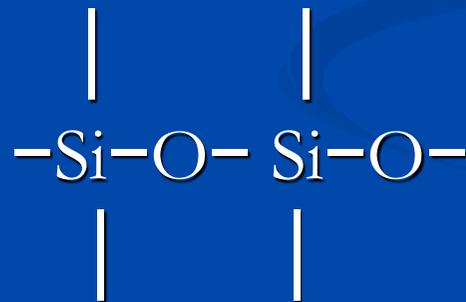


# Silice e silicati

# Caratteristiche del silicio:

- Per il silicio la possibilità di formare lunghe catene  $\dots\text{-Si-Si-Si}\dots$  è molto bassa perché l'energia del legame  $\text{Si-Si}$  220 kJ/mol è inferiore dei valori medi di energia di altri legami  $\text{Si-X}$ , infatti, l'alto valore di energia di legame  $\text{Si-O}$  pari a 360 kJ/mol, e il fatto che l'ossigeno possa dare due legami covalenti fanno sì che si possano formare grandi catene stabili di:



Questa catena si trova in gran parte dei composti del silicio.

# La silice

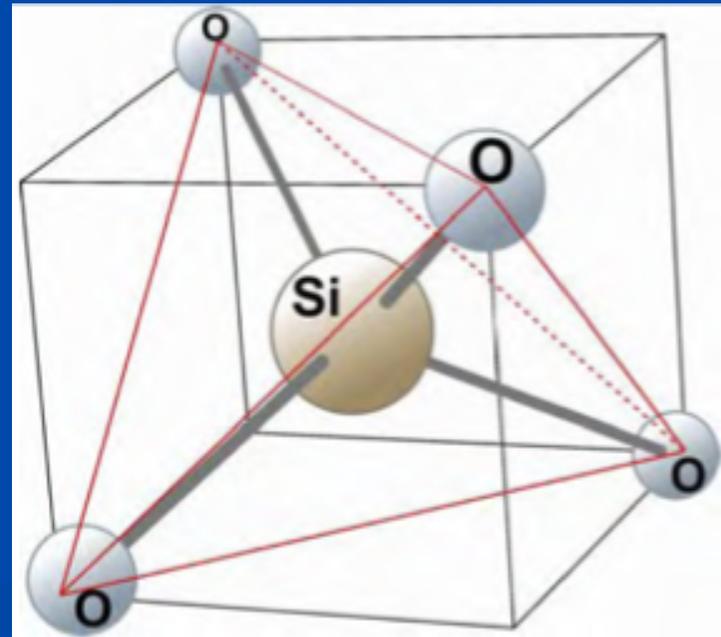
- Il diossido di silicio  $\text{SiO}_2$  è comunemente chiamato silice e questo è un particolare silicato in cui non vi sono elementi diversi dalla coppia silicio-ossigeno. Questo composto può essere ottenuto tramite la reazione di idrolisi del  $\text{SiF}_4$  e la reazione è la seguente:



Se la quantità di silice che precipita è elevata rispetto al volume ridotto della soluzione otteniamo una soluzione gelatinosa che prende il nome di gel di silice. Riscaldando questo gel si ottiene un solido poroso che è chiamato anch'esso gel di silice, ma questo ha la particolarità di possedere i siti, occupati dall'acqua prima del riscaldamento, vuoti.

# La silice

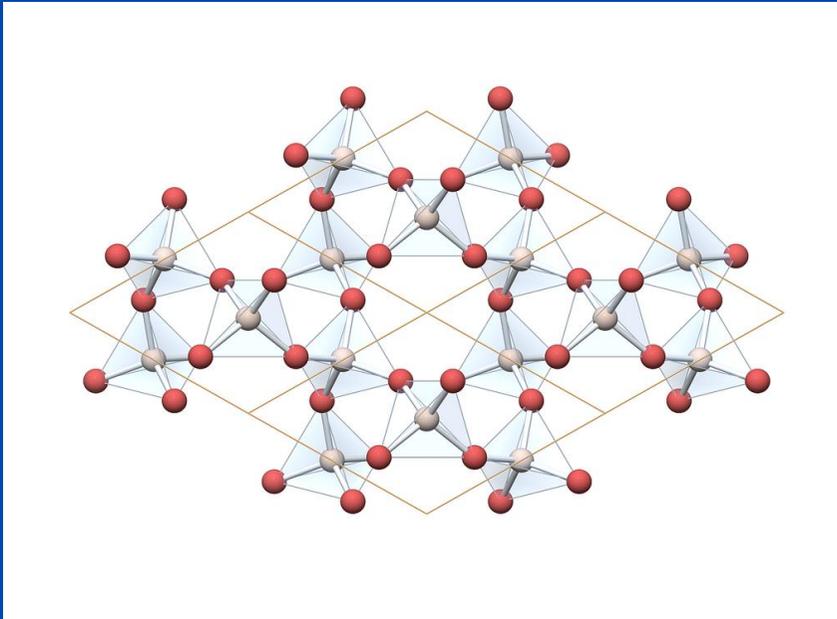
- Nella silice cristallina ogni atomo di silicio è legato tetraedricamente a quattro atomi di ossigeno ed ogni atomo di ossigeno è legato a due atomi di silicio



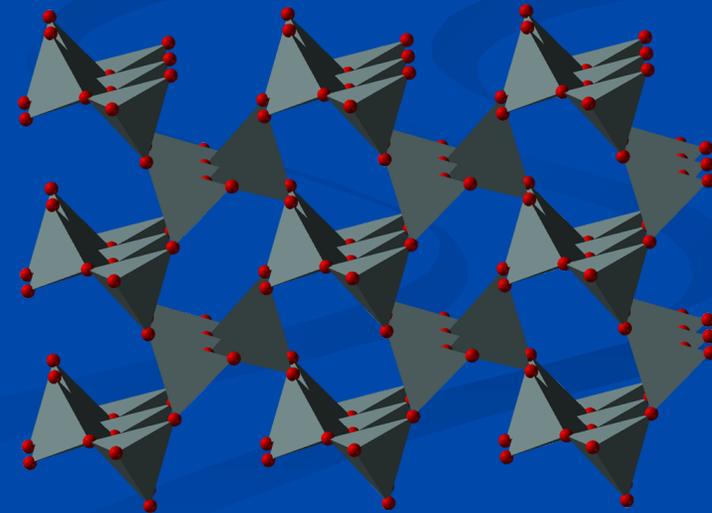
# Tipi di silice :

la silice in natura si presenta in due forme cristalline

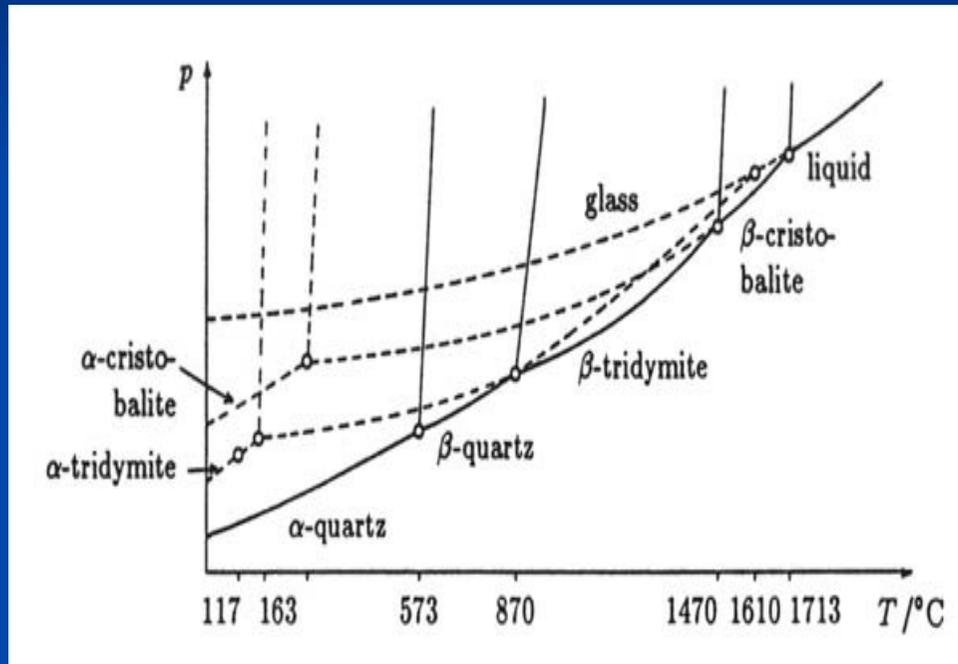
- Quarzo; Ha una struttura formata da fasci di tetraedri ( $\text{SiO}_4$ ) disposti ad elica, gli atomi di O sono collegati a ponte tra 2 atomi di Si e la struttura non è ionica.



