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: 17 maggio 2021

Vetri silicico-alcalini (*alkali silicate glasses*)
❖ composizione dei vetri (ossidi) commerciali
❖ miscele $\mathrm{SiO_2} - \mathrm{M_2O}$
❖ aggiunta di $\mathrm{M_2O}$ a vetro di $\mathrm{SiO_2}$
❖ $\mathrm{M_2O}$ 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
❖ bond model: modello ordinato
❖ abbondanze relative di Q_n (modello ordinato)
❖ abbondanze relative in J
❖ dati MAS-NMR
❖ correzioni al modello

Vetri silicico-alcalini (*alkali silicate glasses*)

CC BY SA

composizione dei vetri (ossidi) commerciali

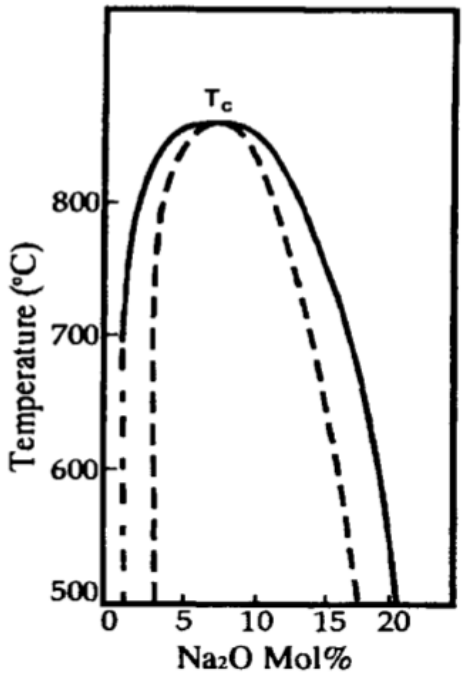
Table 1-1. Commercial Glass Compositions in Oxides Per Cent by Weight

	Vitreous silica	Vycor	Plate	Window	Bottle or container	Bulb	Tubing	Lime tableware	Pyrex type	Ther-mometer	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_2O_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_2O_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_2O		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_2O					0.6	0.6	1.0			0.1	8.4	9.6	Tr.	1.0		8.2
ZnO																8.0
As_2O_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

CC BY SA

La $\mathrm{SiO_2}$ forma vetri per fusione in miscela con gli ossidi di tutti i metalli alcalini $\mathrm{M_2O}$ 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 $\mathrm{Na_2O}$:



Immiscibility cupola for Na_2O-SiO_2 system. (After Filipovich, 1984).

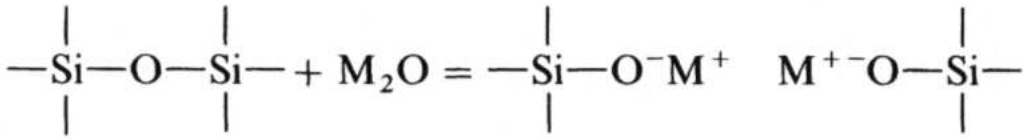
[1] Naturalmente la miscela 50% molare di ossido alcalino e $\mathrm{SiO_2}$, che formalmente è il "metasilicato" (es $\mathrm{Na_2SiO_3}$), ***non*** contiene ipotetici ioni $\mathrm{SiO_3^{2-}}$!

CC BY SA

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.

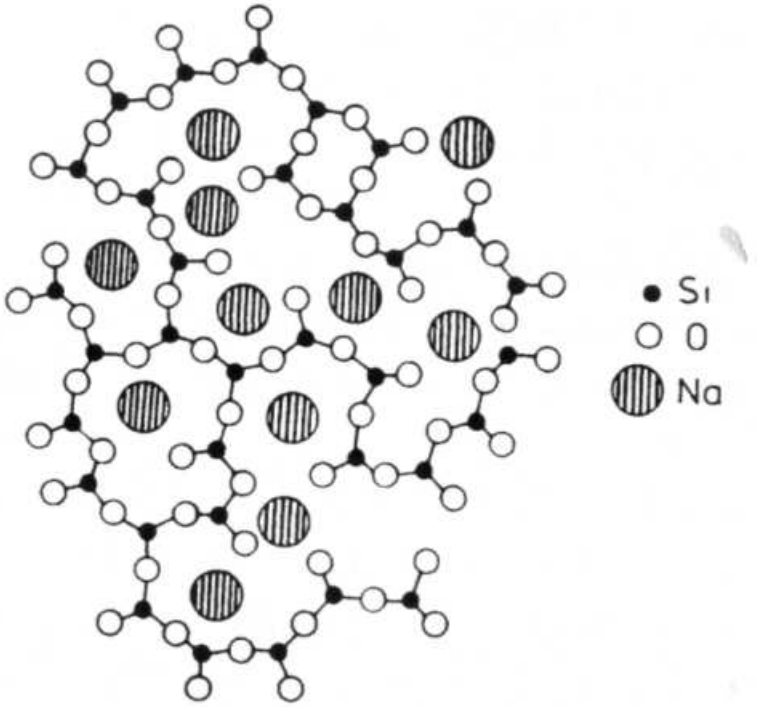
Questo avviene per rottura di un ponte a ossigeno:



CC BY SA

M_2O *come* modificatore di reticolo

Il metallo M è un *modificatore di reticolo:*

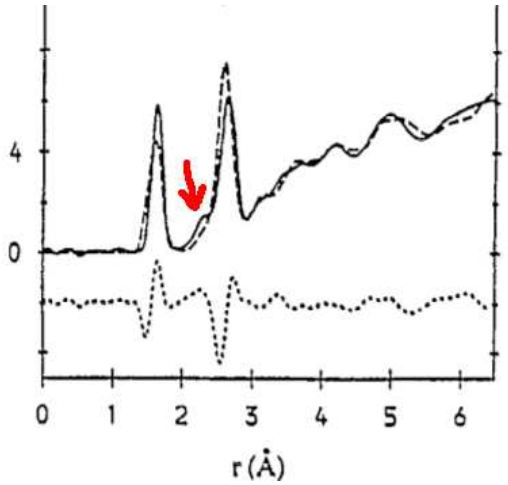


(un quarto O si trova fuori del piano del foglio in corrispondenza di ogni Si)

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

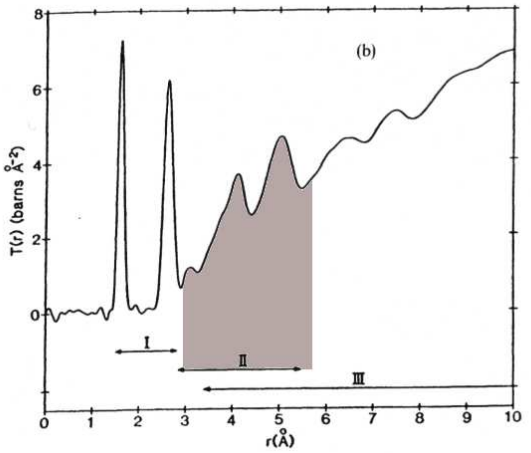
CC BY SA

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



a sx: fz. di correlazione totale $t\left(r\right)=\rho_0 2\pi r g\left(r\right)$ *nel vetro* $\left(\mathrm{Na_2O}\right)_{.446}\cdot\left(\mathrm{SiO_2}\right)_{.554}$ *(NS: curva continua)* (Vessal et al. [10])*;*

a dx: la stessa in vetro di $\mathrm{SiO_2}$



Compare solo un picco minore a ~ 2.4Å dovuto a $\mathrm{Na}-\mathrm{O}$, a spese del picco $\mathrm{Si}-\mathrm{O}$ a 1.62Å (che si abbassa)

CC BY SA

calcolo della frazione di NBO, etc.

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

- Es: $20\mathrm{Na_2O} \cdot 80\mathrm{SiO_2}$

$$
\begin{aligned}
\text{numero di } Na &= 40 \\
\text{numero di } NBO &= 40 \\
\text{numero di } O &= 180 \\
\text{numero di } Si &= 80 \\
\text{numero di tetraedri } (\diamondsuit) &= 80 \\
f_{NBO} = \text{frazione di } NBO \text{ su totale } O &= \frac{40}{180} = 0.22 \\
f_{BO} &= \frac{140}{180} = 0.78 \\
\frac{\text{numero di } BO}{\diamondsuit} &= \frac{140}{80} = 1.75
\end{aligned}
$$

CC BY SA

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 ($\diamondsuit$), perciò

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

Generalizzando al caso di $(100 - p)\,\mathrm{M_2O} \cdot p\mathrm{SiO_2}$

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

Notare che

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

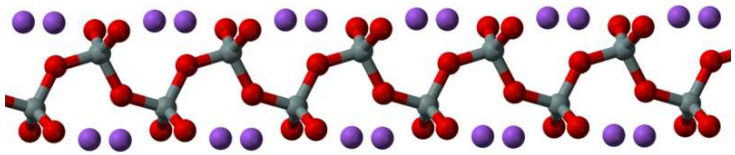
CC BY SA

numero di vertici condivisi

$$(100 - p)\,\mathrm{M_2O} \cdot p\mathrm{SiO_2}$$

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 ($[\mathrm{M_2SiO_3}]_\infty$):

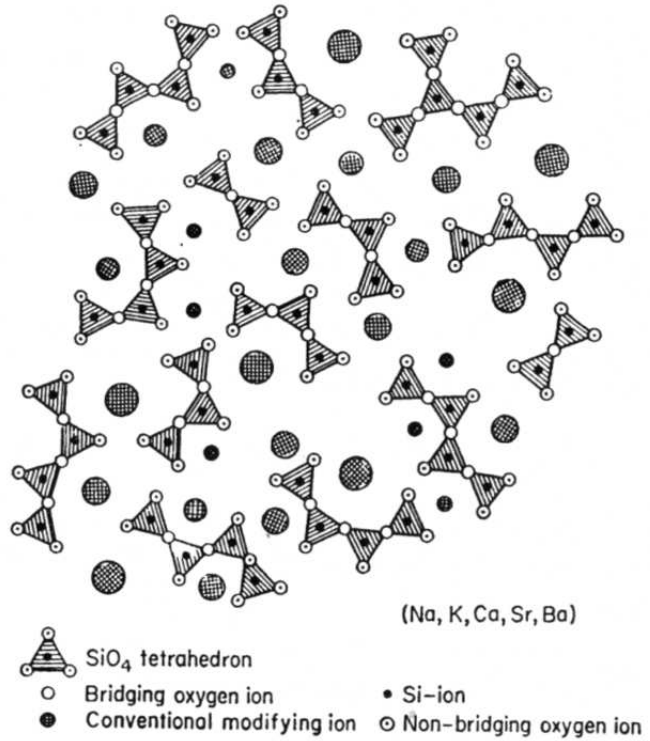


In termini di teoria della rigidità dei CRN il valore $Y = \langle r \rangle = 2$ corrisponde a un numero di vincoli pari a 2, cioè una struttura del silicato molto *floppy*, poco favorevole alla formazione di vetro.
In realtà il vetro si forma fino a $p \sim 40\%$ (vedi sopra), cioè $Y = 1$.

