

Aspetti strutturali dei vetri

6- vetri ossidi con più formatori di reticolo

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: 29 ottobre 2019

Introduzione

❖ vetri binari con due modificatori

vetro boro-silicato(-sodico)

vetro di alluminio-silicati con ossidi alcalini

vetri al Pb [non fatto 2018-19]

altri [non fatto 2018-19]

Bibliografia

Introduzione

vetri binari con due modificatori

Tra i vetri ossidi abbiamo visto

- vetri monocomponente
- vetri binari con formatore + modificatore

Esistono anche

- vetri binari con due formatori, senza modificatore
ad esempio:
 - $\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2$ (isomorfi)
 - $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$

Questi sistemi sono in generale CRN misti.

Hanno scarsa importanza tecnologica e sono poco studiati. Più diffusi sono

- vetri ternari con più formatori e modificatori

Introduzione

vetro boro-silicato(-sodico)

- ❖ sistema tricomponente
 $B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O$
- ❖ regioni di immiscibilità
- ❖ fase omogenea
- ❖ andamento di N_4
- ❖ pyrex (1)
- ❖ pyrex (2)

vetro di alluminio-silicati
con ossidi alcalini

vetri al Pb [non fatto
2018-19]

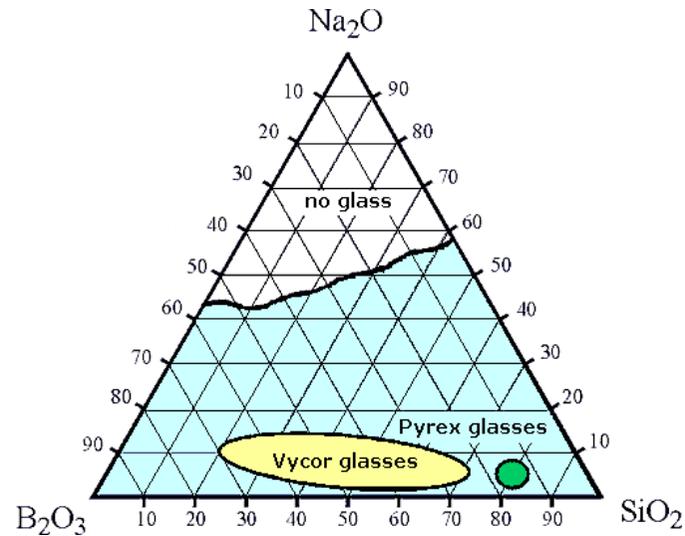
altri [non fatto 2018-19]

Bibliografia

vetro boro-silicato(-sodico)

sistema tricomponente $B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O$

B_2O_3 e SiO_2 formano “vetri” in un ampio arco di composizioni in miscela con Na_2O

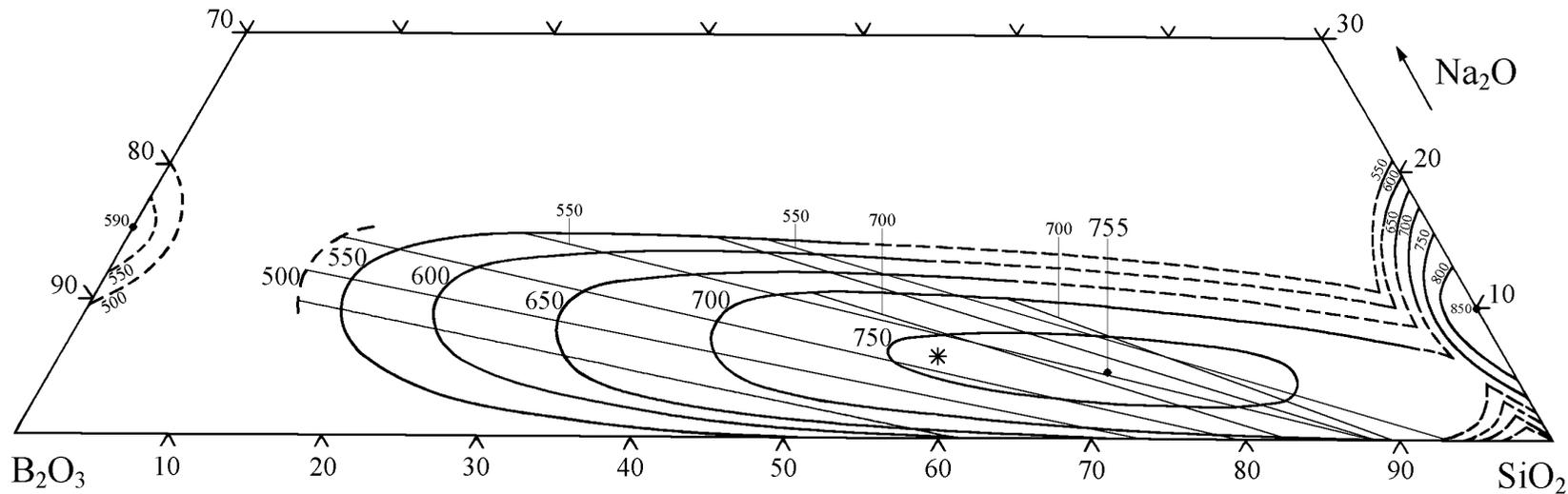


Molte sostanze sono in realtà **miscele finissime di due fasi separate** con dimensioni anche dell'ordine dei 10 nm (Shelby [5]).

- metodi spettroscopici (NMR o Raman) sondano scale più piccole ($\sim 0.1 \text{ nm}$) e non rilevano disomogeneità
- la luce visibile ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) non subisce *scattering* e quindi sono **trasparenti**

regioni di immiscibilità

- ci sono vaste zone di immiscibilità dei tre componenti^{1 2}



- per $x(\text{Na}_2\text{O}) < 0.2$ ci sono due fasi vetrose (Shelby [5]):

- una molto ricca di SiO₂
- una che contiene la quasi totalità di B₂O₃+Na₂O

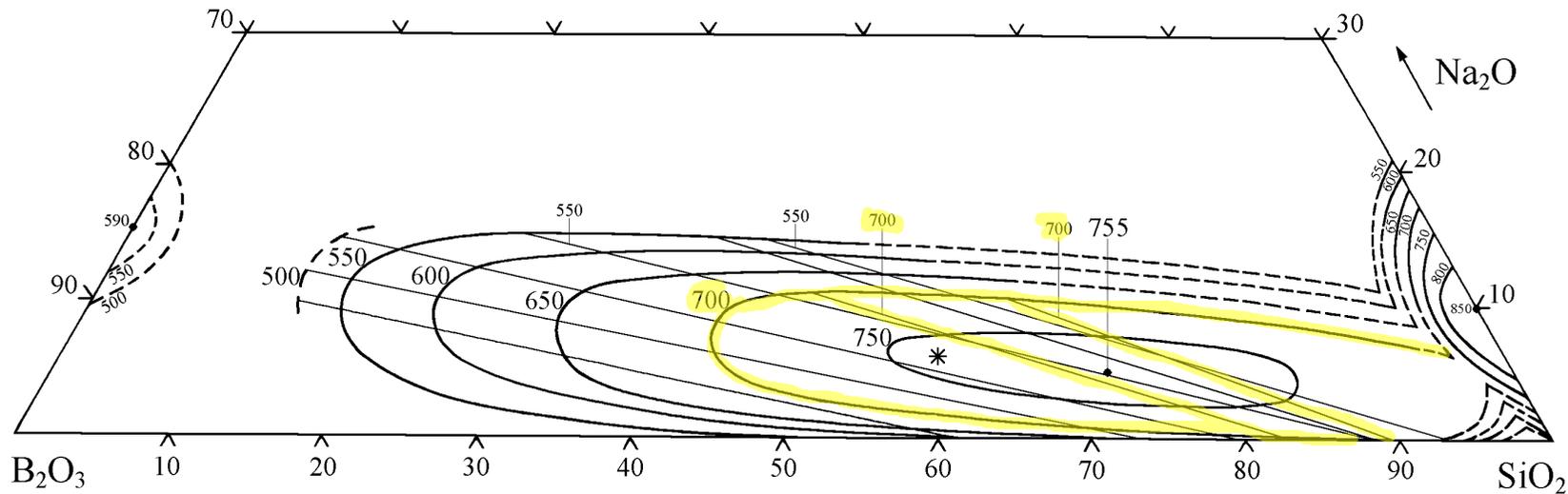
e i loro spettri sono semplicemente la somma degli spettri delle due fasi