- Cristobalite; ha una struttura simile a quella del diamante. Questa si ottiene riscaldando il quarzo fino ad una temperatura compresa tra i  $900^\circ\text{C}$  e i  $1400^\circ\text{C}$ , questa fonde a circa  $1710^\circ\text{C}$ .



# Tipi di silice



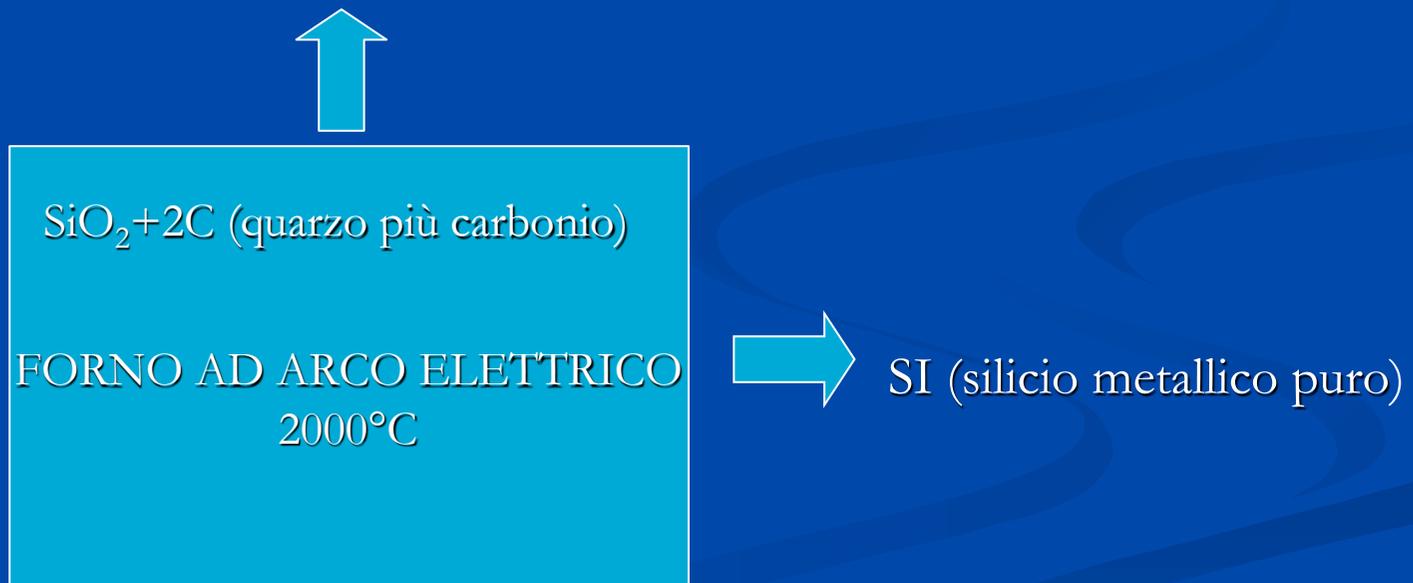
- Raffreddando molto velocemente la silice fusa otteniamo una silice vetrosa chiamata impropriamente quarzo, questa viene utilizzata grazie alla sua elevata inerzia chimica e per il suo basso coefficiente di dilatazione per la fabbricazione di vetreria da laboratorio.

# Il fumo di silice

- Una delle applicazioni più importanti della silice nell'ingegneria ed in particolare nell'ingegneria civile è quella del fumo di silice, questo fu scoperto intorno agli anni 40 in Norvegia grazie ad un programma sull'inquinamento ma si iniziò ad adoperarlo solamente nei primi anni 50. La sua scarsa reperibilità e la sua elevata domanda hanno fatto sì che il suo prezzo sia molto più elevato di quello del calcestruzzo.

# Che cos'è il fumo di silice?

- Il fumo di silice chiamato anche Silica fumè o microsilice è una polvere finissima formata da particelle di silice amorfa ottenute tramite processo di produzione del silicio o delle leghe ferro-silicio nei forni di riduzione della quarzite.  
 $\text{SiO} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$  (fumo di silice)

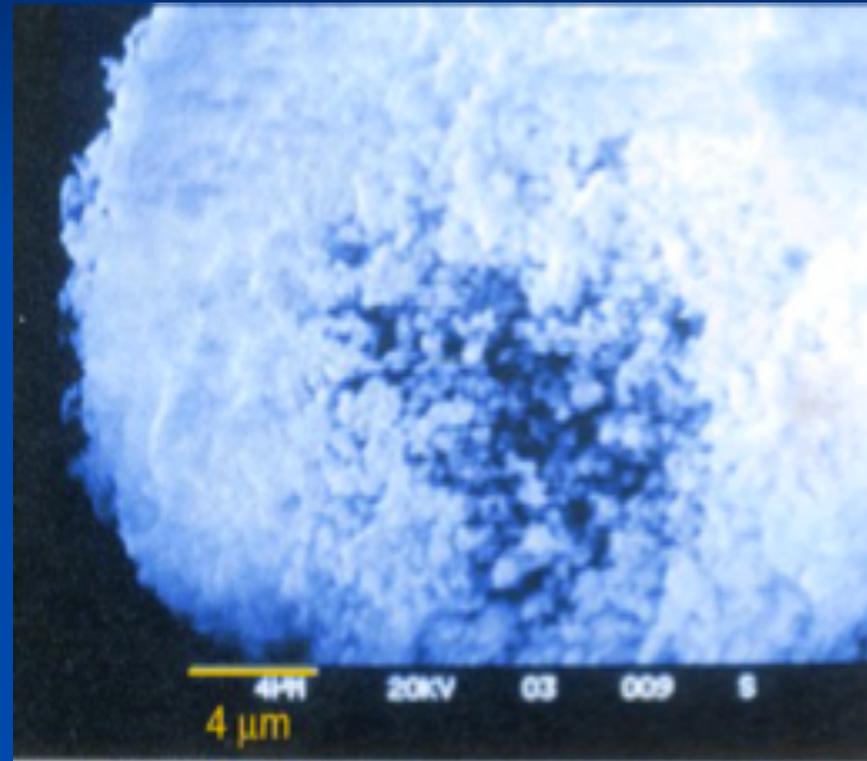


# Che cos'è il fumo di silice?

- Il fumo di silice è composto dall'85-98% da silice amorfa e da costituenti minori come ossidi di alluminio, ferro, calcio, magnesio e raramente anche da carbone incombusto. Le caratteristiche chimico-fisiche del fumo di silice sono le seguenti:
  - Dimensioni delle particelle  $10\mu\text{m}$ ;
  - Superficie specifica  $30\text{ m}^2/\text{g}$ ;
  - Densità  $2,1-2,4\text{ kg}/\text{dm}^3$ ;