cc BY SA

invert glass

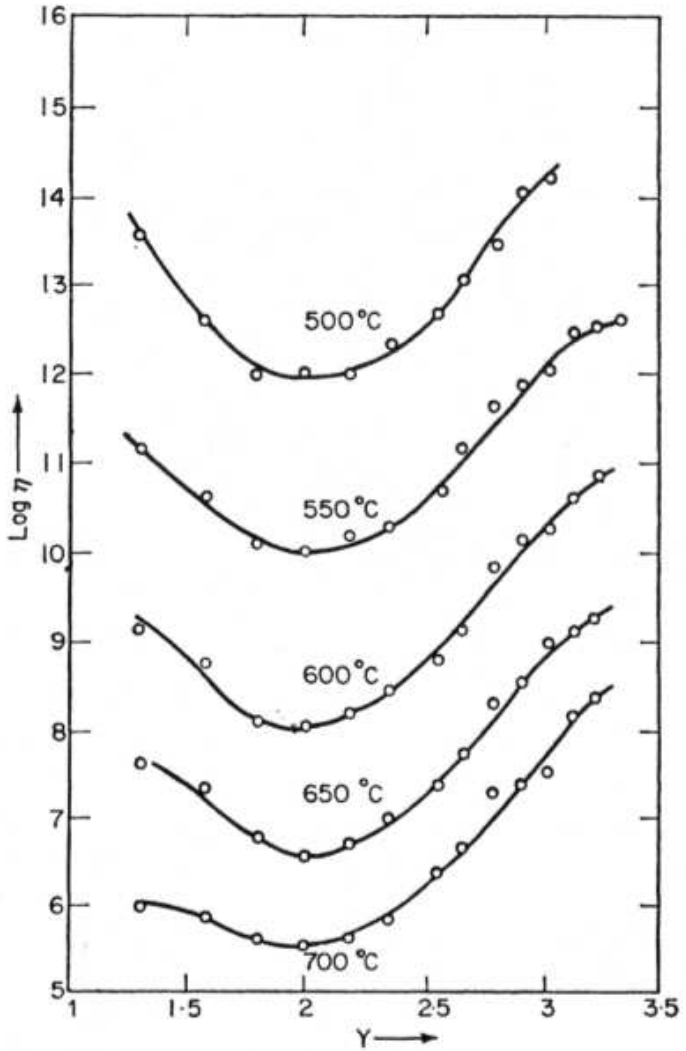
Si è ipotizzato che nei vetri con $Y \leq 2$ la struttura sia tenuta insieme dalle forze tra gli ioni alcalini e i NBO; i primi quindi “rovesciano” il loro ruolo, da *modificatori* a *creatori* di reticolo. Si parla di *invert glass* (vetro “di ritorno”). Esso acquista le caratteristiche dei vetri di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



CC BY SA

invert glass*: viscosità*

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



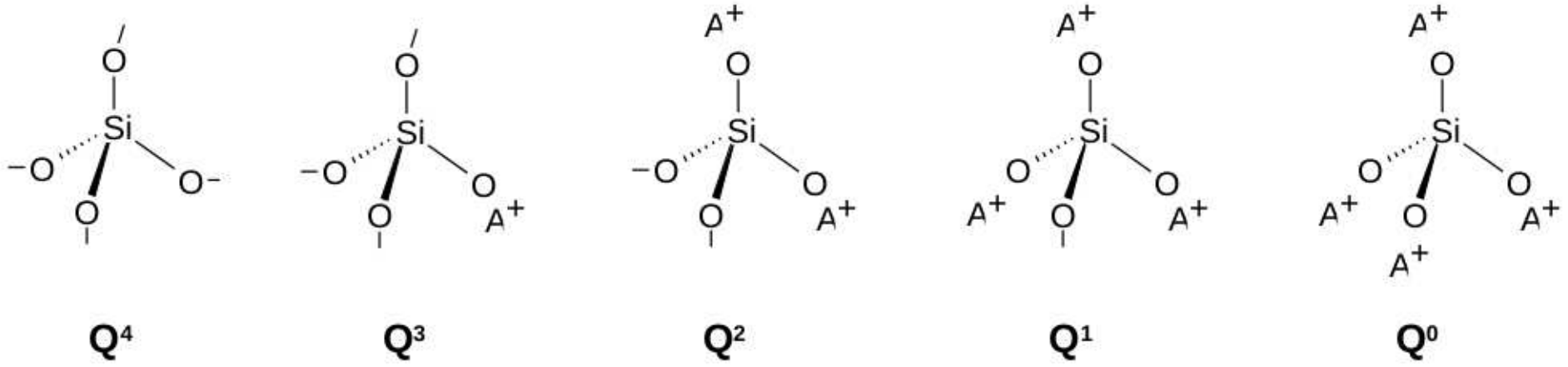
Viscosity isotherms of Na_2O–K_2O–CaO–SrO–BaO–silicate glass

CC BY SA

le specie Q_n

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

Q_4	$\mathrm{SiO}_{4/2}$
Q_3	$\left[\mathrm{SiOO}_{3/2}\right]^-$
Q_2	$\left[\mathrm{SiO}_2\mathrm{O}_{2/2}\right]^{2-}$
Q_1	$\left[\mathrm{SiO}_3\mathrm{O}_{1/2}\right]^{3-}$
Q_0	$\left[\mathrm{SiO}_4\right]^{4-}$



CC BY SA

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 $^{29}\mathrm{Si}$ o $^{23}\mathrm{Na}$

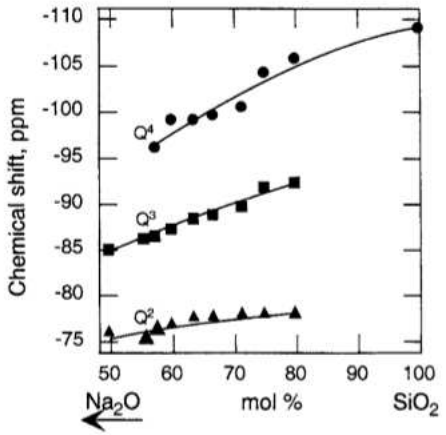


Figure 4.13 - Sodium-23 chemical shifts of peaks assigned to Q^4, Q^3, and Q^2 in Na_2O-SiO_2 glasses against composition [Maekawa *et al.*, 1991].

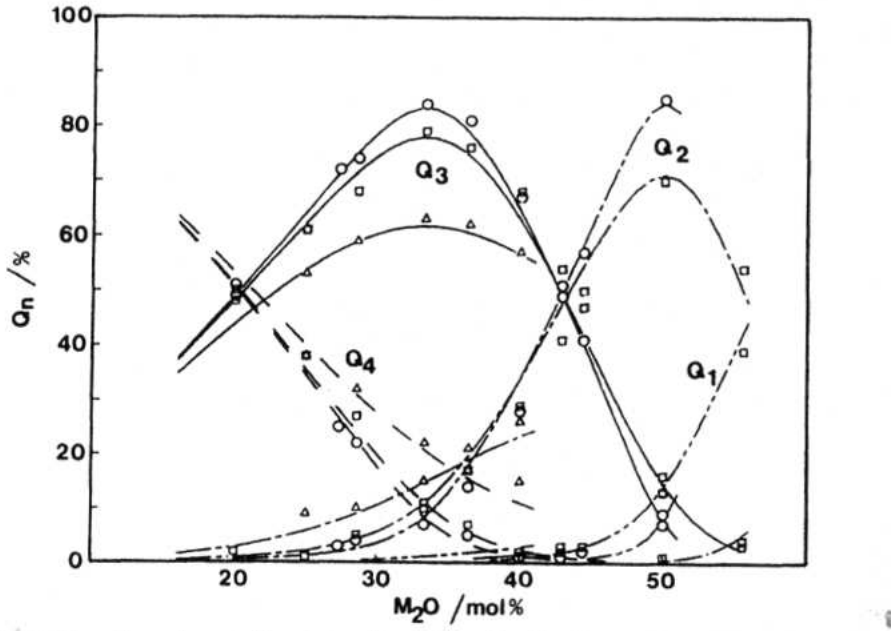
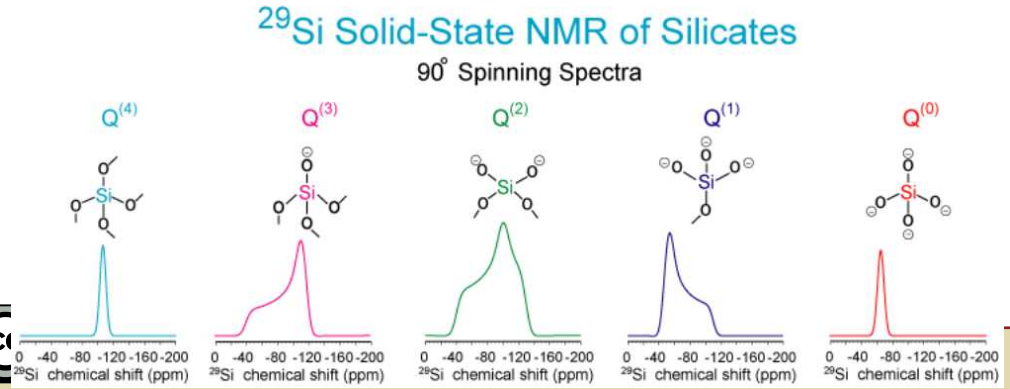


Figure 5-14. Experimentally determined Q_n distribution using MAS-NMR in lithium (△), sodium (□), and potassium (○) silicate glasses as a function of mol %



distribuzione delle specie Q_n: bond models

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

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

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

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

CC BY SA

bond model per Q_n: *equazioni e approssimazioni*

Abbiamo quindi il sistema

$$\begin{aligned} \sum_i Q_i &= 1 - x \\ (4Q_0 + 3.5Q_1 + 3Q_2 + 2.5Q_3 + 2Q_4) &= 2 - x \end{aligned}$$

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

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

  $$2Q_n \rightleftharpoons Q_{n-1} + Q_{n+1}$$

  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.

