}{P} - 1}$$

$$T = \frac{100}{\bar{n}} = 100 \cdot \frac{\frac{Na}{P} - 1}{2}$$

- si vede che $\bar{n} \rightarrow \infty$ per $\frac{Na}{P} \rightarrow 1^+$
- T misura l'eccesso di Na su P : $T = 0$ significa $\frac{Na}{P} = 1$; $T = 20$ significa $\frac{Na}{P} = 1.4$; $T = 50$ significa $\frac{Na}{P} = 2$

vetri misti con ossidi alcalini

- cromatografia del vetro disciolto in acqua (la dissoluzione non altera la composizione in catene a n già presenti nel vetro) confermano questa analisi: le abbondanze relative delle catene a n elementi sono coerenti con il valore di \bar{n} teorico:

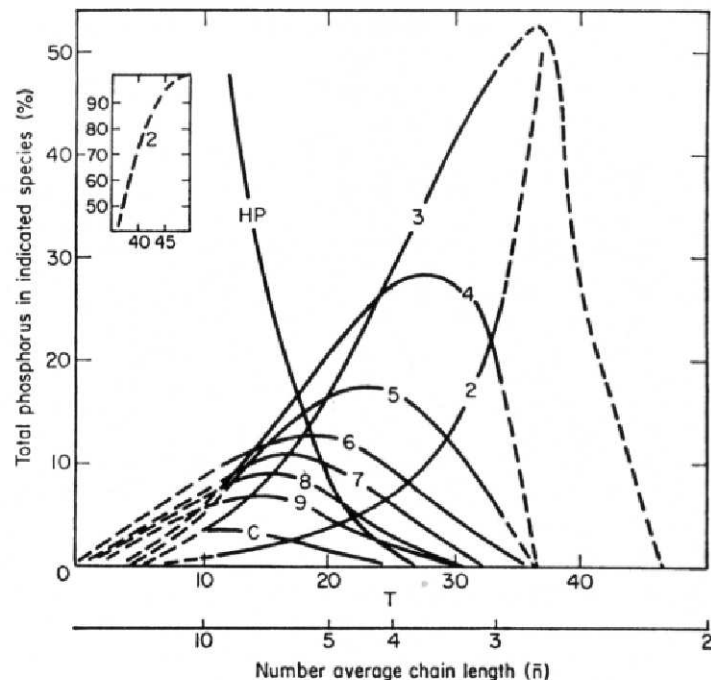


Figure 5-29. Constitution of sodium phosphate glasses. HP = hypophosphate
C = total cyclic phosphates. Inset shows the extension of the pyrophosphate curve ($n = 2$). Dashed lines on the right are based on results for rapidly flame-fused beads. Dashed lines on the left are extrapolations. (After Westman (23). Reproduced with permission of Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.)

$$(HP = n > 9)$$

- aggiunta di Na (aumento di T) accorcia le catene

Vetri silicico-alcini (*alkali silicate glasses*)

vetri sodico-calcici

vetro boro-sodico

vetri di P_2O_5

Quesiti

❖ Quesiti

Bibliografia

Quesiti



Quesiti

1. Commentare una figura di dati sperimentali di Q^n in vetri silicico-alcasini in funzione della composizione, come la 17 a pagina 17:

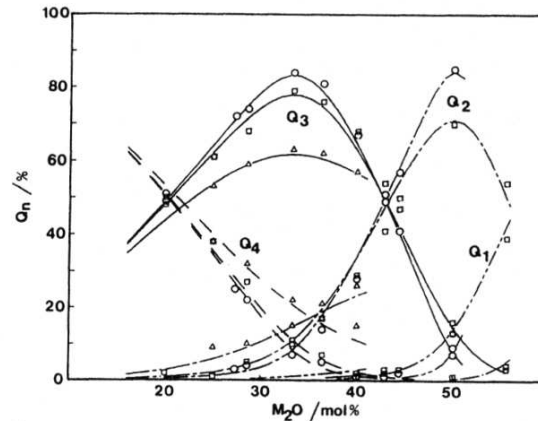


Figure 5-14. Experimentally determined Q_n distribution using MAS-NMR in lithium (Δ), sodium (\square), and potassium (\circ) silicate glasses as a function of mol %

2. Quali specie Q^n sono presenti in $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$? In che percentuali?
3. Cos'è l'"anomalia" dei vetri boro-sodici e come la si spiega su basi strutturali?

Vetri silicico-alcini (*alkali silicate glasses*)

vetri sodico-calcici

vetro boro-sodico

vetri di P_2O_5

Quesiti

Bibliografia

❖ Testi utilizzati

Bibliografia



Testi utilizzati

Questa lezione segue il testo di “Fundamentals of Inorganic Glasses” ([9]), capitolo 5, con integrazioni da Shelby [7] e dalla letteratura più recente.

- [1] Kurt Binder and Walter Kob. *Glassy materials and disordered solids: An introduction to their statistical mechanics*. World Scientific, 2011.
- [2] Richard K Brow. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263-264:1 – 28, 2000. ISSN 0022-3093. doi: [http://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](http://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399006201>.
- [3] GN Greaves. Exafs and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3):203–217, 1985.
- [4] C Larson, J Doerr, M Affatigato, S Feller, D Holland, and M E Smith. A 29 si mas nmr study of silicate glasses with a high lithium content. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(49):11323, 2006. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=49/a=023>.
- [5] M. Micoulaut. "Atomistic Modeling of Glass Structure and Glass Properties", 2013. URL http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI_lecture/.
- [6] B. Mysen and P. Richet. *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure (Developments in Geochemistry)*. Elsevier Science, 2005. ISBN 0444520112.
- [7] J. E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology, 2nd edition*. The Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0-85404-639-9.
- [8] Antonio Tilocca. Sodium migration pathways in multicomponent silicate glasses: Car-parrinello molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 133(1):014701, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3456712>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/133/1/10.1063/1.3456712>.
- [9] A. K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, 1994. ISBN 0-12-714970-8.
- [10] Behnam Vessal, Adrian C. Wright, and Alex C. Hannon. Alkali silicate glasses: interpreting neutron diffraction results using the molecular dynamics simulation technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196(0):233 – 238, 1996. ISSN 0022-3093. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00592-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(95)00592-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309395005927>.
- [11] Adrian C. Wright. My borate life: An enigmatic journey. *International Journal of Applied Glass Science*, 6(1):45–63, 2015. ISSN 2041-1294. doi: 10.1111/ijag.12113. URL <http://dx.doi.org/10.1111/ijag.12113>.
- [12] Z Zhang and RG Reddy. Structure model and properties of alkali borate melts. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 114(3):192–199, 2005.