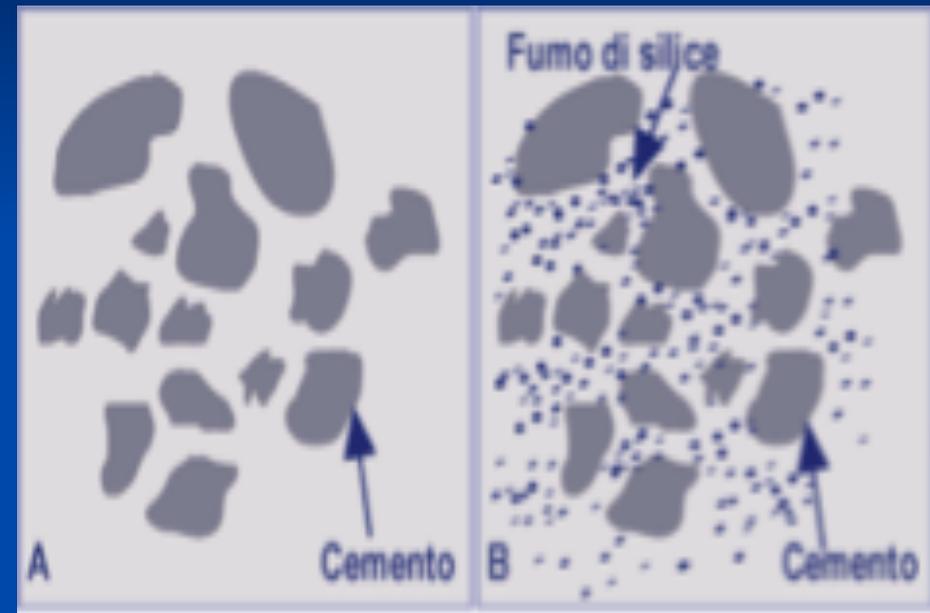
Il fumo di silice oltre che a trovarsi sottoforma di microsilice compatta si può trovare in altre 2 forme:

- "Tout venant" ottenuta dai filtri di abbattimento delle polveri che la producono;
- "Slurry" (fango) al 50% di solido;



# Funzioni del fumo di silice

- La funzione più importante è quella di filler; questa proprietà è legata alle piccole dimensioni delle microsfele che sono 100 volte più piccole dei granuli del calcestruzzo e questo permette al fumo di silice di inserirsi tra i granuli più grossi del cemento per formare una struttura più compatta, in questo modo si hanno spazi ridotti all'acqua e questa è un'ottima cosa perché quando l'acqua evapora lascia dei vuoti che incidono sulla porosità del materiale, queste particelle non possono essere adoperate in una quantità maggiore del 10%.

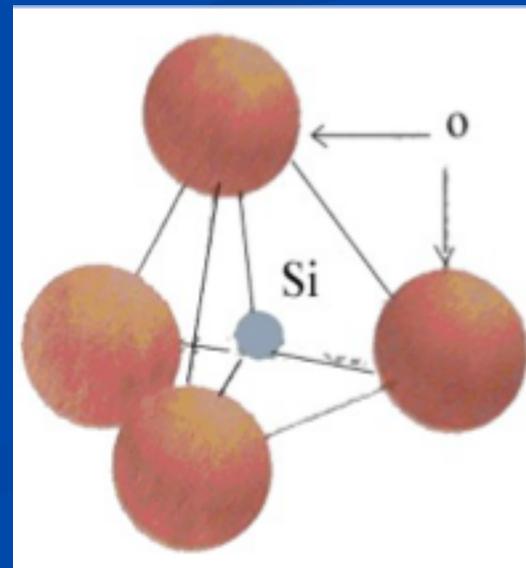
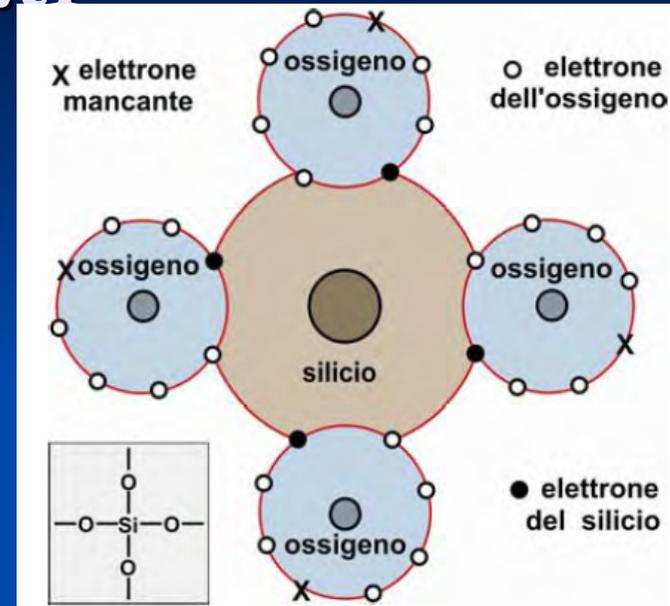


# Funzioni del fumo di silice

- La presenza del fumo di silice riduce le concentrazione degli alcali liberi e di conseguenza le reazioni tra alcali e aggregato;
- Aumento della resistenza della struttura al gelo e al disgelo;
- Aumento della resistenza agli agenti chimici;
- Aumento della resistenza meccanica grazie alla somma della funzione di filler con l'attività pozzolanica, ha valori della resistenza meccanica di 120 MPa;

# I silicati

- I silicati sono composti formati da Si ed O che contengono, però, vari altri elementi in forma ionica come Al, Mg, Fe. L'elemento fondamentale per la formazione di un silicato è il tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$ , in cui i 4 atomi di ossigeno sono disposti ai vertici di un tetraedro e circondano l'atomo centrale di Si. Il legame formato tra questi è al 50% ionico e al 50% covalente.