CC BY SA

bond model: modello ordinato

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

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 sono[4] 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

$$(\mathrm{M_2O})_x \cdot (\mathrm{SiO_2})_{1-x}$$

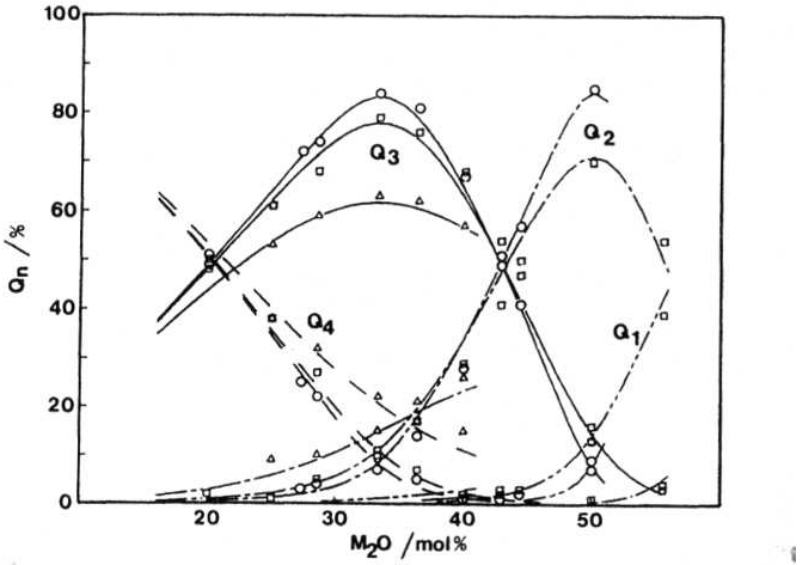


Figure 5-14. Experimentally determined Q_n distribution using MAS-NMR in lithium (△), sodium (□), and potassium (○) silicate glasses as a function of mol %

[4] tenere presente che $Y = \frac{4-6x}{1-x}$ e $x = \frac{4-Y}{6-Y}$

CC BY SA

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 $0. < x < 0.33$

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

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 $= 1 - x$

CC BY SA

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

fig/Greaves-2007-Q_n.jpg

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

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

CC BY SA

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 $\mathrm{M_2O}$ e $\mathrm{SiO_2}$

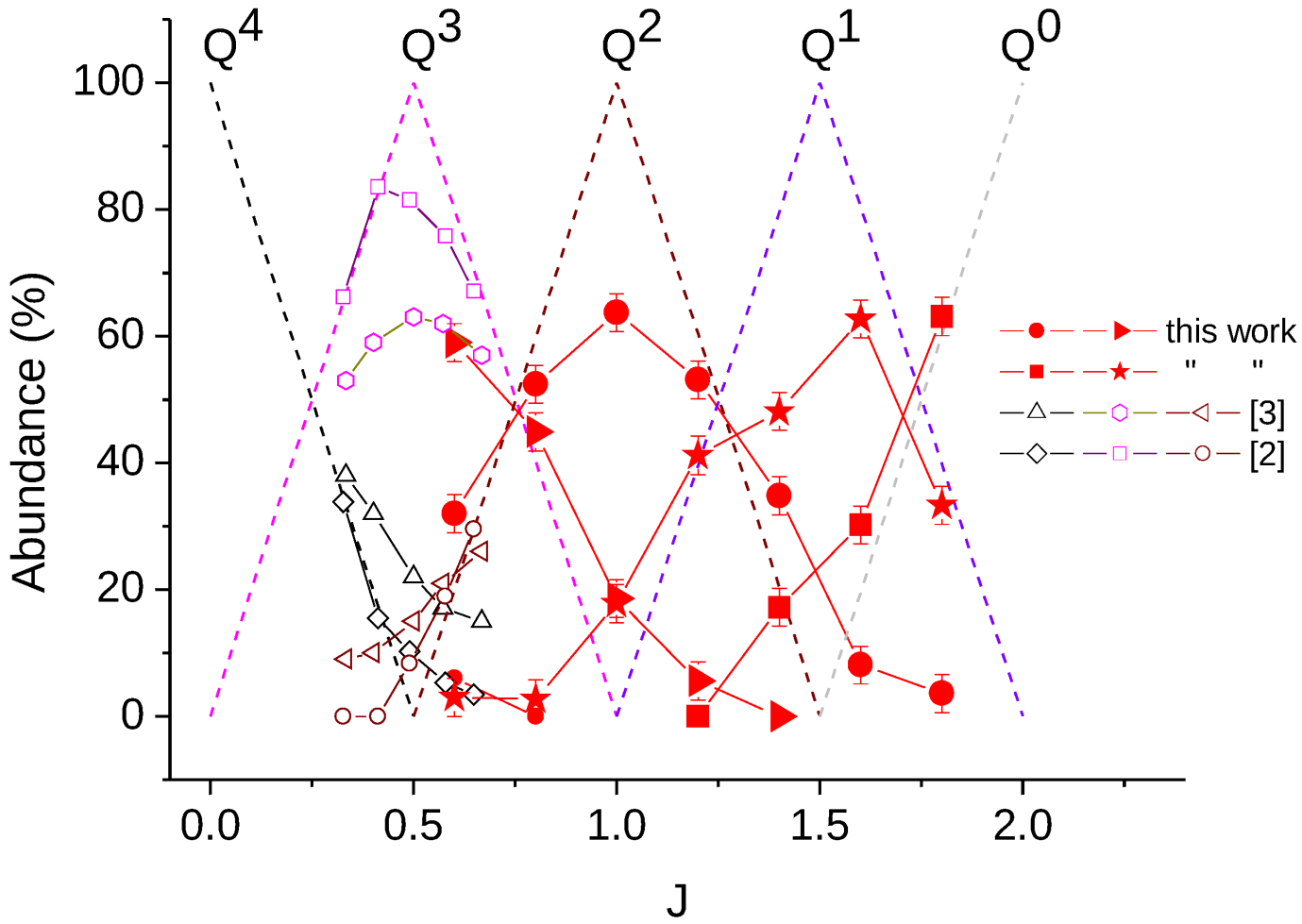
$$J = \frac{x}{1-x}$$

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

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

CC BY SA

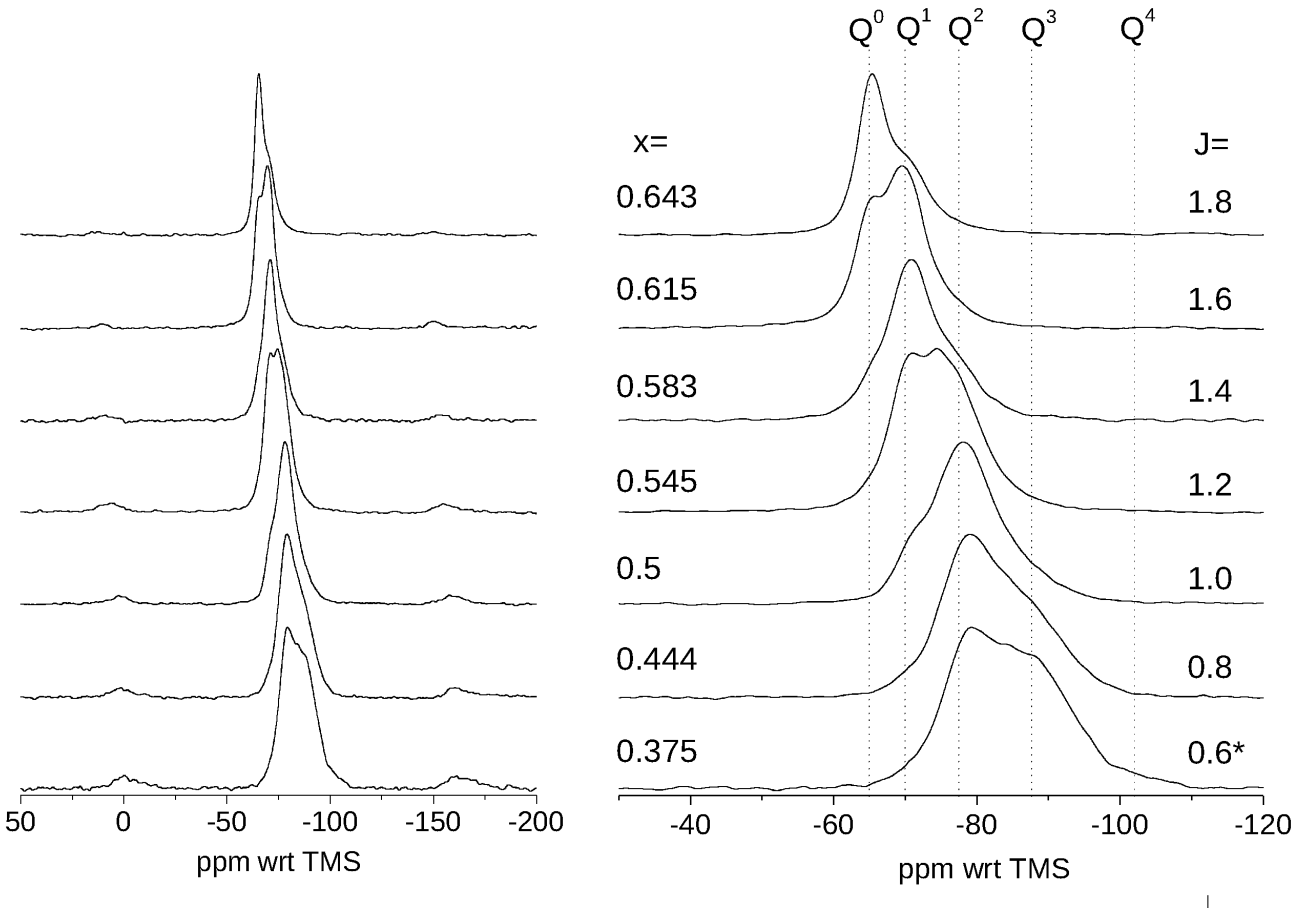
modello ordinato cfr. dati MAS-NMR



Sistema $(\mathrm{Li_2O})_x\,(\mathrm{SiO_2})_{1-x}$. I segmenti tratteggiati sono le previsioni del modello ordinato. Da Larson et al. [4]

CC BY SA

^{29}Si MAS NMR of Lithium Silicates



Da Larson et al. [4]

CC BY SA

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

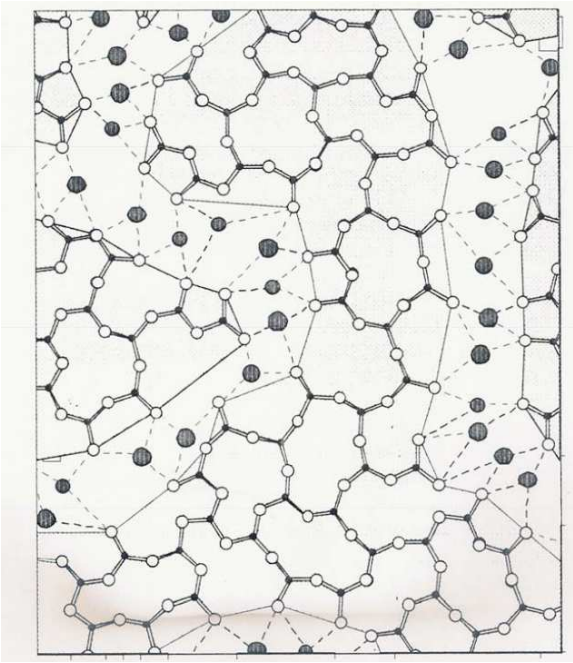
$$2Q_n \rightleftharpoons Q_{n-1} + Q_{n+1}$$

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}

CC BY SA

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 immodificata di $\mathrm{SiO}_{4/2}$