¹Le % sono in peso. Le intersezioni delle curve di immiscibilità con il fascio di *tie-line* (linee di raccordo) per la stessa T indicano la composizione delle fasi che si separano. In colore evidenziati i dati a 700 K.

²L'uso delle *tie-line* è ben spiegato in DeVoe [1, sec. 13.3]

regioni di immiscibilità

- ci sono vaste zone di immiscibilità dei tre componenti^{1 2}



- per $x(\text{Na}_2\text{O}) < 0.2$ ci sono due fasi vetrose (Shelby [5]):

- una molto ricca di SiO₂
- una che contiene la quasi totalità di B₂O₃+Na₂O

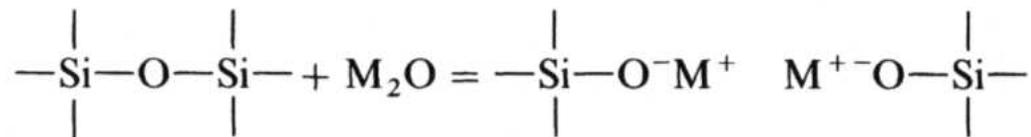
e i loro spettri sono semplicemente la somma degli spettri delle due fasi

¹Le % sono in peso. Le intersezioni delle curve di immiscibilità con il fascio di *tie-line* (linee di raccordo) per la stessa T indicano la composizione delle fasi che si separano. In colore evidenziati i dati a 700 K.

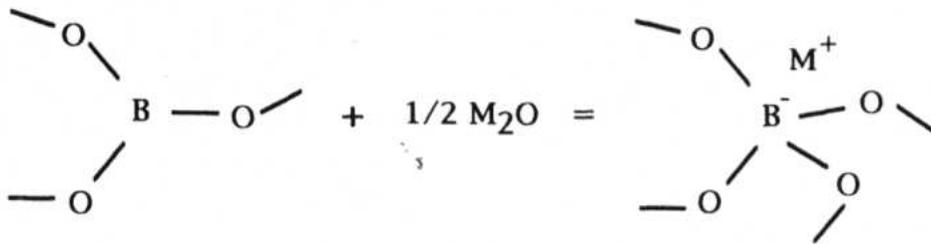
²L'uso delle *tie-line* è ben spiegato in DeVoe [1, sec. 13.3]

fase omogenea

- per $x(\text{Na}_2\text{O}) > 0.2$ la fase è omogenea
- SiO_2 e B_2O_3 sono formatori di reticolo: ci sono gruppi Q_n e $B_3/B_4/NBO$ uniti per i vertici
- aggiunta di Na_2O può
 - rompere un legame $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e convertire $Q_n \rightarrow Q_{n-1}$ (tipicamente $Q_4 \rightarrow Q_3$) creando NBO:



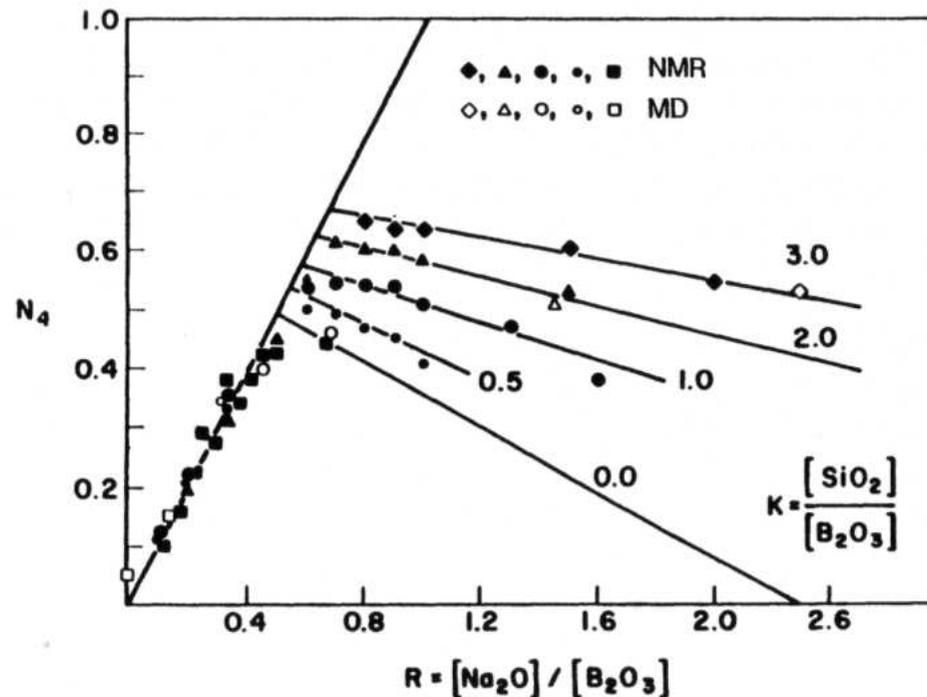
- oppure attaccare il boro, presumibilmente convertendo $B_3 \rightarrow B_4$ senza creare NBO



andamento di N_4

- dati NMR e simulazioni MD sembrano indicare che

- inizialmente l'ossido alcalino attacca il boro ed N_4 cresce linearmente con $\frac{Na_2O}{B_2O_3} = R$ come nel vetro boro-sodico; questo comportamento *non* dipende da $\frac{SiO_2}{B_2O_3} = K$
- per $R > 0.5$ si cominciano a creare NBO e N_4 diminuisce (cfr. vetro borosodico puro a $x = 0.3$), ma in modo dipendente da K : NBO si creano a spese di B_3 e B_4 ma anche a spese di Q_4 , quindi N_4 diminuisce meno di quanto fa in assenza di SiO_2 :