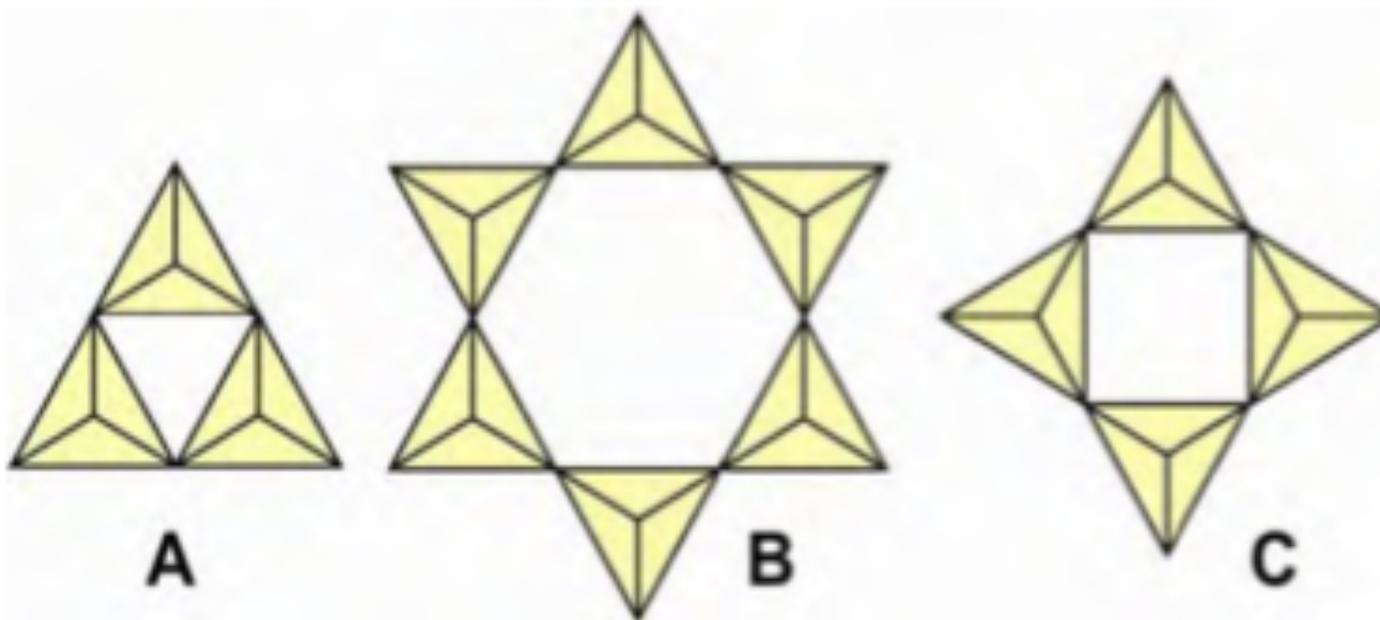
# Tipi di silicati

La parte anionica dei silicati è formata da grandi anioni che possono essere lineari, ciclici o a pavimento costituiti da tetraedri uniti tra di loro e in base a questi tipi di legame i silicati si possono dividere in varie categorie:

- **Nesosilicati**: questi hanno un gruppo base  $\text{SiO}_4^{4-}$  e tutti i tetraedri sono isolati tra di loro, per questo ogni tetraedro è legato agli altri non direttamente ma tramite degli atomi come Fe, Al che si comportano da ponte tra vertici dei tetraedri. A questa categoria appartengono le Olivine  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . Il rapporto Si:O è di 1:4.

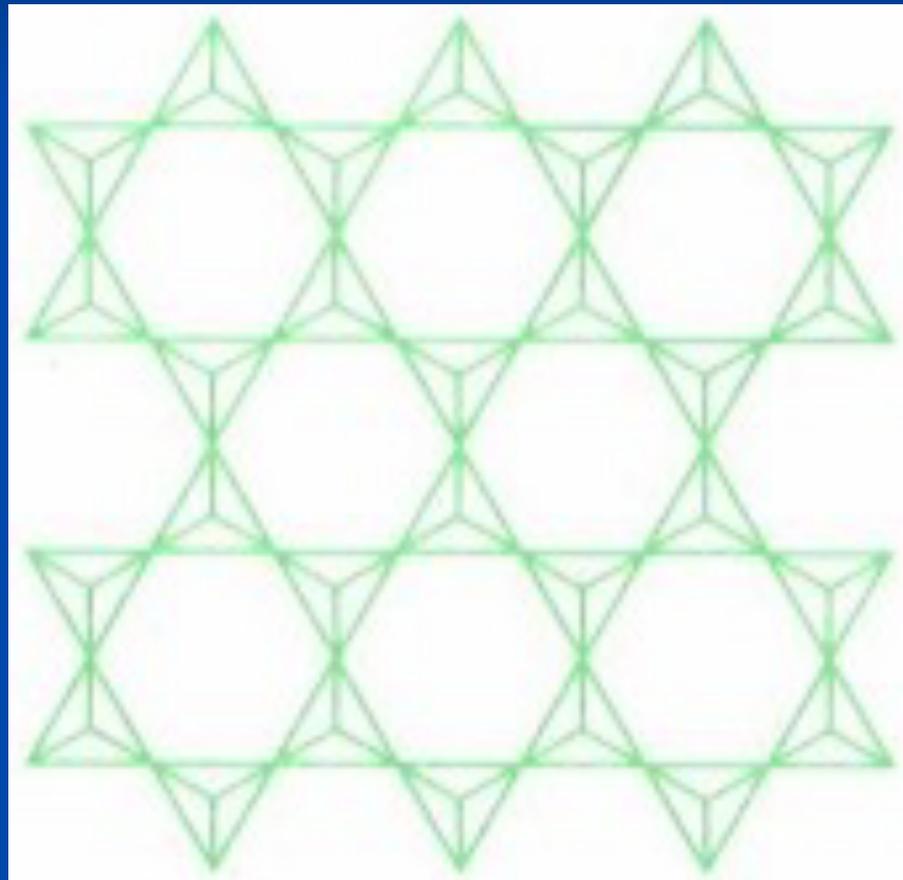


- **Sorosilicati:** sono silicati con catene cicliche formate da 3, 4 o 6 tetraedri. Ogni O costituisce un vertice in comune tra due tetraedri e gli atomi metallici fanno da ponte con gli altri tetraedri. Il rapporto Si:O è basso e vale 1:3,5 , di questa categoria fa parte l'emimorfite.



**Fig. 3.8** - Anelli di 3 tetraedri  $\text{Si}_3\text{O}_9$  (A), di 6 tetraedri  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (B) e di 4 tetraedri  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (C).

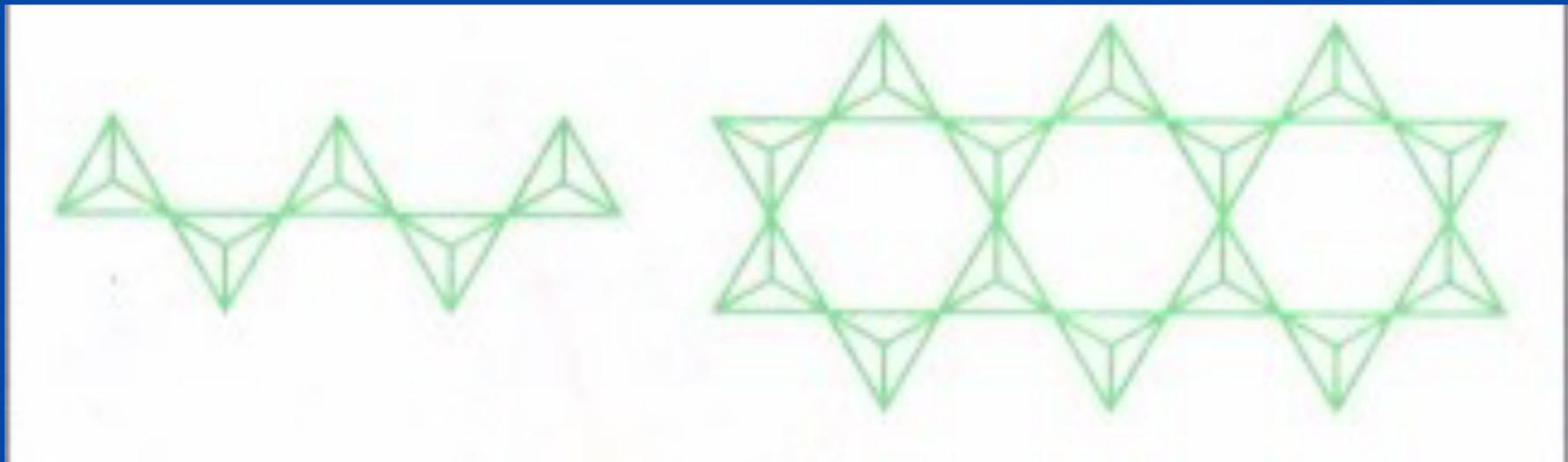
- **Fillosilicati**; sono silicati in cui i tetraedri mettono in comune i 3 vertici complanari, il rapporto Si:O è di 1:2,5. Questi si presentano come grossi cristalli esagonali e si sfaldano facilmente in piani paralleli. Gli atomi di O liberi si legano con atomi metallici come Mg e Al. Di questa categoria fanno parte i materiali argillosi e la Mica questa può essere scura (Biotite) o chiara (Muscovite).