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

CC BY SA

Vetri silicico-alcalini (*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

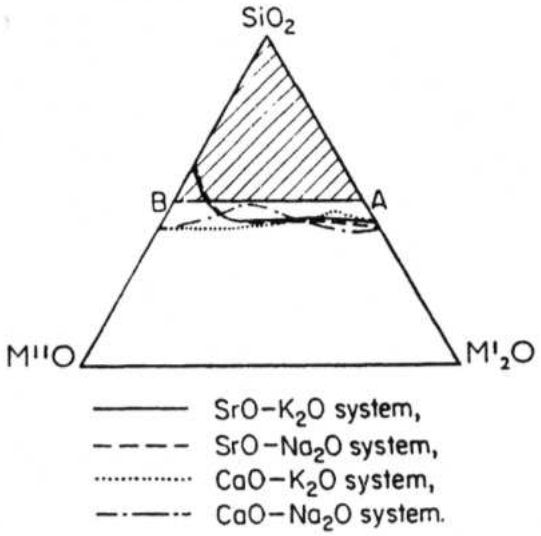
CC BY SA

vetri sodico-calcici

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

SiO_2	$70 \div 75\%$	
Na_2O	$10 \div 20\%$	anche K_2O, Li_2O
CaO	$5 \div 15\%$	anche MgO (dolomite), SrO, BaO

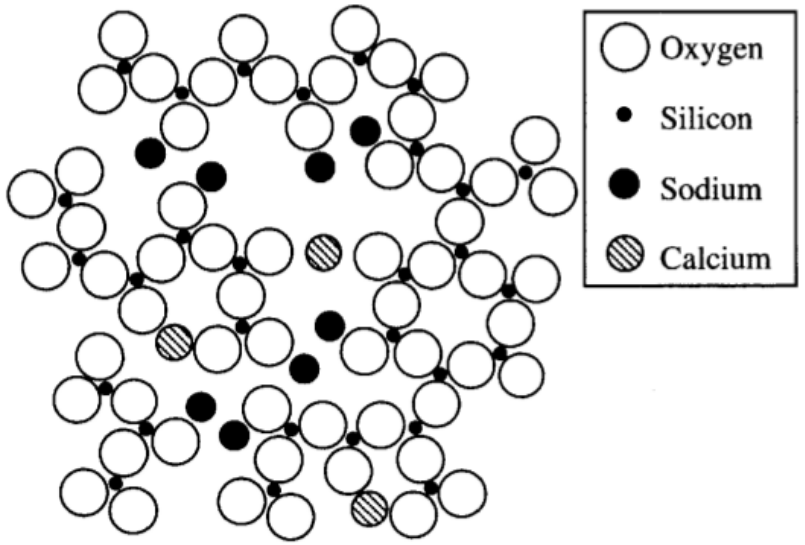
- In realtà i metalli M^{I} e M^{II} possono arrivare fino al 50% (zona tratteggiata in figura):

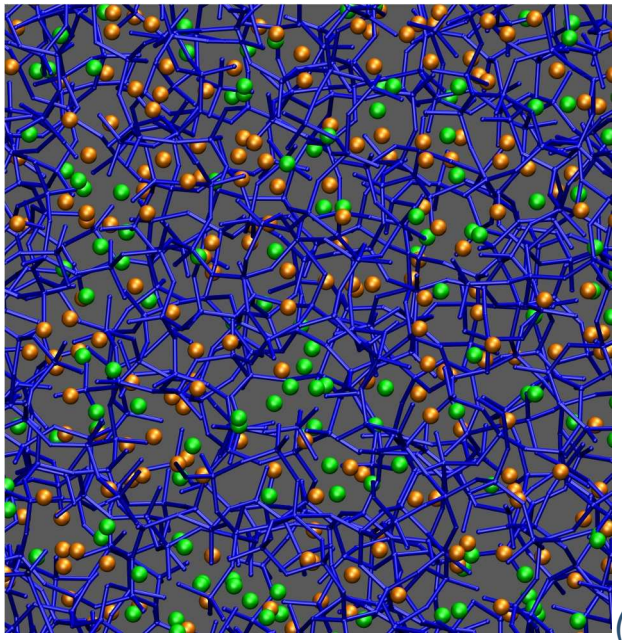


CC BY SA

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

- 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.

[6] Na^{+} verde, Ca^{2+} marrone

CC BY SA

specie Q_n

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

$$x \to x + y$$

- 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)

CC BY SA

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:

$$\geqslant \mathrm{Si} - \mathrm{O} - \mathrm{Si} \leqslant + \mathrm{M_2O} \rightarrow 2 \geqslant \mathrm{SiO^-} + 2\mathrm{M^+}$$

- In $(100 - p)\,\mathrm{M_2O} \cdot p\mathrm{SiO_2}$ la media di vertici condivisi per tetraedro è $Y = 6 - \frac{200}{p}$
- Si formano varie specie con n ossigeni condivisi: $Q^4 \ldots Q^0$. 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 $(\mathrm{M_2O})_\mathrm{x} \cdot (\mathrm{SiO_2})_{1-\mathrm{x}}$ 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 $\mathrm{M^+}$; aggiunta di $\mathrm{Ca^{2+}}$ li rende insolubili e riduce conducibilità elettrica

CC BY SA

Vetri silicico-alcalini (*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

❖ anomalia del boro: ulteriori dati

❖ Riassunto: vetri boro-sodici

vetri di B_2O_3

Qu

Bibliografia

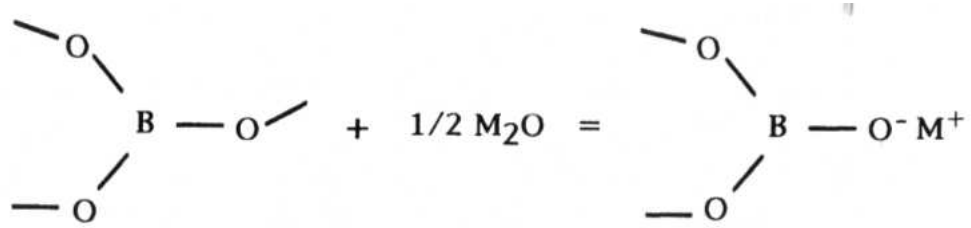
vetro boro-sodico

CC BY SA

aggiunta di ossido alcalino a B_2O_3

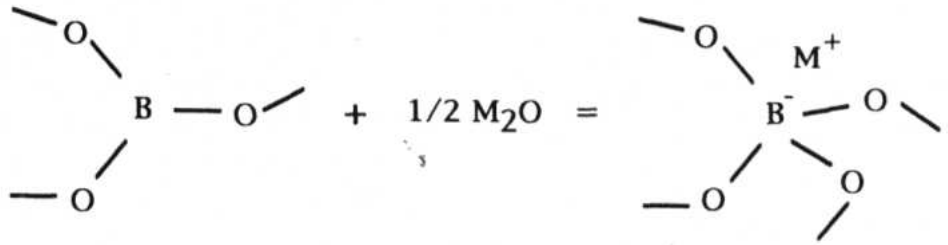
L'aggiunta di M_2O al vetro di B_2O_3 può avere due effetti:

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



   con il B che mantiene numero di coordinazione 3
2. oppure, trasformare[7] il n. di c. del B da 3 a 4, ovvero (nella terminologia corrente)

$$B^3 \rightarrow B^4$$



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

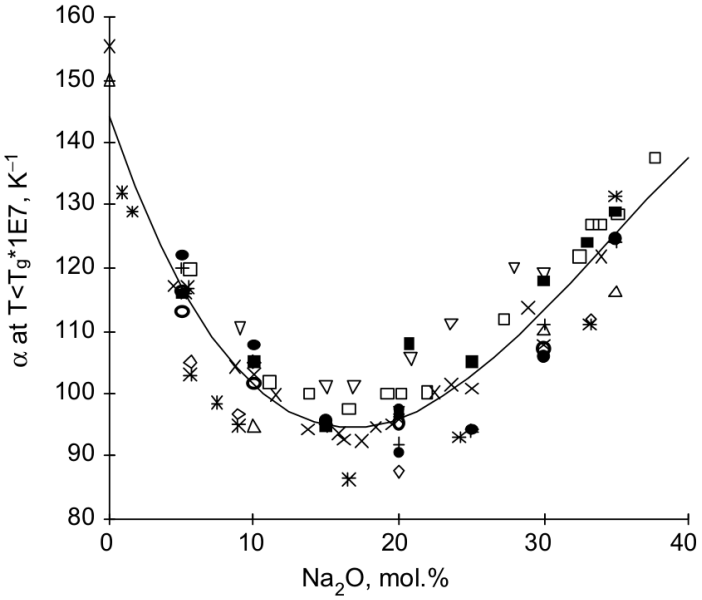
[7] lo stato B^4 è presente nella struttura ad alta pressione, "$B_2O_3 - II$"

CC BY SA

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 $\mathrm{Na_2O}$, il boro presenta una "anomalia":

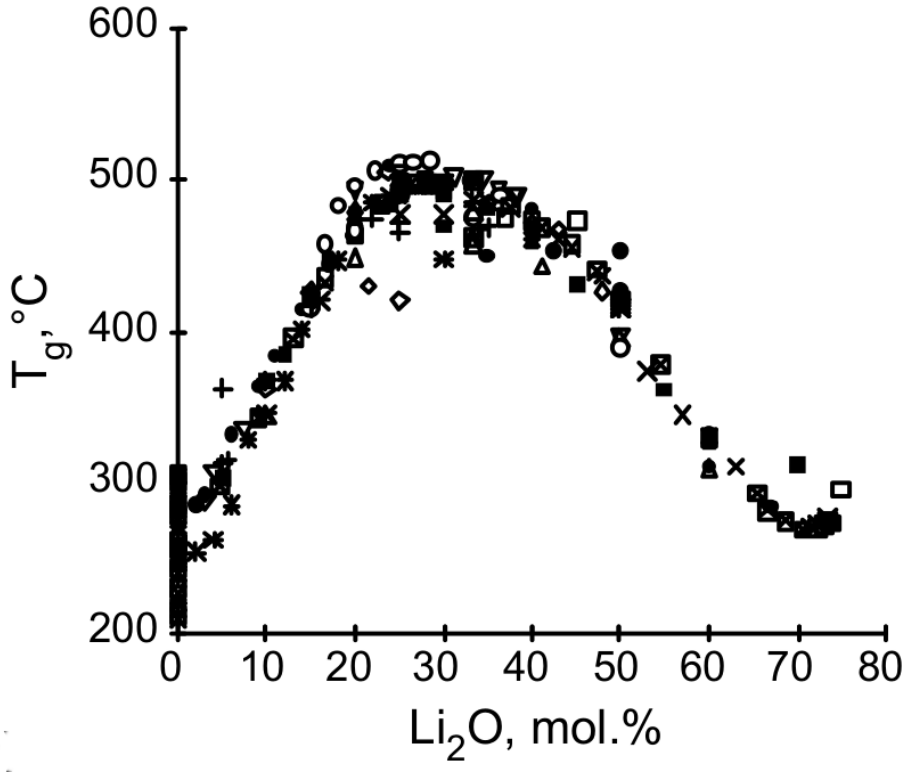
- nei vetri a base di silice il coefficiente aumenta (la struttura diventa meno rigida)
- nei vetri a base di $\mathrm{B_2O_3}$ inizialmente diminuisce (fino a $x =\sim 0.18$), poi aumenta:

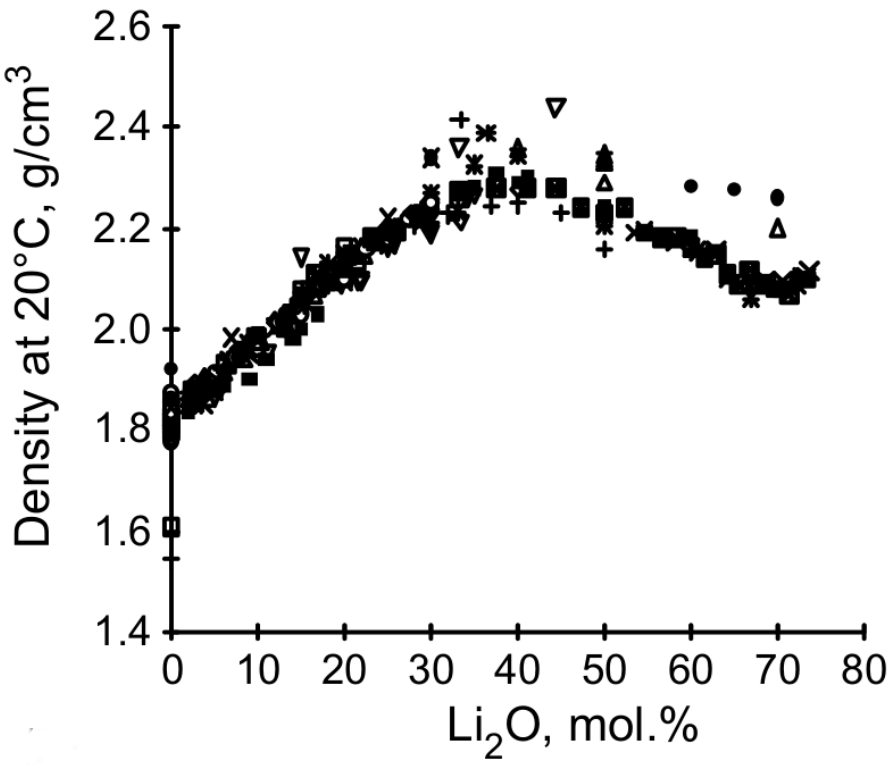


CC BY SA

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:**





CC BY SA

anomalia del boro: interpretazione strutturale

- Possibile spiegazione: le prime aggiunte di $\mathrm{Na_2O}$ convertono $B^3 \to B^4$ **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 $x\mathrm{M_2O} \cdot (1-x)\,\mathrm{B_2O_3}$

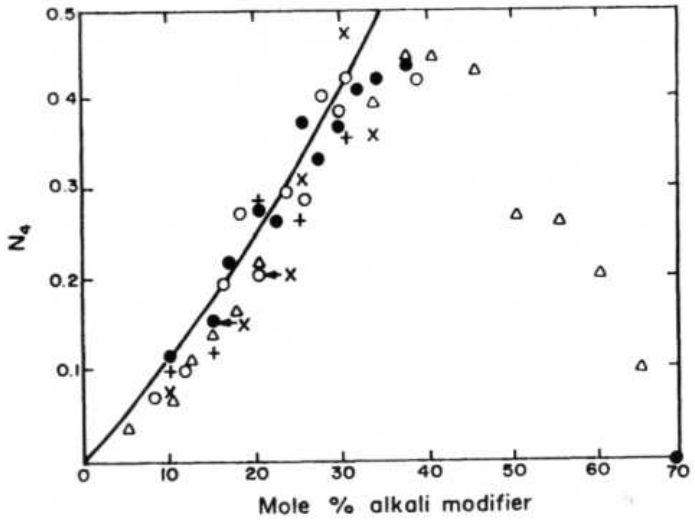


Figure 5-18. The fraction N_4 of 4-coordinated boron atoms in alkali borate glasses as a function of mol % alkali. Na_2O (•); K_2O (○); Li_2O (△); Rb_2O (+); Cs_2O (×). (After Bray and O'Keefe [15]. Reproduced with permission of the Society of Glass Technology.)

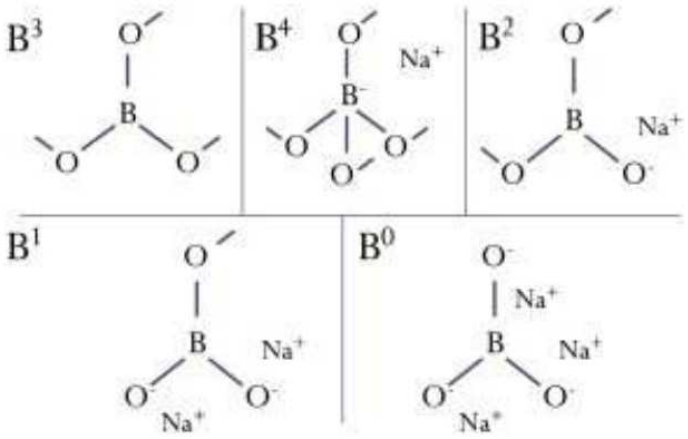
- totale conversione $B^3 \to B^4$ implica $N_4 = \frac{x}{1-x}$ (curva continua)
- N_4 aumenta fino a $x \sim 0.3 \div 0.4$ (N.B. $\gg 0.18$!)[8]

[8] $x = 0.33$ implica $\frac{x}{1-x} = 0.50$

CC BY SA

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:



CC BY SA

bond model *nei vetri boro-sodici*

$$(\mathrm{M_2O})_{\mathrm{x}} \cdot (\mathrm{B_2O_3})_{1-\mathrm{x}}$$

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

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

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

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

CC BY SA

bond model *per i borati*

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

$$x\mathrm{Na_2O} + (1-x)\,\mathrm{B_2O_3} \rightarrow y_3\left(\mathrm{BO_{3/2}}\right) + y_4\left(\mathrm{B^{(-)}O_{4/2}}\right) + 2x\mathrm{Na^+}$$

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

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

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)

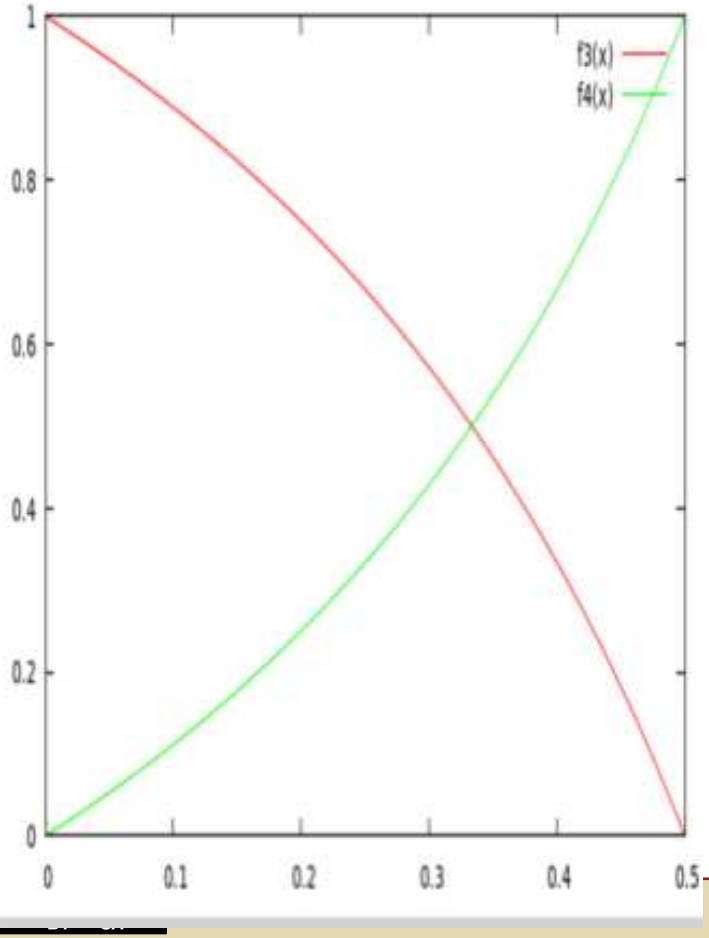
CC BY SA

bond model *per i borati*

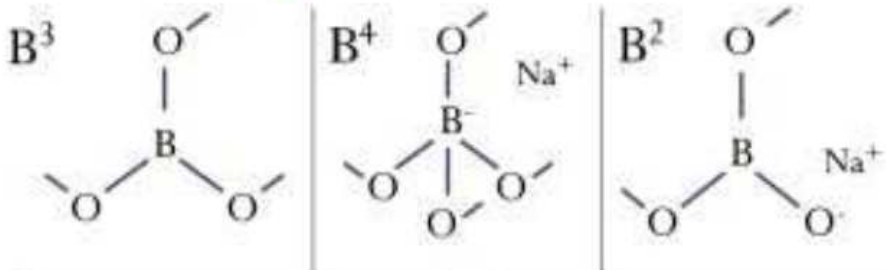
Le frazioni molari sul boro sono

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

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



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 compresenza di B^3,B^4 e B^2**:



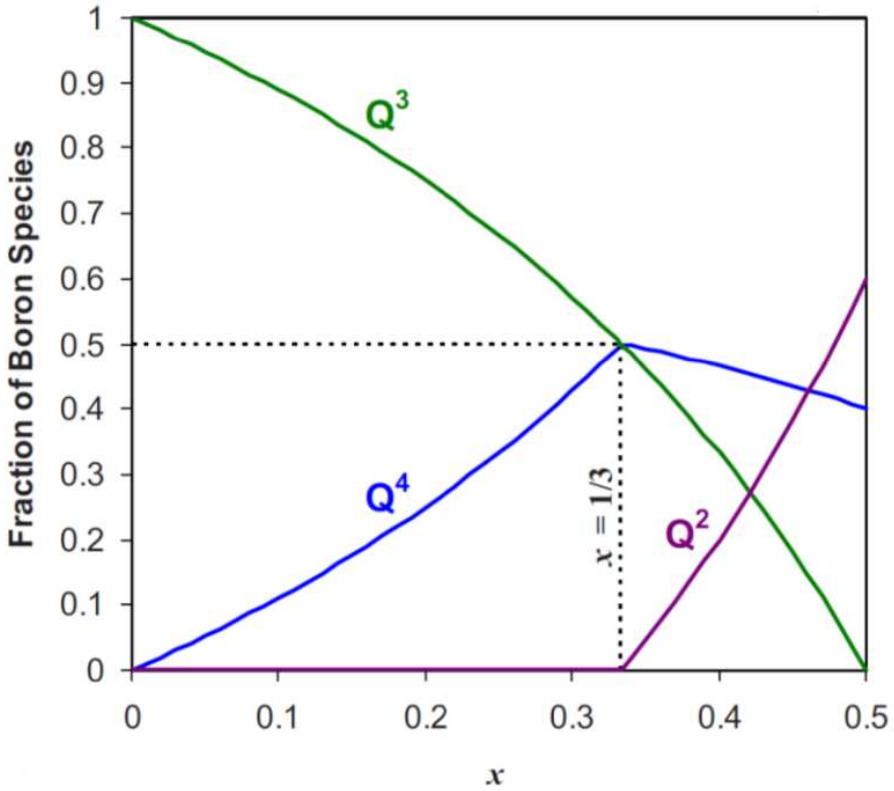
bond model *per i borati*

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

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

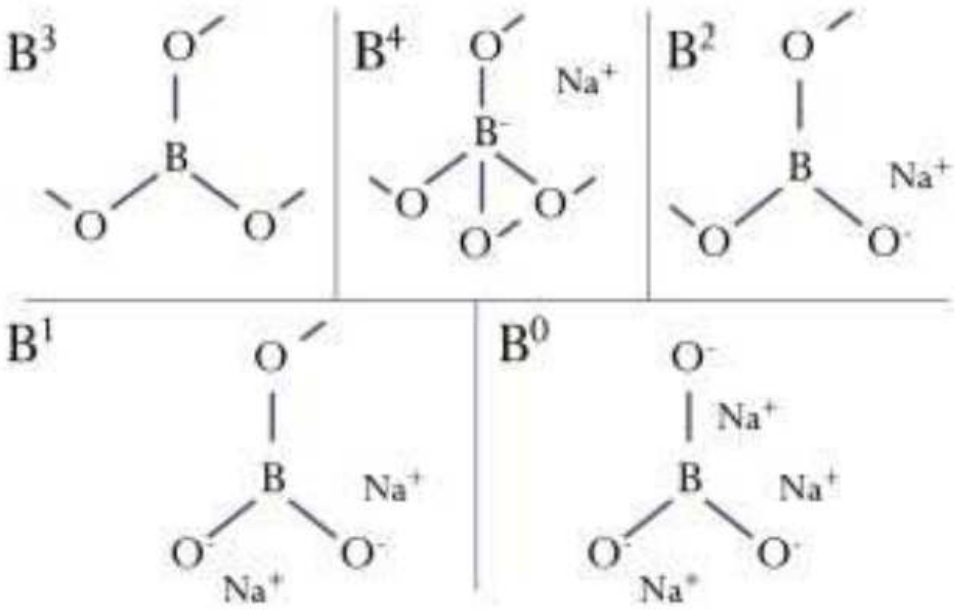


N. B.: in questo modello il n. di coordinazione medio del boro: $\langle r_B \rangle = 2 \cdot f_2 + 3 \cdot f_3 + 4 \cdot f_4$ ha un massimo ($\langle r_B \rangle = 3.5$) per $x = \frac{1}{3}$

CC BY SA

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])



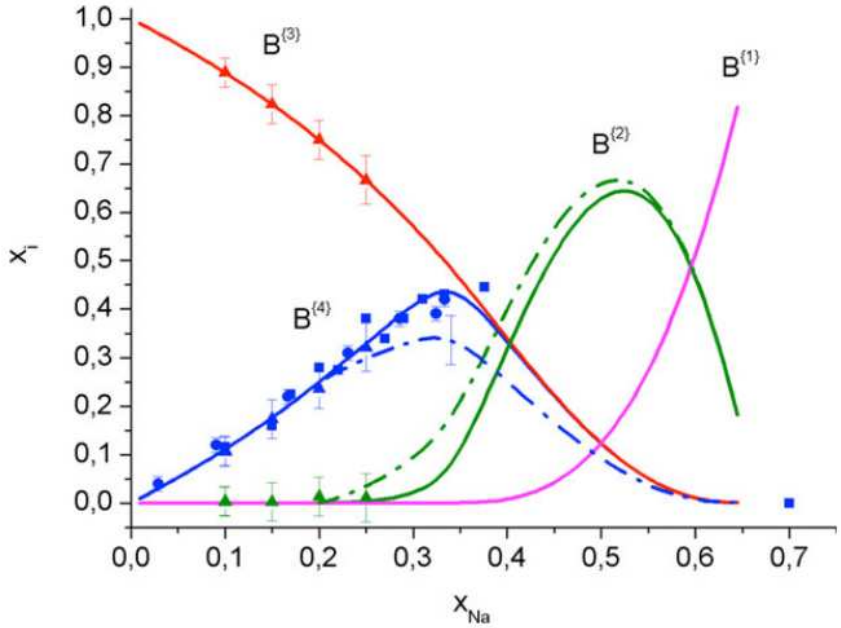


Fig. 20. Distribution, x_i, of the borate basic structural unit species, $B^{(n)}$, in sodium borate melts/glasses, compared to experiment (symbols).[3] The solid lines correspond to the model distribution of (super)structural unit species in Fig. 15, and the dash-dotted lines are obtained from that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

CC BY SA

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)):

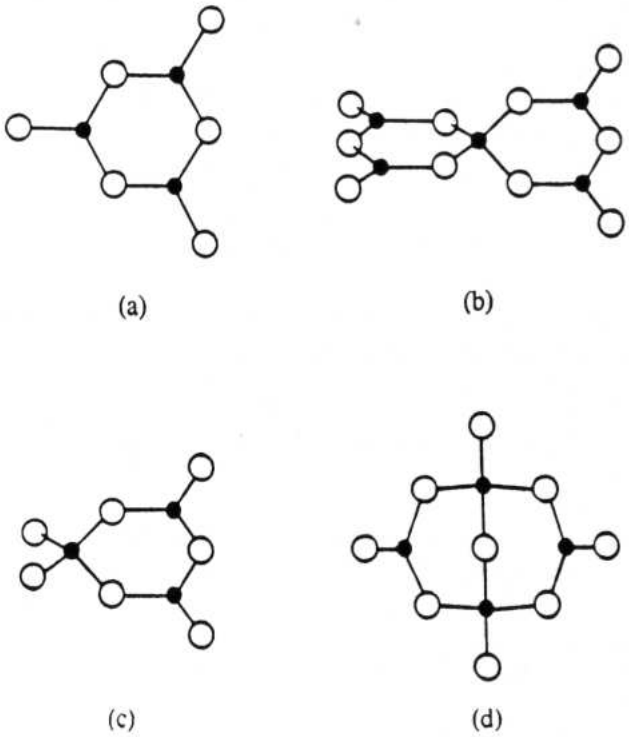
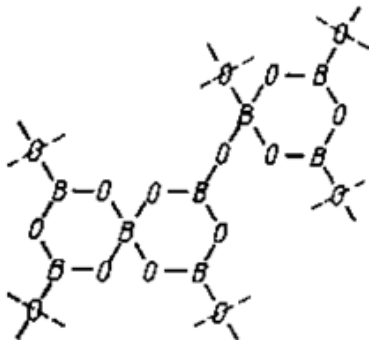


Figure 5-19. The various borate groups postulated to exist in alkali borate glasses having less than 34 mol % alkali. (a) The boroxol group. (b) The pentaborate group. (c) The triborate group. (d) The diborate group.

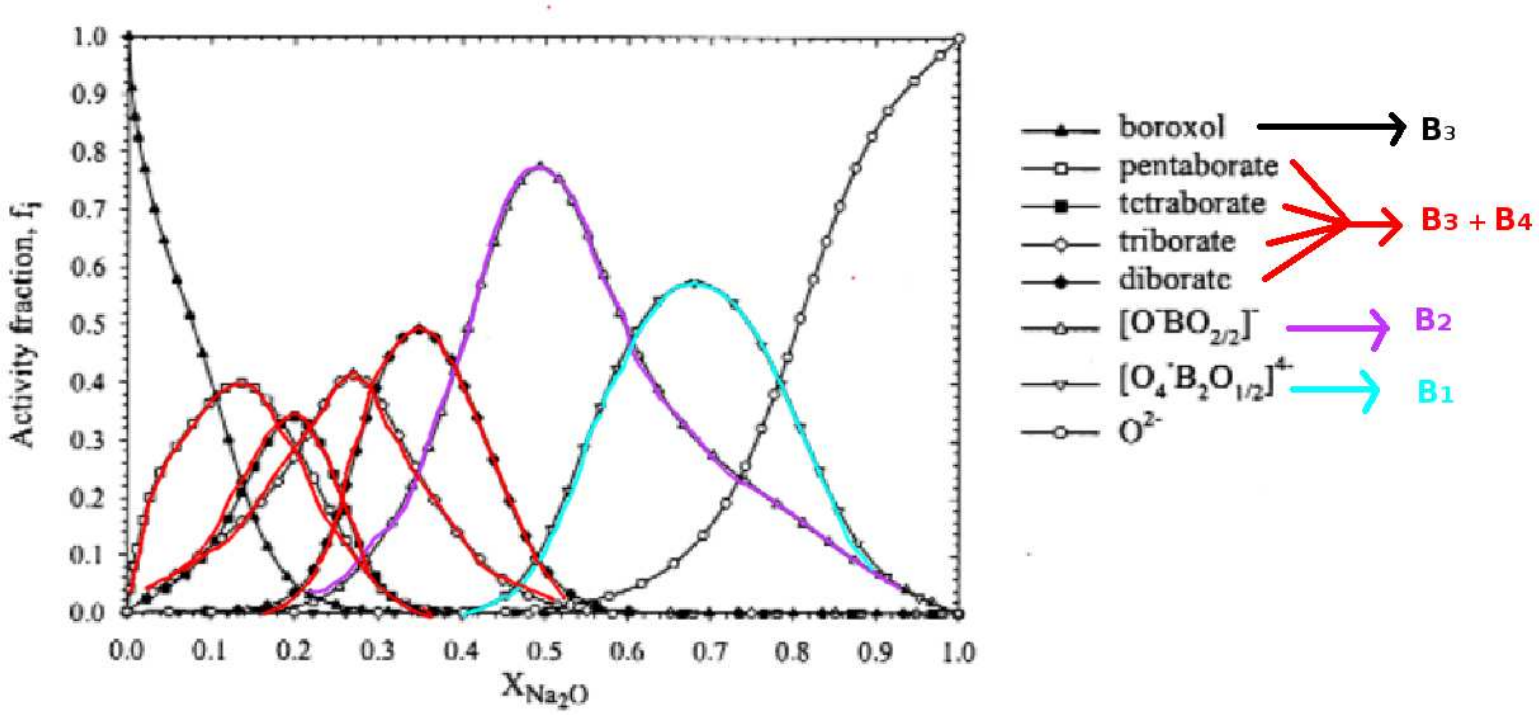


Queste strutture sono *rigide* e -tranne il diborato (d)- contengono anelli B_3O_3 planari.