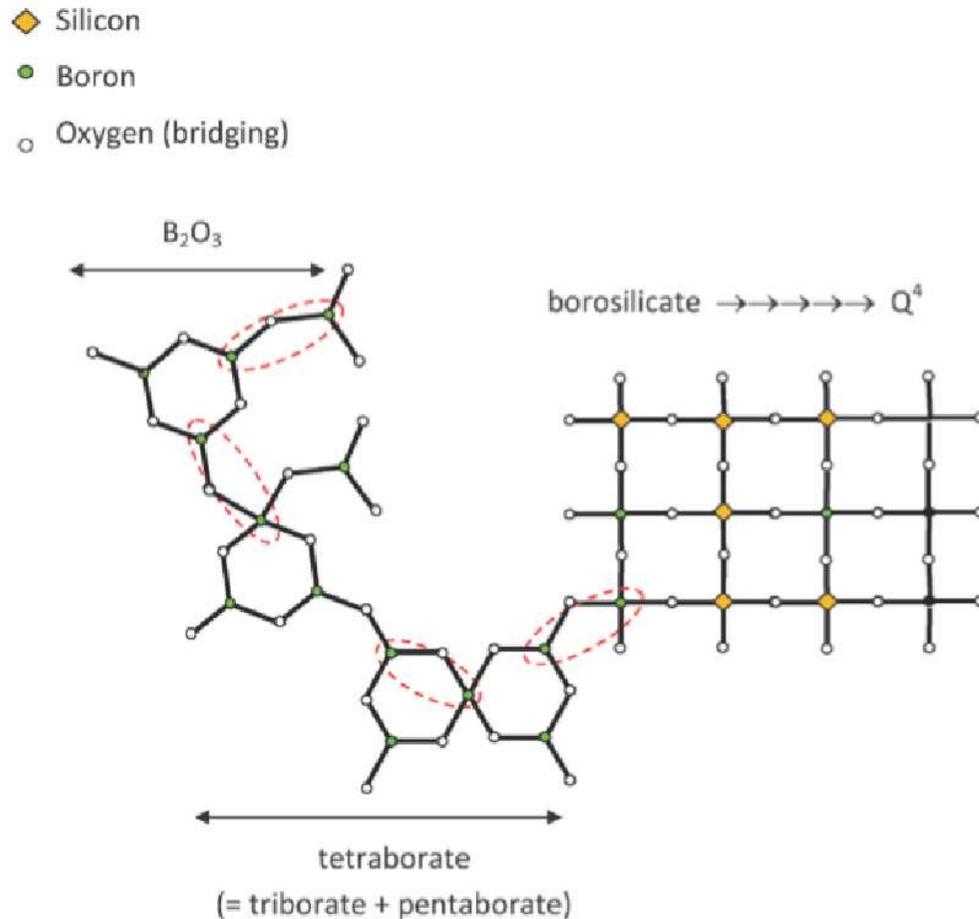


pyrex (1)

- composizione in *mol%*:
 - 11.6 B₂O₃
 - 83.0 SiO₂
 - 4.0 Na₂O
 - 1.4 Al₂O₃

siamo in zona di immiscibilità ($x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.04$);

pyrex (2)



- struttura proposta da studi NMR (Howes et al. [2]):
 - fase continua SiO_2 di tipo Q_4
 - contiene regioni di B_2O_3 con boroxol e B_3
 - interfaccia tra le due:
 - $B_2O_3 \rightarrow$ strutture ad alto contenuto di $B_4 \rightarrow$ borosilicato con $B_4 \rightarrow SiO_2$

Fig. 8 2D schematic of proposed Pyrex[®] structure. Note that the tetraborate unit is a combination of triborate and pentaborate units. Charge balancing Na^+ have been omitted for clarity but will be in close proximity to the B_4^- units.

Introduzione

vetro boro-silicato(-sodico)

vetro di alluminio-silicati
con ossidi alcalini

- ❖ Al in cristalli di miscelita e campo di allumino-silicati alcalini
- ❖ vetri di alluminio-silicati alcalini (basso Al)
- ❖ vetri di alluminio-silicati alcalini (alto Al)
- ❖ vetri di alluminio-silicati alcalini (alto Al)
- ❖ variazione di NBO con la frazione di Al
- ❖ intorno di Al^{3+} compensatore di carica

- ❖ intorno di Al^{3+} compensatore di carica
- ❖ Al penta-coordinato
- ❖ riassunto: struttura in funzione del contenuto di Al
- ❖ relazione struttura-proprietà: mobilità di Na^+

vetri al Pb [non fatto 2018-19]

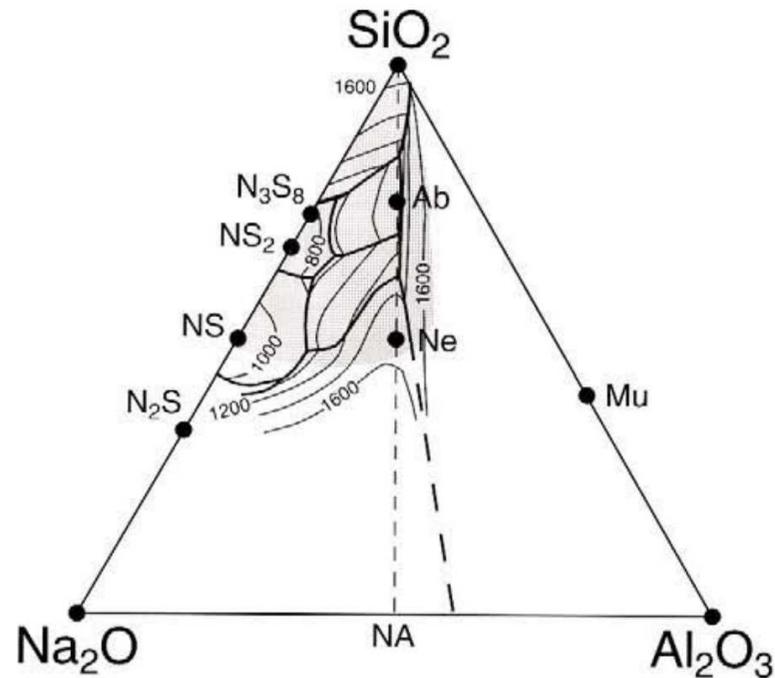
altri [non fatto 2018-19]

Bibliografia

vetro di alluminio-silicati con ossidi alcalini

miscibilità e campo di esistenza del vetro

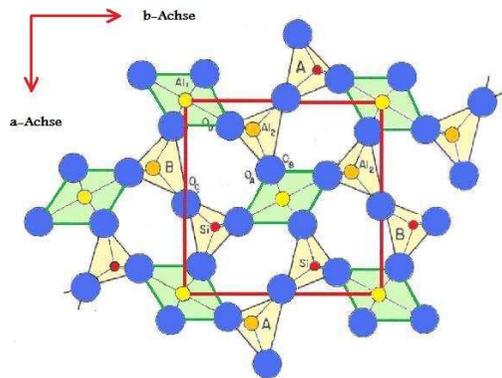
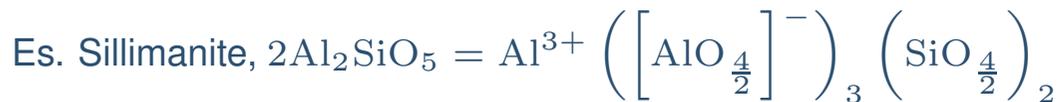
SiO_2 , Al_2O_3 e M_2O hanno ampi intervalli di miscibilità e di esistenza del vetro.