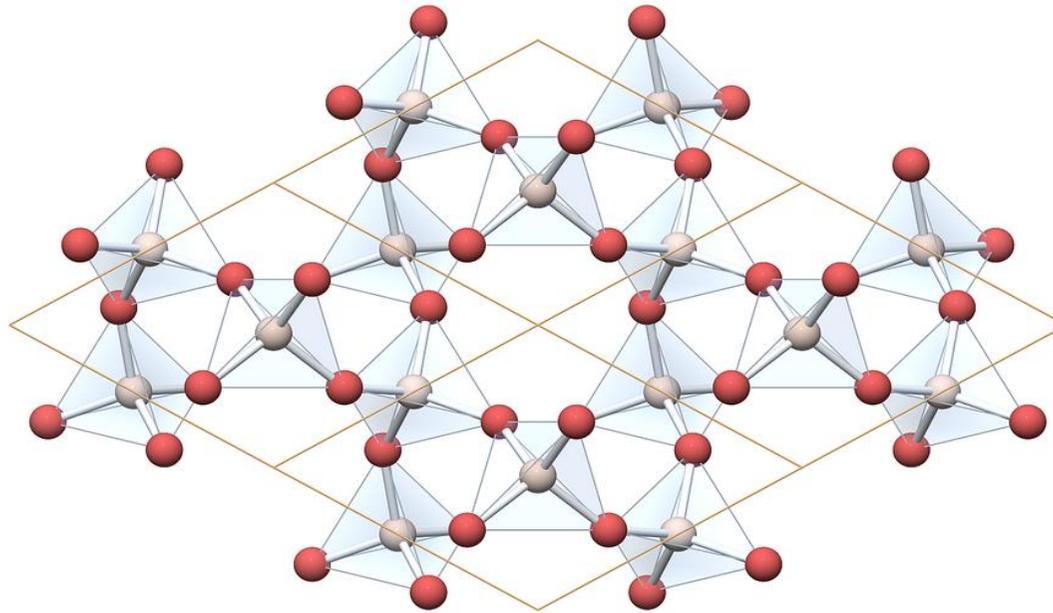
■ **Inosilicati:** questi si dividono in 2 categoria:

- Pirosseni; le molecole sono costituite da catene lineari di tetraedri e ciascun tetraedro ha 2 vertici in comune con quelli adiacenti, il Rapporto Si:O è di 1:3, in generale sono scuri e densi e ricchi di ferro.
- Anfiboli; le molecole sono formate da catene lineari doppie e il rapporto Si:O è pari a 1 : 2,75.

Entrambi sono uniti tra di loro da atomi metallici che fanno da ponte tra le estremità libere delle catene adiacenti ed entrambi si sfaldano nella direzione della catena.



- **Tettosilicati:** tutti i tetraedri hanno in comune i quattro vertici formando così una rete tridimensionale indefinita.
- Il rapporto Si:O è di 1:2 ed è il più basso tra tutti i silicati e la loro formula è  $\text{SiO}_2$ . In realtà non ci sarebbe spazio per gli atomi metallici, ma alcuni atomi di silicio vengono scambiati con degli atomi di Al alterando la struttura. Appartengono a questo gruppo il quarzo, i gruppi zeoliti, i feldspati.



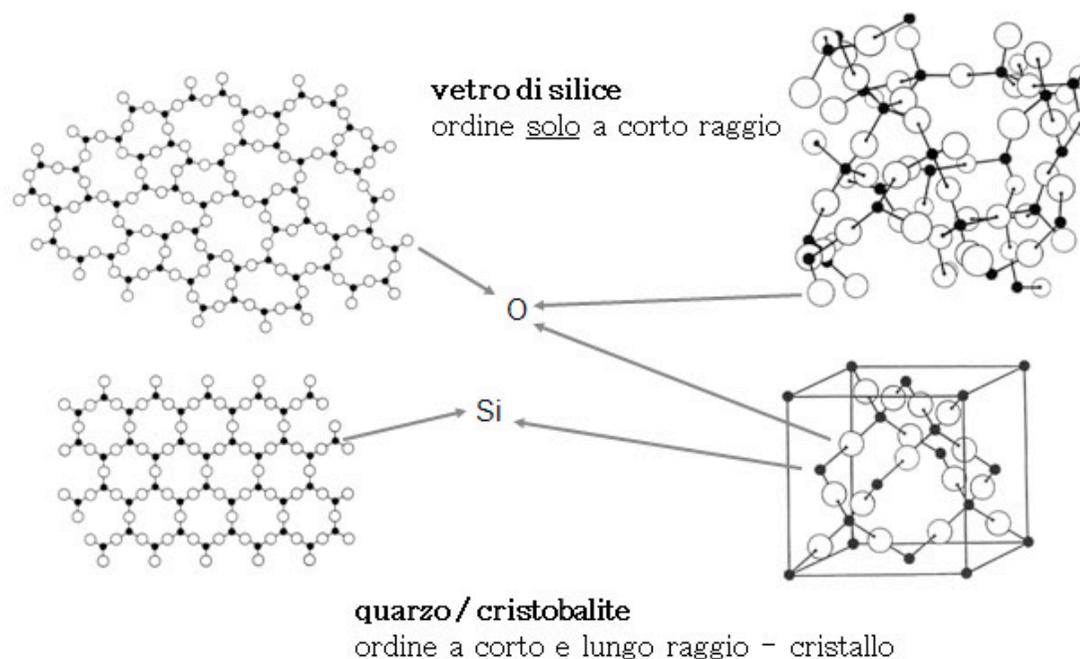
# Vetro

Il vetro è conosciuto come un solido amorfo perché i suoi atomi sono rigidi come in un cristallo ma disordinati come in un liquido

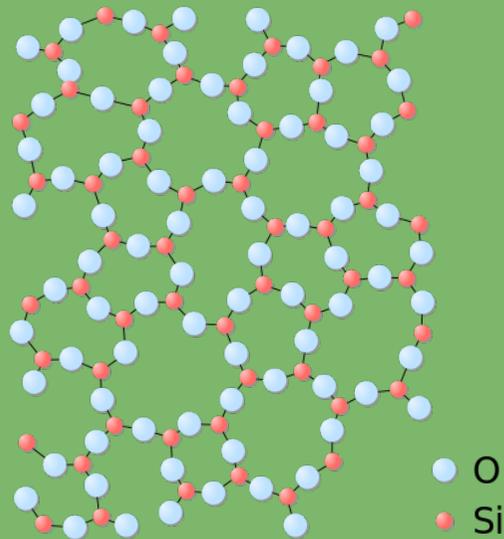
Da un punto di vista chimico, il termine vetro si riferisce a materiali che sono ottenuti tramite la solidificazione di un liquido, non accompagnata da cristallizzazione.

I vetri sono quindi solidi amorfi, assimilabili a liquidi sottoraffreddati ad elevatissima viscosità.