CC BY SA

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

[9] N.B. $\left[O_4^- B_2 O_{1/2}\right]^{4-} = \left[(O^-)_2 B - O - B (O^-)_2\right]^{4-}$, sarebbe più corretto scriverlo $\left[O_2 BO_{2/2} BO_2\right]^{4-}$

CC BY SA

abbondanza dei gruppi strutturali: modello

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

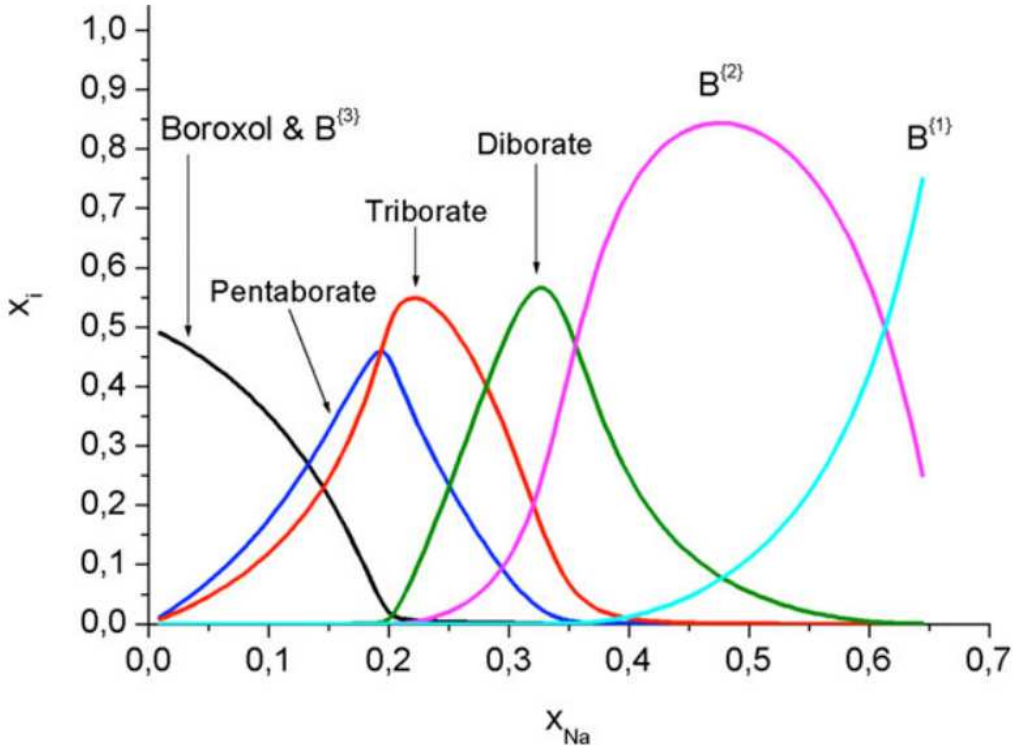


Fig. 15. Model distribution, x_i, of borate superstructural unit species in sodium borate melts at 800 K, obtained from the chemical structure.[3]

CC BY SA

anomalia del boro: progressi

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

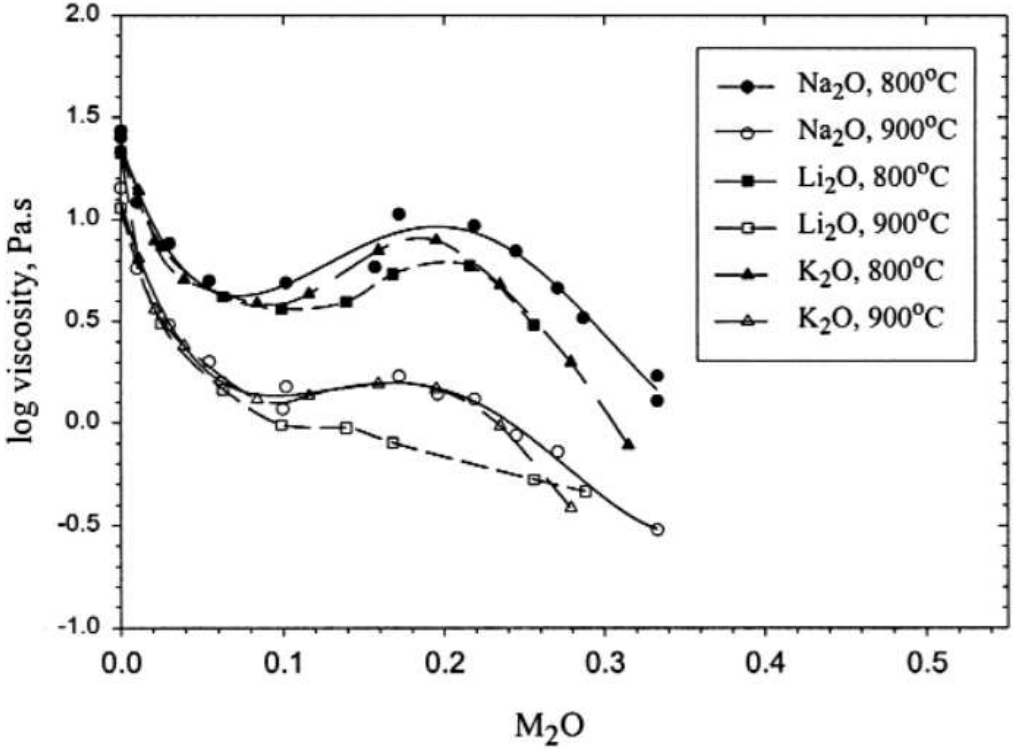
proprietà	$x_{anomalia}$
coeff. di espansione termica	0.20
T_g	0.27

- **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 $\frac{B^4}{B^3}$ ($x \sim 0.3$)

CC BY SA

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 $\mathrm{Na_2O}$ 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 $\mathrm{M^+}$ aumenta la *mobilità*

CC BY SA

Riassunto: vetri boro-sodici

- L'aggiunta di ione alcalino crea inizialmente la specie B^4, poi anche le specie con NBO, $B^2 ... B^0$
- L'**anomalia del boro** (presenza di max o min in dipendenza da $x\,(\mathrm{M_2O})$ 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 $B^4 ... B^0$
  - si misura con NMR
  - si può calcolare con *bond model*:
    - per $x \leqslant \frac{1}{3}$ solo B^3 e B^4
    - per $x \geqslant \frac{1}{3}$ 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

CC BY SA

Vetri silicico-alcalini (*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 $\frac{Na}{P} \gtreqless 1$
- le catene si accorciano aggiungendo Na_2O
- vetri misti con ossidi alcalini

Quesiti

Bibliografia

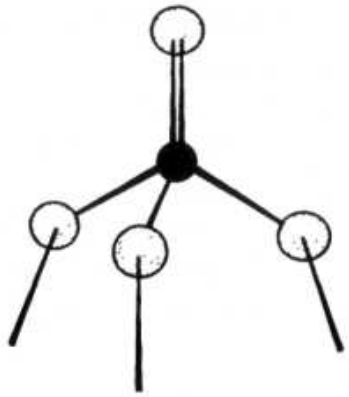
vetri di P_2O_5

CC BY SA

chimica strutturale del P_2O_5

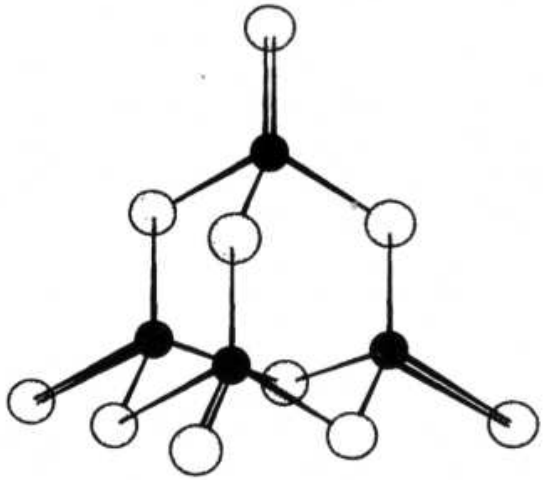
Tutti i vetri a base di fosforo sono formati da P_2O_5

- unità fondamentale è tetraedro $[PO_{3/2}]$ 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}



CC BY SA

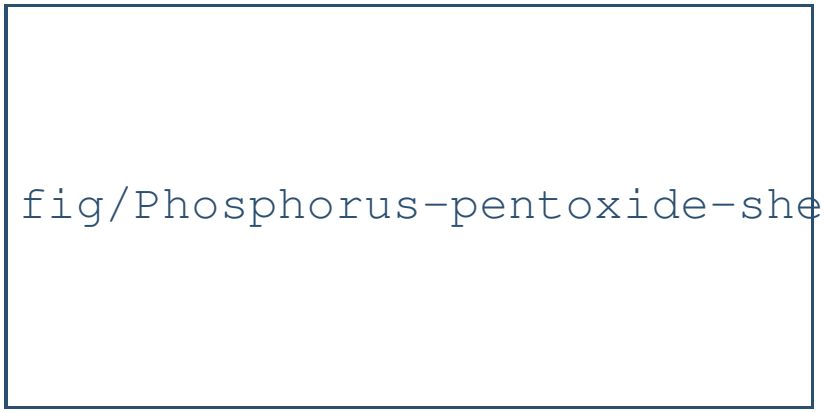
polimorfi di P_2O_5 cristallino

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

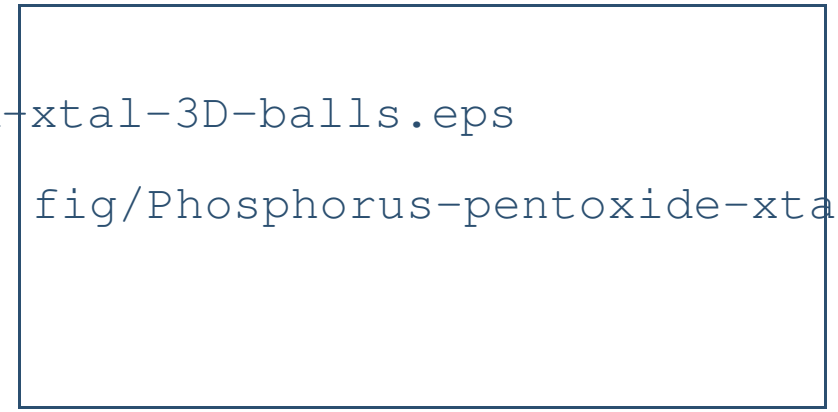
- esagonale (H), contenente unità molecolari P_4O_{10} distinte (v. sopra)
- ortorombica metastabile (O) [10]:
- ortorombica stabile (O´)

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

$o' - P_2O_5$: vista superiore



$o' - P_2O_5$: vista laterale



[10] Questa corrisponde probabilmente alla forma T citata da Varshneya

CC BY SA

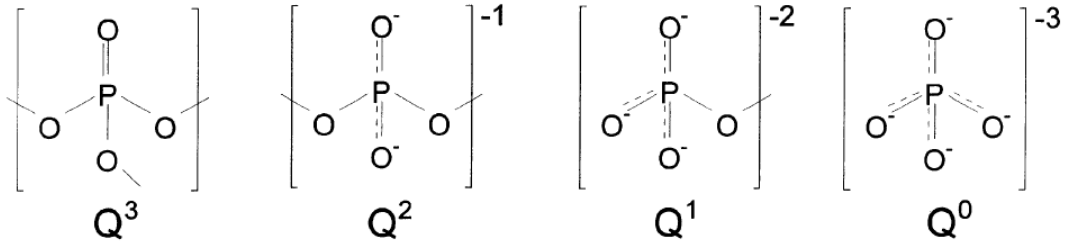
vetro monocomponente

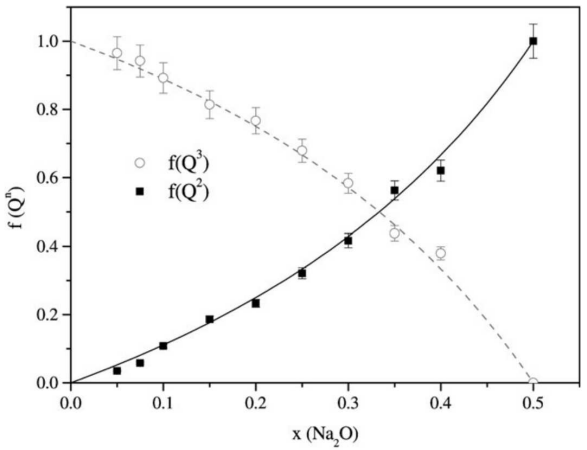
- nei vetri di P_2O_5 monocomponente sono presenti sia molecole isolate di P_4O_{10} che strutture polimeriche del tipo di quelle dei cristalli ortorombici (Brow [2])
- le caratteristiche di un vetro dipendono in parte anche dalla forma cristallina di P_2O_5 da cui esso è stato preparato
- la struttura 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