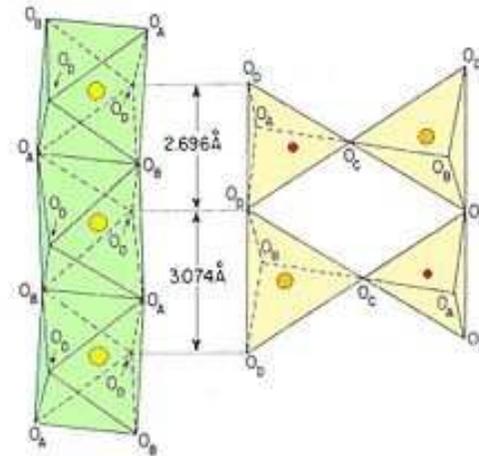
Nella figura (Mysen and Richet [3]) l'area grigia indica il campo di esistenza del vetro; le curve di livello indicano le superfici di *liquidus* in un diagramma 3D con la T sulla verticale (la sezione lungo un piano verticale contenente una retta come NA produce la curva di *liquidus* in un diagramma a 2 componenti dove il solido che si separa è rappresentato dai punti, es: $Ab = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

Al in cristalli di allumino-silicati alcalini

- Per descrivere la struttura dei vetri si può fare riferimento a quella dei cristalli di composizione simile
- Nei **cristalli** di allumino-silicati, Al ha coordinazione sia tetraedrica che ottaedrica (Rao [4]):
 - in posizione tetraedrica, fa parte del reticolo del silicato come $[AlO_{4/2}]^-$
 - in posizione ottaedrica, è presente come ione Al^{3+} circondato da 3 cariche negative (presumibilmente NBO), e altri 3 BO
 - di fatto si comporta *come se*



- Sauerstoff
- Aluminium im Oktaeder
- Aluminium im Tetraeder
- Silizium

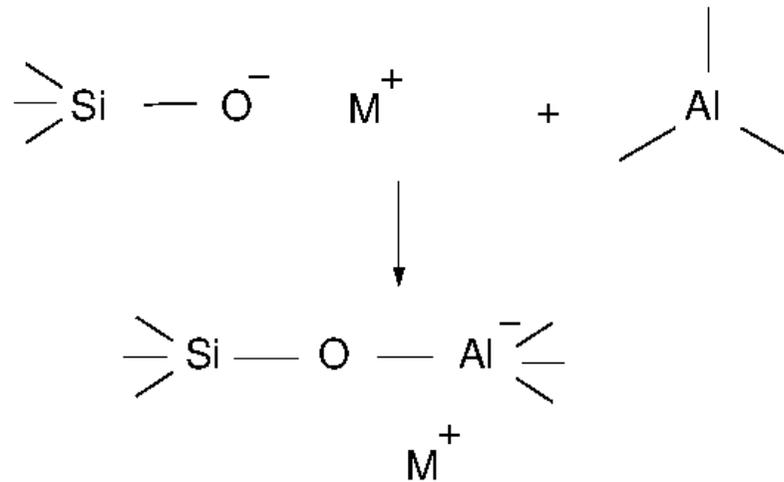


- Al 1
- Al 2
- Si

c-Achse

vetri di alluminio-silicati alcalini (basso Al)

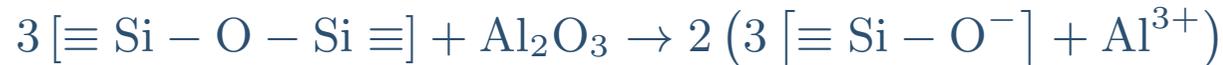
- In vetri silicico-alcalini **a basso contenuto di Al** ($\frac{Al}{M} < 1$), l'atomo di Al è tetracoordinato
- Per lo più, Al trivalente assorbe un NBO formando $[AlO_{4/2}]^-$ e lega (debolmente) un M^+ :



- Al agisce da **formatore** di reticolo
- tutto questo finché $x(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq x(\text{M}_2\text{O})$; oltre questo livello non c'è più M^+ / NBO da “consumare”

vetri di alluminio-silicati alcalini (alto Al)

- per $x(\text{Al}_2\text{O}_3) > x(\text{M}_2\text{O})$, l'Al in eccesso su M^+
 - potrebbe agire da puro **modificatore** di reticolo, riformando NBO (nella proporzione di 3 per ogni Al):



(ma non ci sono evidenze che questo avvenga).

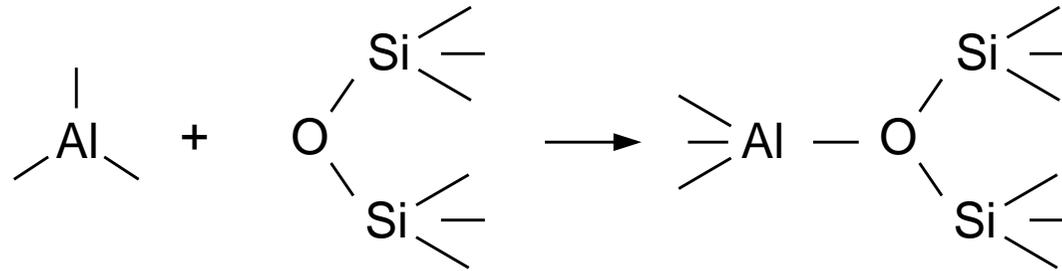
- può agire da **formatore** di reticolo, senza assorbimento di NBO
 - Poiché nel reticolo entra prevalentemente come $[\text{AlO}_{4/2}]^-$, la carica negativa deve essere auto-compensata dallo stesso Al, in un modo tipo quello (Rao [4]) citato per i cristalli



- resta da chiarire la connettività/geometria della specie positiva "Al³⁺"
(**compensatore di carica**)

vetri di allumino-silicati alcalini (alto Al)

- [continua] per $x(\text{Al}_2\text{O}_3) > x(\text{M}_2\text{O})$
 - Al può inserirsi nel reticolo anche per addizione su un BO, con creazione di O trivalente (“**tri-cluster**”) senza creazione di Al^{3+}



- Si può distinguere tra questi possibili meccanismi (modificatore, formatore/compensatore di carica, tricluster) osservando la variazione con $R = \frac{Al}{M}$ di
 - frazione di NBO
 - rapporto tra $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ e specie di Al^{3+} come compensatore di carica
 - tricluster

variazione di NBO con la frazione di Al

- Lo spettro XPS³ mostra che la quota di NBO diminuisce con l'aumento di Al fino ad azzerarsi per $R = 1$:

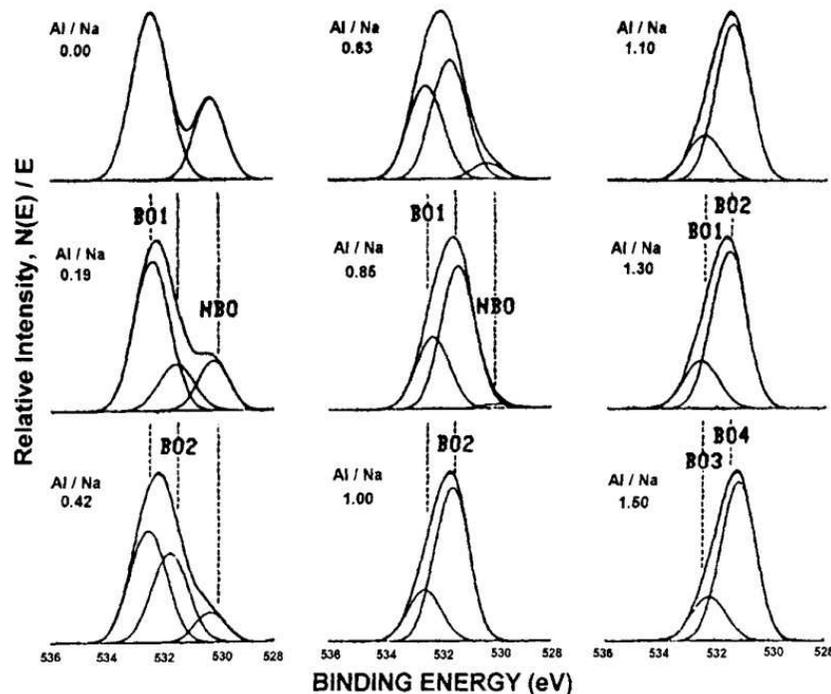


Figure 4.20: High-resolution O 1s spectra of sodium-aluminosilicate glasses with various Al/Na concentration ratios; each spectra was deconvoluted assuming three Gaussian components of constant width but varying binding energy (After Tusker et al., 1985).