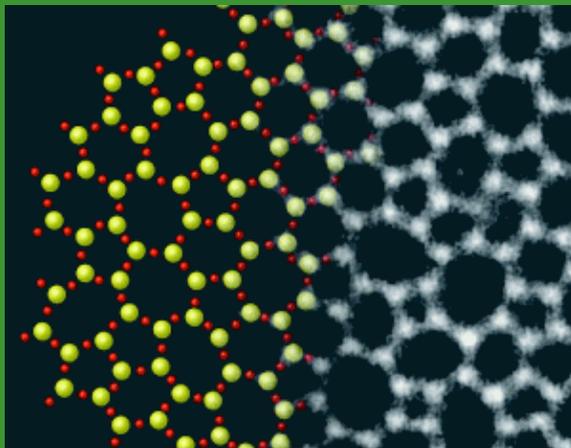
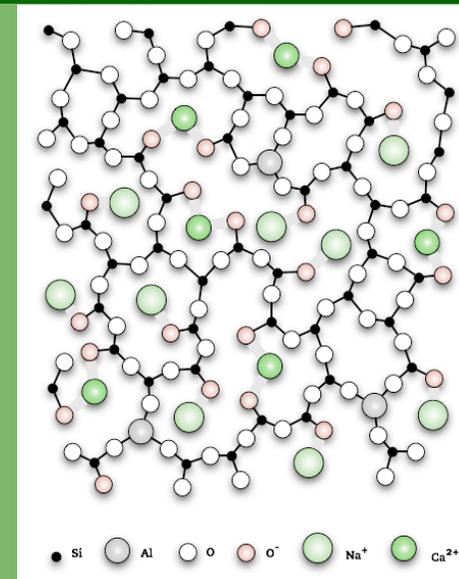
### *Struttura del vetro*



## Struttura di un vetro siliceo



## Struttura di un vetro sodio-calcico con aggiunta di alluminio come stabilizzatore



<http://www.news.cornell.edu/stories/2013/10/bending-worlds-thinnest-glass-shows-atoms-dance>

# Caratteristiche fisiche

- La densità è in funzione della composizione: da  $2,2 \text{ g/cm}^3$  per i vetri al silicio a  $4,8$  per quelli al piombo.
- Buon isolante, nel vetro in silice, la conducibilità termica è di  $1,3 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ .
- Resistenza agli agenti chimici con l'esclusione dell'acido fluoridrico che aggredisce la silice (la corrosione in presenza di acidi è di  $0,05 \text{ mm/anno}$  e di  $0,3$  in presenza di basi).
- Elevata trasparenza
- La costante dielettrica relativa nei vetri comuni è inversamente proporzionale alla temperatura.
- Bassa conducibilità elettrica.

# Caratteristiche meccaniche

- Bassi valori di elasticità con conseguente notevole fragilità.
- Nei vetri normali non avviene alcuna deformazione prima della frattura (modulo elastico: 70 GPa)
- Elevata resistenza alla compressione 1000MPa
- Bassa resistenza agli sbalzi termici.

# Sostanze aggiuntive

- Fondenti

Il vetro comune è composto solo da ossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ) il quale fonde a  $1800^\circ\text{C}$  ma la maggior parte dei vetri in commercio sono prodotti aggiungendo altre sostanze, chiamate fondenti, che hanno la proprietà di abbassare il punto di fusione fino a  $800^\circ\text{C}$  e allungando l'intervallo di solidificazione. I più utilizzati sono il **carbonato di sodio e il carbonato di potassio**.

- Stabilizzanti

Hanno la proprietà di rendere il vetro stabile migliorandone la resistenza meccanica e chimica (**ossido di alluminio, ossido di bario, ossido di calcio, ossido di magnesio, ossido di piombo, ossido di zinco**)

# Sostanze aggiuntive

- **Affinanti**

Sono composti riducenti (triossido d'arsenico, nitrati alcalini e nitrati d'ammonio) che a temperature elevate (1200°C) liberando bolle di ossigeno che, risalendo nel fuso, assorbono le bollicine che incontrano fino a raggiungere la superficie. Attraversando le stratificazioni di vetro a diversa densità, le bolle svolgono anche una azione di omogeneizzazione del fuso.

- **Decoloranti**

Fe e Cr sono sempre presenti anche se in piccolissima quantità. Il vetro, così ottenuto, non è perfettamente trasparente ed incolore quindi si utilizza una miscela di elementi come il selenio, il cobalto e terre rare.

# Produzione vetro float

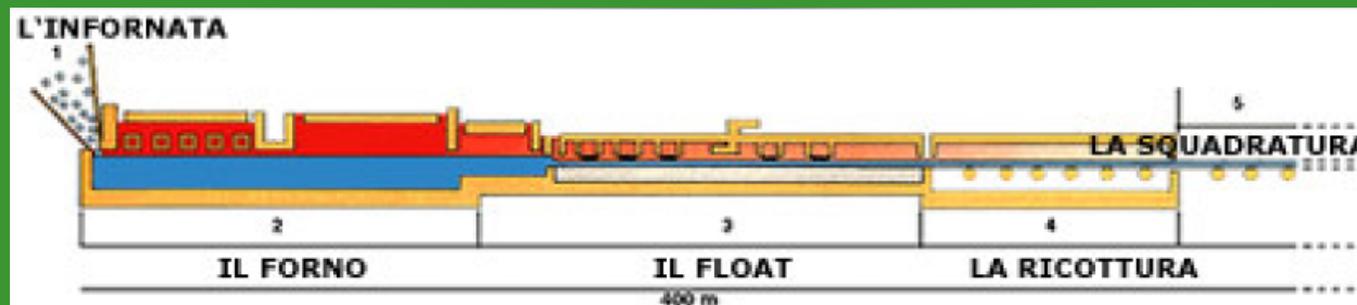
**1) Preparazione miscela:** granulazione delle materie prime (ossido di silicio, fondenti, affinanti) e omogeneizzazione a secco o in umido. In genere la miscela è costituita da un 60-70% di materie macinate finemente e un 30-40% di materiale più grossolano.

**2) Fusione e affinazione:** la miscela viene trasportata nel forno che si trova a 1550°C. 100 °C oltre il punto di fusione della miscela avviene anche la sua affinazione, cioè la rimozione delle bolle.

# Produzione vetro float

**3) Formatura:** nel caso del vetro float, il fuso viene colato a  $1100^{\circ}\text{C}$  su un bagno di stagno fuso. Il vetro galleggia sulla superficie liquida e viene tirato fino ad ottenere una lastra piana a facce parallele.

**4) Raffreddamento:** il vetro viene trattato a  $600^{\circ}\text{C}$  in un tunnel di raffreddamento a rulli lungo 100m.



# *Processi di rinforzo*

Dal punto di vista meccanico il vetro presenta numerosi limiti dovuti alla limitata tenacità a frattura e nella suscettività alla fatica.

**Per questo sono stati proposti numerosi metodi di rinforzo.**

## Vetri compositi

- Vetri laminati - stratificati
  - Vetro /vetro
  - Vetro /PC (policarbonato) e/o /PVB (polivinilbutirrale) o /PVA (polivinilacetato)
- Vetri armati - retinati

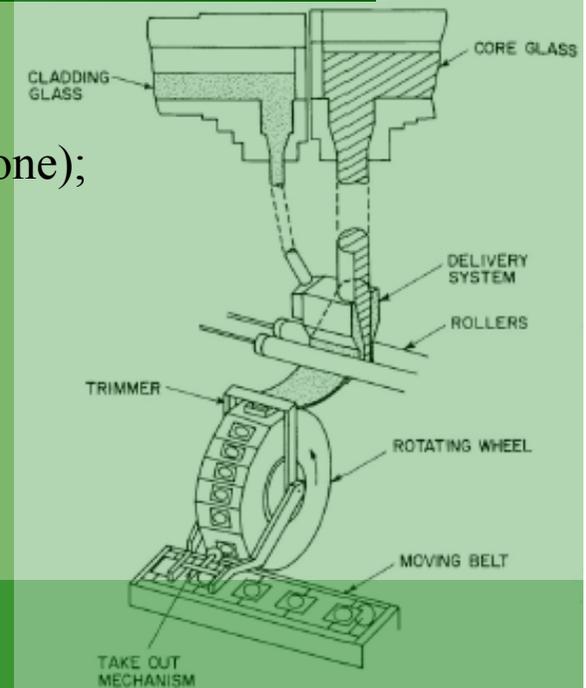
Una lastra di vetro può essere accoppiata con altre lastre in vetro o di altri materiali per produrre strutture composite

# Vetri laminati



I vetri laminati sono prodotti accoppiando vetri:

- 1) **Con simile composizione** (stesso intervallo di lavorazione);
- 2) **Con simile viscosità**;
- 3) **Con differente coefficiente di espansione termica.**