CC BY SA

- Come nel $\mathrm{B_2O_3}$, 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 $Q^3 \rightarrow Q^2$)

$$\left[\mathrm{POO_{3/2}}\right] + \frac{1}{2}\mathrm{Na_2O} \rightarrow \mathrm{Na^+} + \left[\mathrm{PO_2O_{2/2}}\right]^-$$





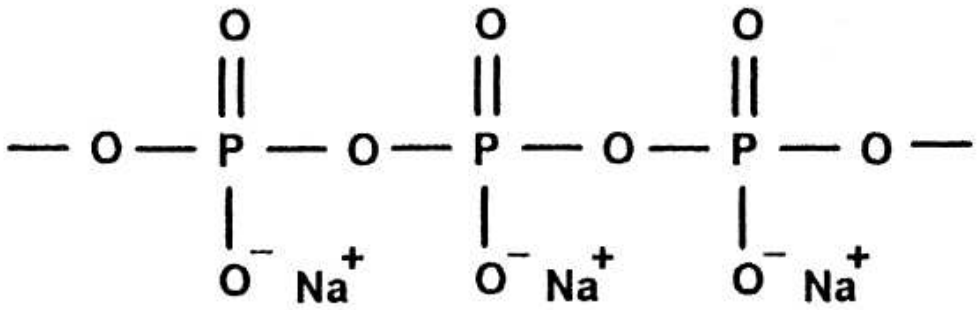
La distruzione di un BO, in questo caso, causa

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

con contemporanea **interconnessione** dei frammenti creati, tramite gli ioni $\mathrm{Na^+}$

CC BY SA

- Come conseguenza della trasformazione $Q^3 \rightarrow Q^2$ si formano
  - catene lineari, ad es. $\mathrm{Na_{n+2}P_nO_{3n+1}}$

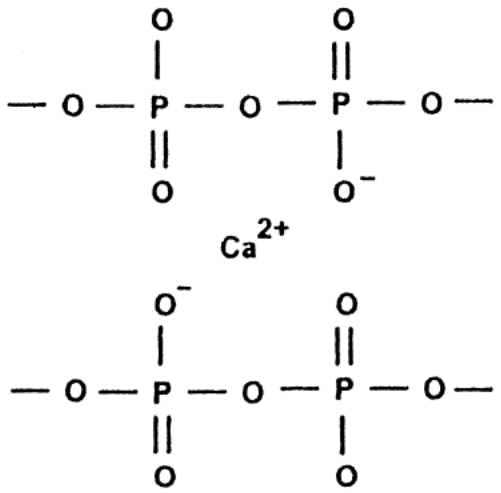


  - anelli semplici più grandi (es. $[\mathrm{NaPO_3}]_n$, una catena come quella sopra, richiusa alle due estremità)

CC BY SA

ponte ionico

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

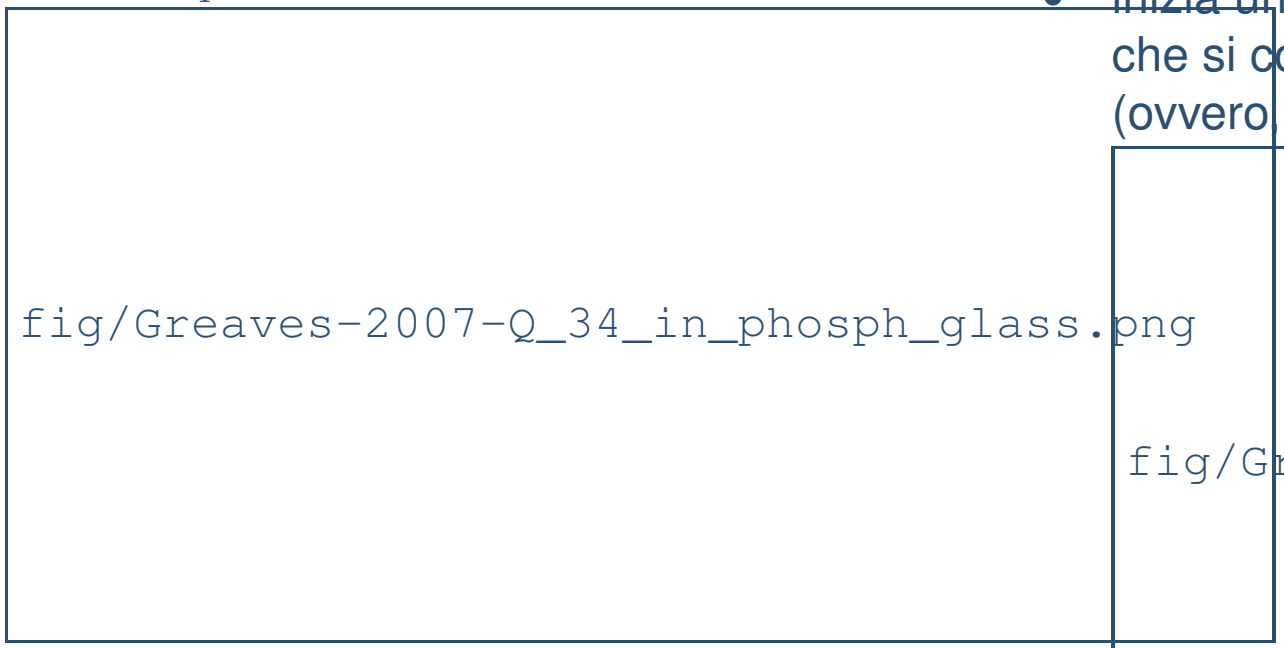


- in sostanza, l'**effetto consolidante è dato dalla apertura degli anelli complessi isolati e dal coinvolgimento dei gruppi fosfato in strutture più lunghe, intrecciate, e interconnesse tramite cationi**

CC BY SA

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

- 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 $[\mathrm{NaPO_3}]_\infty$

- 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 $PO_4^{3-} + 3Na^+$

CC BY SA

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 $\overline{n}$ assumendo che il sistema sia composto tutto da catene di stessa lunghezza $\mathrm{Na}_{\bar{n}+2}\mathrm{P}_{\bar{n}}\mathrm{O}_{3\bar{n}+1}$

$$\begin{aligned} \frac{Na}{P} &= \frac{\bar{n}+2}{\bar{n}} \\ \bar{n} &= \frac{2}{\frac{Na}{P}-1} \\ T = \frac{100}{\bar{n}} &= 100 \cdot \frac{\frac{Na}{P}-1}{2} \end{aligned}$$

    - si vede che $\bar{n} \to \infty$ per $\frac{Na}{P} \to 1^+$
    - 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 $\frac{Na}{P} = 2$

CC BY SA

- 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:

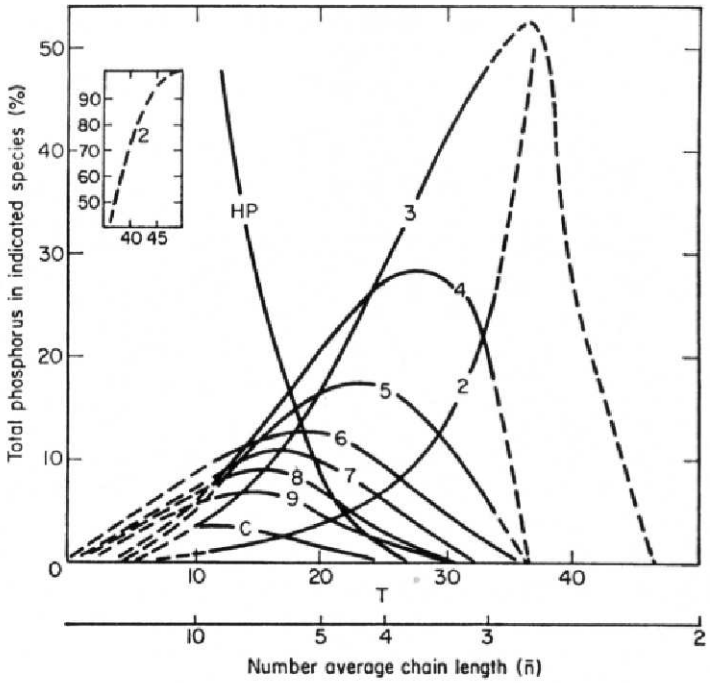


Figure 5-29. Constitution of sodium phosphate glasses. HP = hypolyphosphate C = total cyclic phosphates. Inset shows the extension of the pyrophosphate curve ($n = 2$). Dashed lines on the right are based on results for rapidly flame-fused beads. Dashed lines on the left are extrapolations. (After Westman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

(HP = $n > 9$)

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

CC BY SA

Vetri silicico-alcalini (*alkali silicate glasses*)
vetri sodico-calcici
vetro boro-sodico
vetri di P_2O_5
Quesiti
❖ Quesiti
Bibliografia

Quesiti

CC BY SA

Quesiti

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

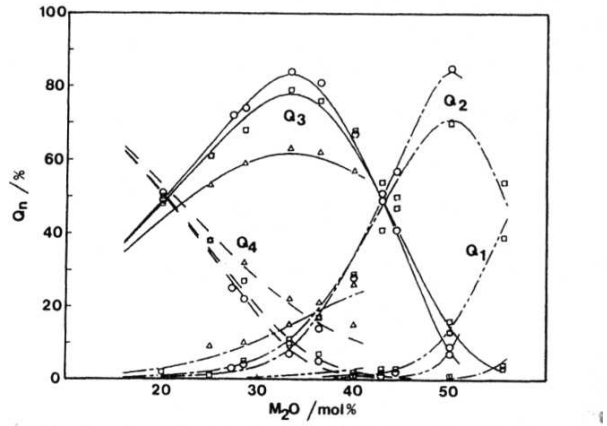


Figure 5-14. Experimentally determined Q_n distribution using MAS-NMR in lithium (△), sodium (□), and potassium (○) silicate glasses as a function of mol %

2. *Quali specie Q^n sono presenti in $20\mathrm{Na_2O} \cdot 80\mathrm{SiO_2}$? In che percentuali?,*
3. *Cos'è l'"anomalia" dei vetri boro-sodici e come la si spiega su basi strutturali?*

CC BY SA

Vetri silicico-alcalini (*alkali silicate glasses*)
vetri sodico-calcici
vetro boro-sodico
vetri di P_2O_5
Quesiti
Bibliografia
❖ Testi utilizzati

Bibliografia

CC BY SA

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. 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. 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.

CC BY SA