- In realtà altre evidenze (ad es. NMR[6], [7]; oppure simulazioni MD [9]) indicano la persistenza di una quota di NBO anche per $\frac{Al}{M} \geq 1$.
- La quota di NBO è dell'ordine del 2 – 10% a $\frac{Al}{M} = 1$ e decresce stabilmente fino ad annullarsi intorno a $\frac{Al}{M} = 1.5$
- In ogni caso si può escludere che Al in eccesso agisca da puro **modificatore** come il Na^+ o il Ca^{2+} (non crea NBO)

³X-ray Photoelectron Spectroscopy, v Rao [4]

variazione di NBO con la frazione di Al

- Lo spettro XPS³ mostra che la quota di NBO diminuisce con l'aumento di Al fino ad azzerarsi per $R = 1$:

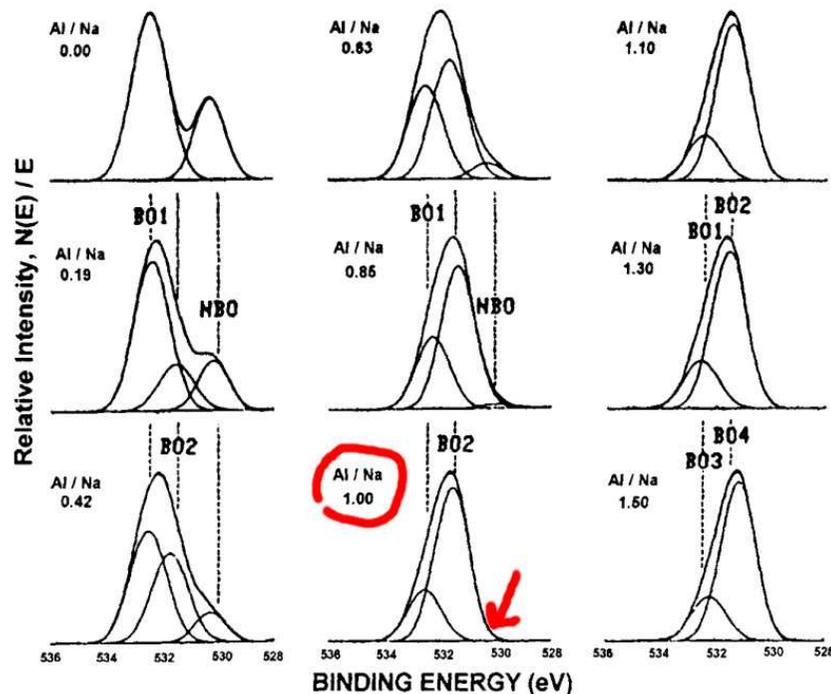


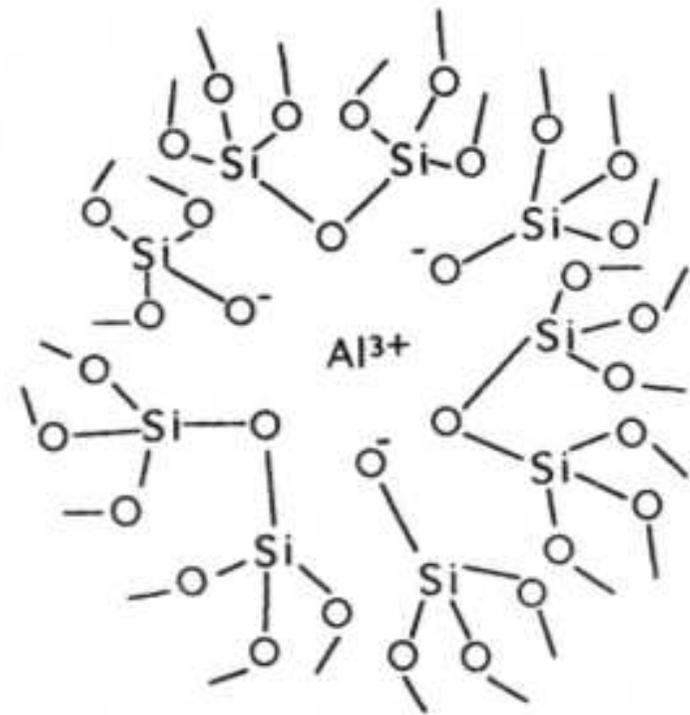
Figure 4.20: High-resolution O 1s spectra of sodium-aluminosilicate glasses with various Al/Na concentration ratios; each spectra was deconvoluted assuming three Gaussian components of constant width but varying binding energy (After Tusker et al., 1985).

- In realtà altre evidenze (ad es. NMR[6], [7]; oppure simulazioni MD [9]) indicano la persistenza di una quota di NBO anche per $\frac{Al}{M} \geq 1$.
- La quota di NBO è dell'ordine del 2 – 10% a $\frac{Al}{M} = 1$ e decresce stabilmente fino ad annullarsi intorno a $\frac{Al}{M} = 1.5$
- In ogni caso si può escludere che Al in eccesso agisca da puro **modificatore** come il Na^+ o il Ca^{2+} (non crea NBO)

intorno di Al^{3+} compensatore di carica

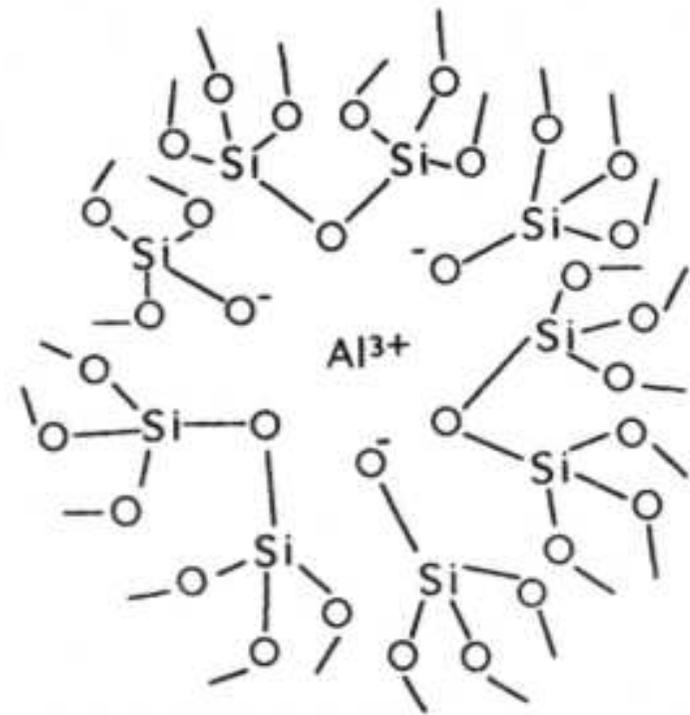
- Il meccanismo in cui Al in eccesso agisce da formatore/autocompensatore è confermato da presenza di Al in forme diverse da $[AlO_4/2]^-$ osservata in spettri NMR di ^{27}Al [7] che mostrano (v. anche Rao [4])
 - solo un segnale (intorno tetraedrico) per $\frac{Al}{M} \leq 1$
 - ma 2 segnali (intorno tetraedrico più un altro) per $\frac{Al}{M} > 1$

- Per la geometria della specie diversa da $[AlO_4/2]^-$ ci sono varie ipotesi. Inizialmente si pensava ad un intorno ottaedrico, come quello presente (in parte) nei cristalli di allumino-silicati.