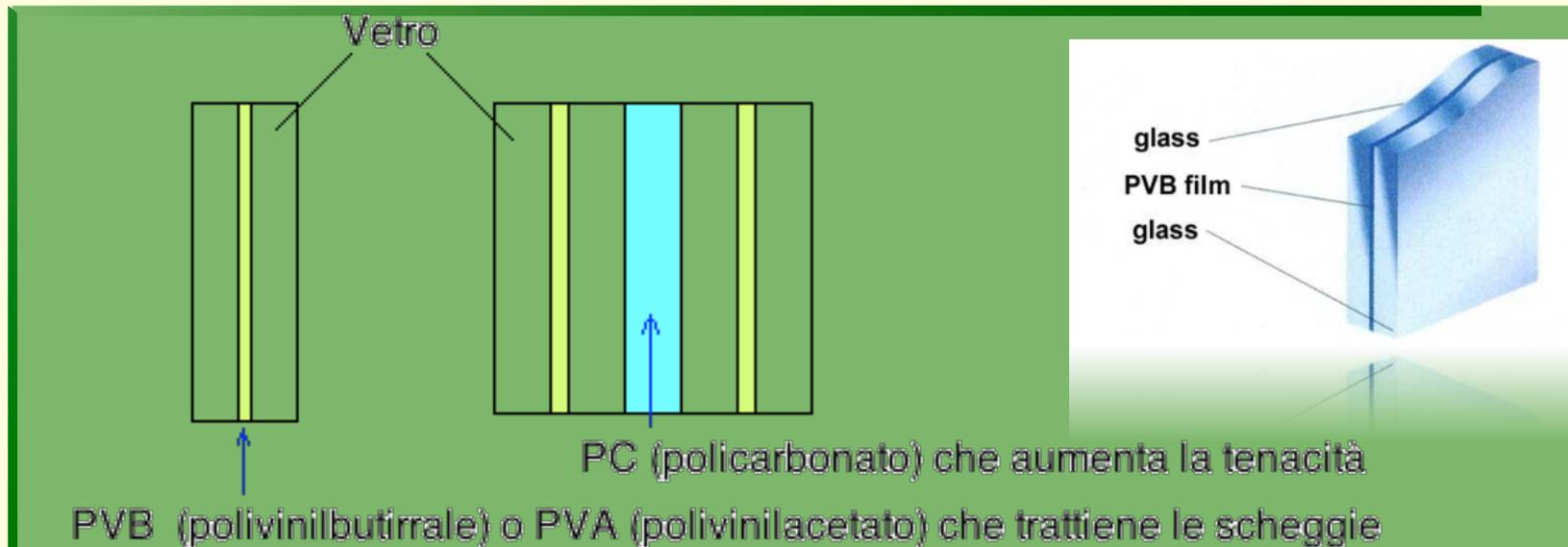


Se il coefficiente di espansione termica del vetro posto all'esterno è inferiore rispetto a quello del materiale presente all'interno, il raffreddamento che segue la formatura causa la nascita di sforzi di compressione nello strato esterno che rinforzano il componente. In pratica, il materiale viene "pre-compresso" sulla superficie

# Vetri stratificati

## Applicazioni:

- autoveicoli
- vetri blindati antisfondamento

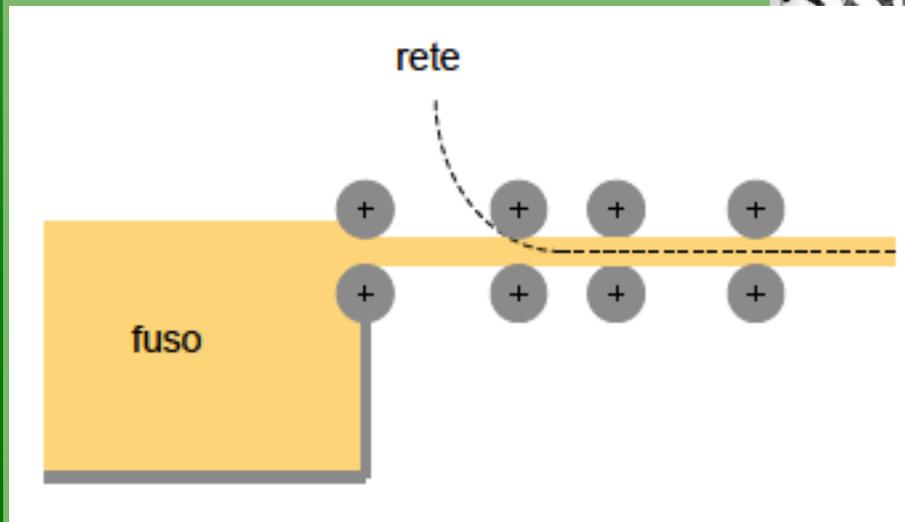
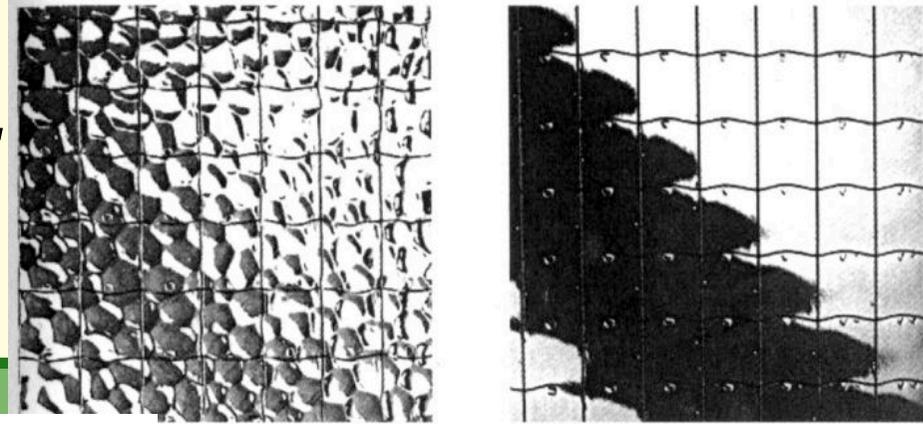


I vetri stratificati sono prodotti accoppiando lastre di vetro con fogli o lastre di materiale plastico. Si usano in genere fogli di PVB e lastre di PC.

Il policarbonato (PC) assorbe energia meccanica aumentando la tenacità globale del manufatto.

Il polivinilbutirrale (PVB) trattiene le schegge al momento della rottura. Il PVB è un polimero gommoso, trasparente e con indice di rifrazione simile a quello del vetro sodico-calcico e pertanto non provoca distorsione dell'immagine.