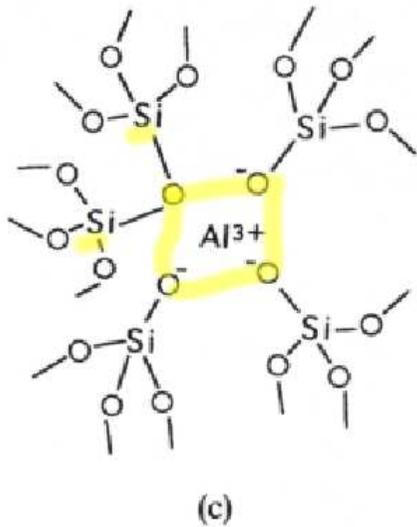
intorno di Al^{3+} compensatore di carica

- Il meccanismo in cui Al in eccesso agisce da formatore/autocompensatore è confermato da presenza di Al in forme diverse da $[\text{AlO}_4/2]^-$ osservata in spettri NMR di ^{27}Al [7] che mostrano (v. anche Rao [4])
 - solo un segnale (intorno tetraedrico) per $\frac{\text{Al}}{\text{M}} \leq 1$
 - ma 2 segnali (intorno tetraedrico più un altro) per $\frac{\text{Al}}{\text{M}} > 1$
- Per la geometria della specie diversa da $[\text{AlO}_4/2]^-$ ci sono varie ipotesi. Inizialmente si pensava ad un intorno ottaedrico, come quello presente (in parte) nei cristalli di allumino-silicati.
 - Teniamo presente che per $\frac{\text{Al}}{\text{M}} > 1$ non ci sono comunque abbastanza NBO; al loro posto potrebbero esserci dei gruppi $[\text{AlO}_4/2]^-$



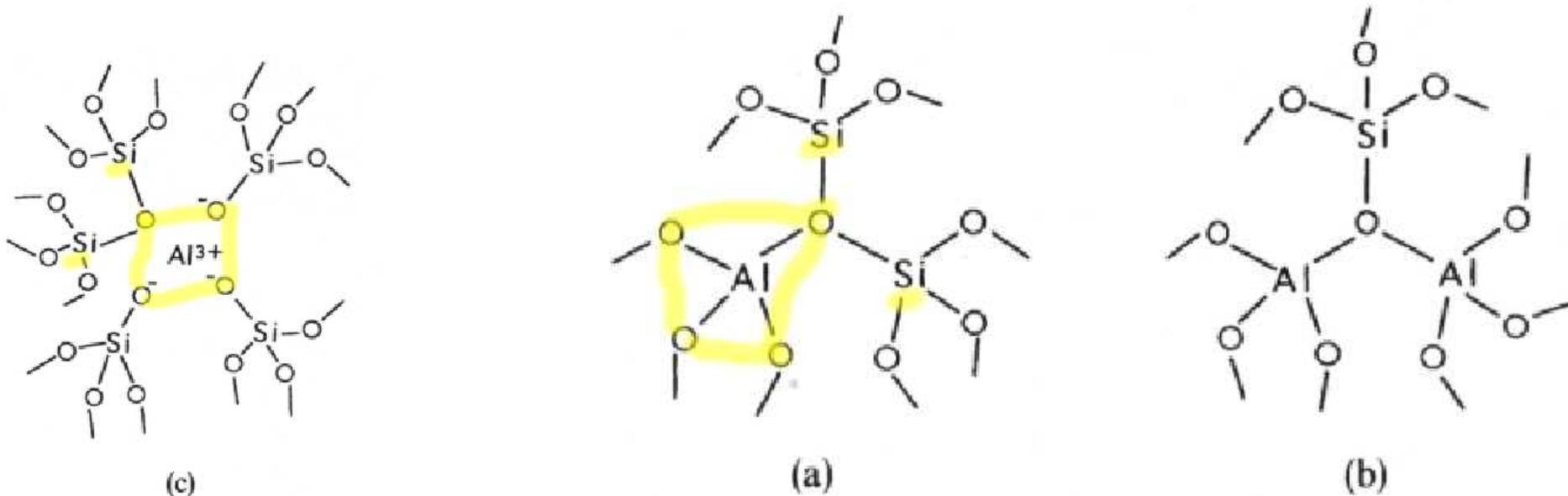
intorno di Al^{3+} compensatore di carica

L'ipotesi di un intorno ottaedrico è stata criticata sulla base di considerazioni steriche (v. Varshneya [8]); si è proposto per Al^{3+} un intorno tetraedrico *diverso* (cfr. NMR) da $[AlO_{4/2}]^-$ come ad es. in (c) (tenendo sempre presente il problema della scarsità di NBO per $\frac{Al}{M} > 1$):



intorno di Al^{3+} compensatore di carica

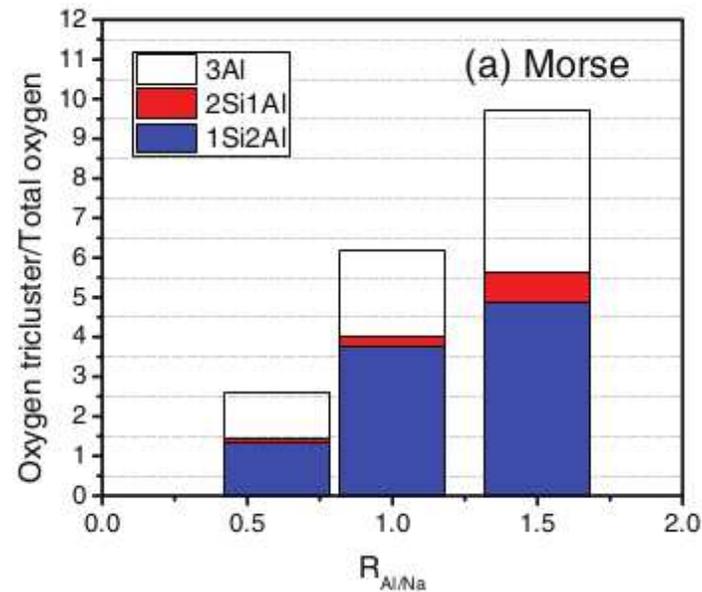
L'ipotesi di un intorno ottaedrico è stata criticata sulla base di considerazioni steriche (v. Varshneya [8]); si è proposto per Al^{3+} un intorno tetraedrico *diverso* (cfr. NMR) da $[AlO_{4/2}]^-$ come ad es. in (c) (tenendo sempre presente il problema della scarsità di NBO per $\frac{Al}{M} > 1$):



A ben guardare, (c) è strutturalmente equivalente al tri-cluster (a); analogamente se in (c) si sostituisce Si – O – Si con Si – O – Al esso diventa equivalente al tri-cluster (b) (carico negativamente), etc. In sostanza, l'ipotesi di un intorno tetraedrico "speciale" per Al^{3+} si avvicina all'ipotesi di formazione di tri-cluster

tri-cluster

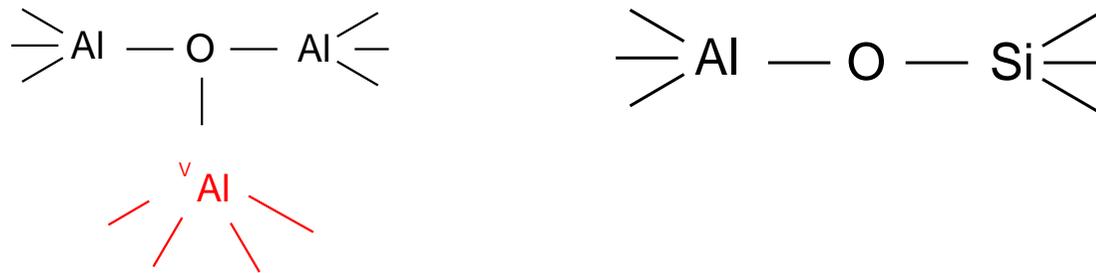
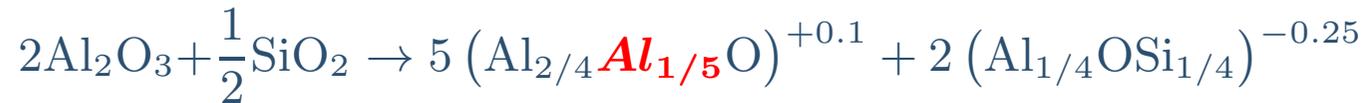
- In linea di principio, i tri-cluster si dovrebbero poter vedere con ^{17}O -NMR
 - Purtroppo, piccole quantità non sono rilevabili perché rimangono sotto il picco BO[7]
- Sono comunque presenti in simulazione MD[9], in proporzione dell'8 – 10% a $R = 1.5$:



Notare che i tricluster sono presenti anche per $R \leq 1$

Al *penta-coordinato*

- Più recentemente [7] si è attribuito il picco minore in ^{27}Al -NMR a Al **5-coordinato** ($^{\text{V}}\text{Al}$)
- Un meccanismo di formazione rappresentativo è



che crea 1 ($^{\text{V}}\text{Al}$) e 3 ($^{\text{IV}}\text{Al}$) per ogni 4 Al in eccesso, in accordo con il rapporto tra le intensità dei picchi NMR.

Simulazioni MD[9] confermano la presenza di $^{\text{V}}\text{Al}$ in vetri ad alto Al ($^{\text{V}}\text{Al} = 1 - 5\%$ a $R = 1.5$)

riassunto: struttura in funzione del contenuto di Al

- Se scriviamo la formula del vetro come



- $x < 1$: ogni Al rimuove un NBO e lega debolmente il corrispondente M^+
- $x > 1$: Al in eccesso su M^+ si inserisce nel reticolo come tetra- e penta-coordinato senza creare NBO, e/o formando tri-cluster di ossigeno[3]
- In realtà le varie specie sono in equilibrio. A $x = 1$
 - NBO = 2 – 6%
 - triclusters = 4 – 6%
 - $^VAl = 2 – 3\%$
- Per la maggior parte, Al è comunque tetracoordinato

relazione struttura-proprietà: mobilità di Na^+

L'effetto dell' "aggiunta" di Al_2O_3 sulla mobilità degli ioni Na^+ in un vetro silicico-alcantino come $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(4-x)\text{SiO}_2$ si può interpretare in base a due meccanismi

- per $x \leq 1$: una competizione tra il consolidamento della struttura dovuto alla riduzione dei NBO, e la maggiore mobilità di Na^+ nel passare da essere legato a un NBO a essere legato a $[\text{AlO}_4/2]^-$, dove il primo fattore (consolidamento) prevale solo a basse x
- per $x > 1$: un effetto bloccante dello "ione Al^{3+} " (chiusura canali?)

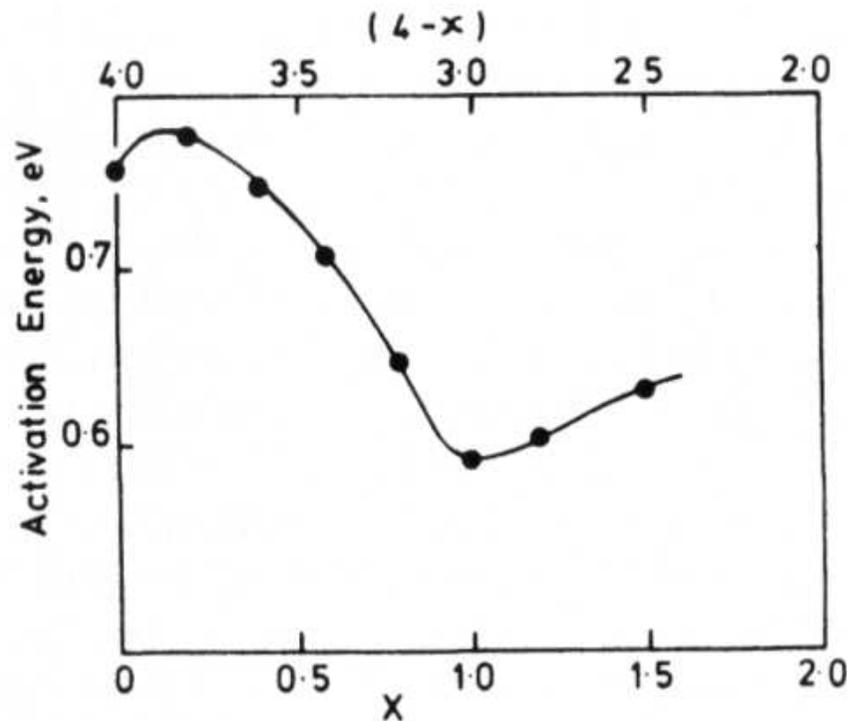


Figure 5-25. Effect of composition on the activation energy for dc conduction in the $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(4-x)\text{SiO}_2$ glass system. (After Isard (20). Reproduced with permission of the Society of Glass Technology.)

Introduzione

vetro boro-silicato(-sodico)

vetro di alluminio-silicati
con ossidi alcalini

**vetri al Pb [non fatto
2018-19]**

❖ comportamento di
 Pb^{II} nei vetri silicici

❖ geometria di Pb^{II} nei
vetri

altri [non fatto 2018-19]

Bibliografia

vetri al Pb [non fatto 2018-19]

comportamento di Pb^{II} nei vetri silicici

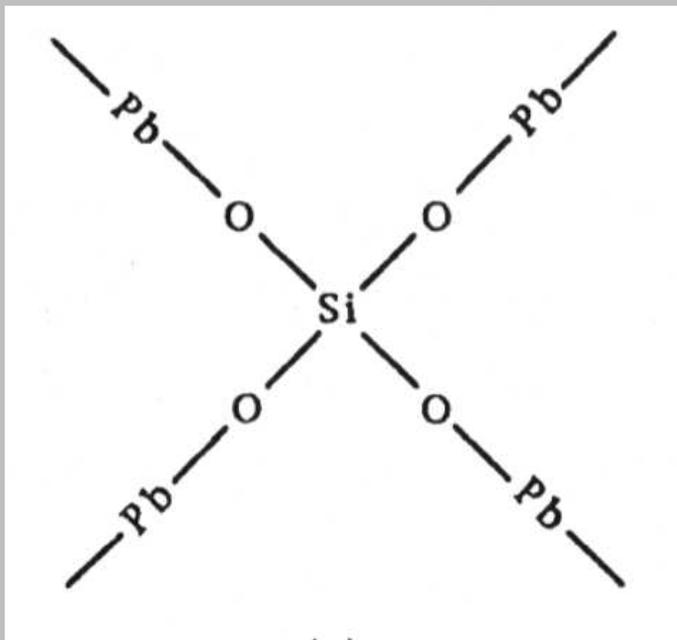
$Pb^{II}O$ misto a SiO_2 si comporta in modo ambivalente:

- a basse concentrazioni, Pb^{II} si comporta da *modificatore* Pb^{2+} come un metallo alcalino-terroso (v. indietro)
- ad alte concentrazioni si comporta da *formatore*

Ad es. $2PbO \cdot SiO_2$

$J = \frac{x_{PbO}}{x_{SiO_2}} = 2$, il silicato è tutto Q_0 ; in questa zona di concentrazioni uno ione alcalino-terroso forma un *invert glass*

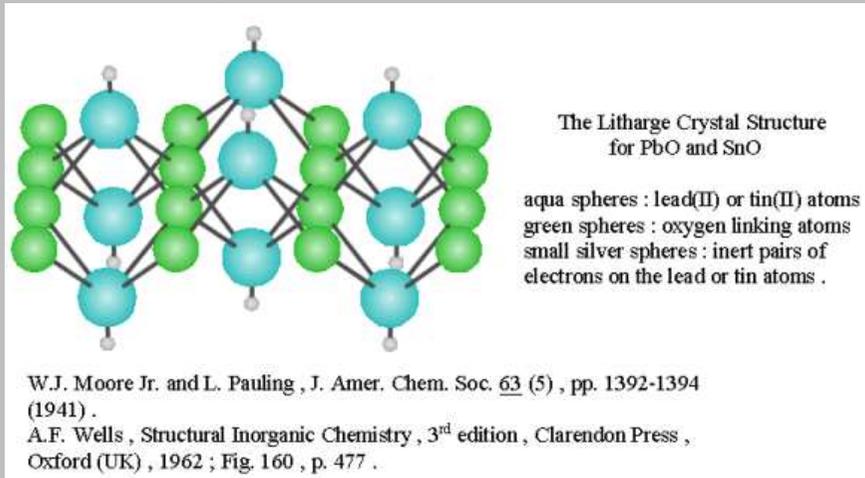
Una struttura limite, regolare, avrebbe ciascun tetraedro $[SiO_{4/2}]^{4-}$ connesso ad altri 4 tetraedri tramite un Pb^{2+} , tipo $Si[OPbO]_{4/2}$:



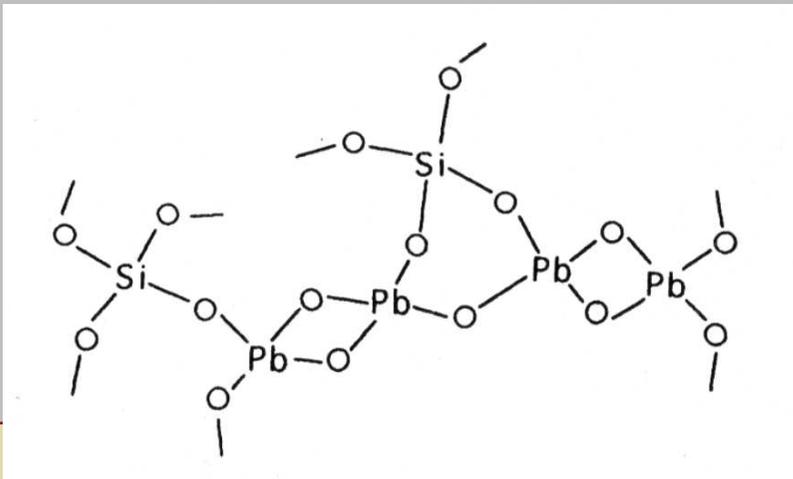
con un legame $Pb \cdots O$ a maggior percentuale di carattere ionico (elettronegatività del $Pb = 2,3$)

geometria di Pb^{II} nei vetri

Il Pb^{2+} ha struttura elettronica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ e tendenza a coordinare O con geometria a piramide quadrata con Pb al vertice, cfr. PbO cristallino:



In una delle due forme cristalline stabili (*litargirio*) le 4 distanze $\text{Pb} \cdots \text{O}$ sono uguali, mentre nell'altra (*massicot*) ce ne sono due più corte e due più lunghe. Dati NMR indicano che quest'ultima configurazione è presente anche nei vetri:



Introduzione

vetro boro-silicato(-sodico)

vetro di alluminio-silicati
con ossidi alcalini

vetri al Pb [non fatto
2018-19]

altri [non fatto 2018-19]

❖ vetri di alluminio-fosfati

Bibliografia

altri [non fatto 2018-19]

vetri di alluminio-fosfati

- Il tetraedro $[\text{POO}_{3/2}]$ insieme all'unità $[\text{AlO}_{3/2}]$ può formare reticoli di tetraedri $[\text{O}_{3/2}\text{Al} - \text{O} - \text{PO}_{3/2}]$, isomorfi a $\text{SiO}_{4/2}$
- In effetti, ci sono forme cristalline di AlPO_4 isomorfe a SiO_2 per tutti i suoi polimorfi
- Però il vetro è più difficile da formare: anche alla composizione stechiometrica non c'è totale connettività e si separano cristalli.

Introduzione

vetro boro-silicato(-sodico)

vetro di alluminio-silicati
con ossidi alcalini

vetri al Pb [non fatto
2018-19]

altri [non fatto 2018-19]

Bibliografia

❖ Testi utilizzati

Bibliografia

Testi utilizzati

Questa lezione segue il testo di “Fundamentals of Inorganic Glasses” (Varshneya [8]), capitolo 5, con integrazioni da Shelby [5], Rao [4], da Mysen and Richet [3] (per i vetri alluminosilicati) e dalla letteratura recente.

- [1] Howard DeVoe. *Thermodynamics and chemistry*. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2001. URL <http://www.chem.umd.edu/thermobook>.
- [2] A. P. Howes, N. M. Vedishcheva, A. Samoson, J. V. Hanna, M. E. Smith, D. Holland, and R. Dupree. Boron environments in pyrex[registered sign] glass—a high resolution, double-rotation nmr and thermodynamic modelling study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 11919–11928, 2011. doi: 10.1039/C1CP20771G. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP20771G>.
- [3] B. Mysen and P. Richet. *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure (Developments in Geochemistry)*. Elsevier Science, 2005. ISBN 0444520112.
- [4] K. J. Rao. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science and Technology Books, 2002. ISBN 0080439586.
- [5] J. E. Shelby. *Introduction to Glass Science and Technology, 2nd edition*. The Royal Society of Chemistry, 2005. ISBN 0-85404-639-9.
- [6] Jonathan F. Stebbins and Zhi Xu. Nmr evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *NATURE*, 390(6655):60–62, 1997. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/36312>.
- [7] Linda M. Thompson and Jonathan F. Stebbins. Non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in metaluminous and peraluminous calcium and potassium aluminosilicate glasses: High-resolution O-17 and Al-27 MAS NMR results. *AMERICAN MINERALOGIST*, 96(5-6): 841–853, 2011. doi: {10.2138/am.2011.3680}.
- [8] A. K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, 1994. ISBN 0-12-714970-8.
- [9] Ye Xiang, Jincheng Du, Morten M. Smedskjaer, and John C. Mauro. Structure and properties of sodium aluminosilicate glasses from molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 139(4), 2013. doi: {10.1063/1.4816378}.