# Vetri armati - retinati



*rete metallica che trattiene le schegge*

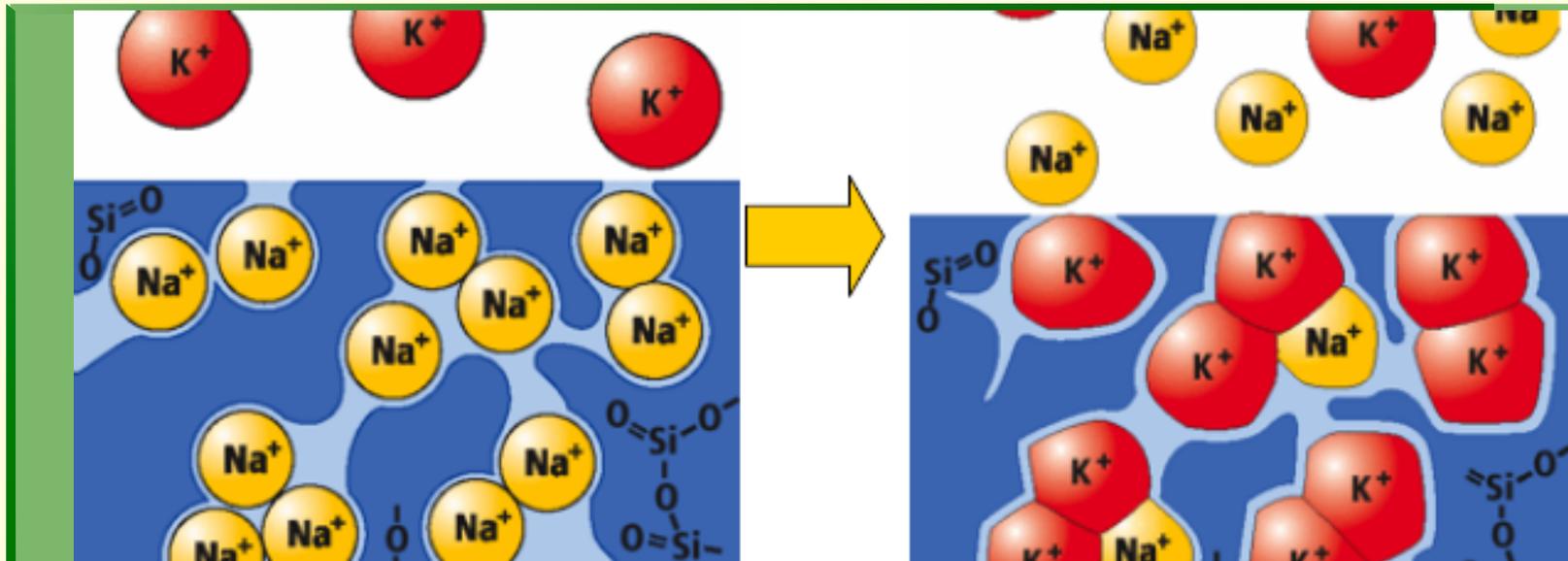
I vetri armati o retinati sono prodotti introducendo una rete metallica (acciaio inox) nella lastra di vetro durante la produzione.

# Tempra termica

- Il vetro temprato è prodotto riscaldando il vetro ricotto fino a circa 620°C. Le superfici a questo punto vengono raffreddate rapidamente creando uno stato di compressione sulla superficie della lastra e uno di trazione al suo interno.

In questo modo, se si applica uno sforzo di trazione, esso deve superare la precompressione e la resistenza a trazione prima che la lastra si rompa. L'effetto è un aumento fino a cinque volte della resistenza a flessione del vetro, mentre la maggior parte delle altre caratteristiche rimangono immutate rispetto a quelle del ricotto.

# Tempra chimica



Il manufatto viene immerso in un bagno molto concentrato di nitrato di potassio alla temperatura di 50°C. Lo ione Na<sup>+</sup> viene sostituito dallo ione K<sup>+</sup> più ingombrante così da **introdurre uno stress compressivo** di 450 MPa sullo strato superficiale (10 μm). Si preferisce alla tempra termica per spessori sottili.

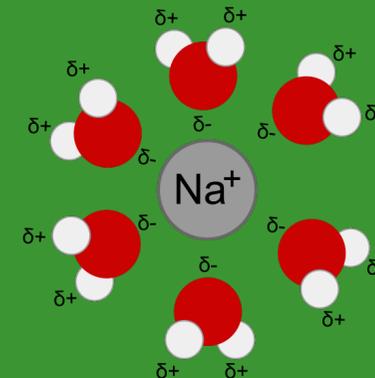
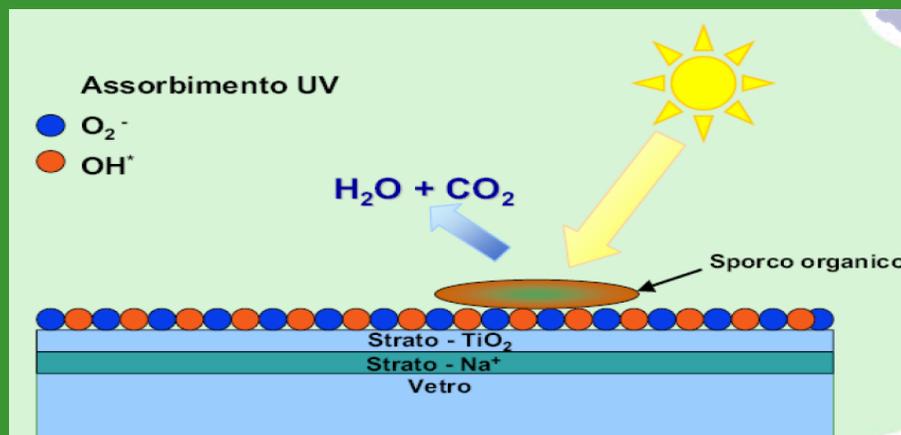
# Vetro acidato

- Il vetro acidato è un vetro con una superficie granulosa, ottenuto per mezzo di un trattamento chimico basato sull'impiego di acido fluoridrico



# Vetro autopulente

- Si ottiene applicando sulla superficie uno strato di 50 nm di biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ) tramite coatizzazione e di  $\text{Na}^+$ . L'effetto si ha attraverso due meccanismi:
  - effetto *fotocatalitico*: la radiazione solare (in particolare la lunghezza d'onda degli UV) catalizza la decomposizione del materiale organico che si trova sulla superficie del vetro.
  - effetto *idrofilo*: l'acqua viene attratta dallo strato di  $\text{Na}^+$  formando un sottile strato che fa scivolare lo sporco.



**Vetro comune**

**Vetro autopulente**



**5 secondi dopo il temporale...**

Vetro Comune

Vetro Autopulente



# I vetri di borosilicati (Pyrex)

Sono caratterizzati da alta temperatura di rammollimento, buona resistenza agli sbalzi termici, buona lavorabilità.

Viene prodotto mediante sostituzione degli ossidi alcalini da parte dell'ossido di boro nel reticolo vetroso della silice, ottenendosi così un vetro con un'espansione minore.

Nel vetro Pyrex si parte da  $\text{Na}_2\text{O}$  4%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  16%,  $\text{SiO}_2$  80%.



# Il vetro al piombo



# Vetro al piombo

## Il vetro al piombo

Il vetro al piombo è un particolare tipo di vetro siliceo noto anche come *cristallo* o vetro *Flint*.

Si ottiene aggiungendo ossido di piombo sotto forma di litargirio giallo ( $PbO$ ) o minio rosso ( $Pb_3O_4$ ) solitamente a vetri silicei contenuti già altri ossidi.



Il contenuto di ossido di piombo in peso va tipicamente dal 18 al 40% ed in rari casi arriva fino al 70%.

Vetro	Composizione %								
	$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$CaO$	$MgO$	$BaO$	$PbO$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$
Vetro di quarzo	99.5								
Vetro al 96% di $SiO_2$	96.3	<0.2	<0.2					2.9	0.4
Vetro sodico calcico da lastre	71-73	12-14		10-12	1-4				0.5-1.5
Vetro al Piombo	63	7.6	6	0.3	0.2		21	0.2	0.6
Vetro ad alto tenore di piombo	35		7.2				58		
Vetro borosilicato (Pyrex)	80.5	3.8	0.4					12.9	2.2
Vetro Alluminio-silicato	57	1.0		5.5	12			4	20.5

# Proprietà

## Il vetro al piombo

vetro	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	altri	proprietà
1 silicico	99.5+							Difficile da lavorare, ottime resistenza shock termici
2 96% silice	96.3	<0.2	<0.2		2.9	0.4		
3 sodico-calcico	71-73	12-14		10-12		0.5-1.5	MgO, 1-4	Facile da lavorare
4 silicato di piombo	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO, 21 MgO, 0.2	Facile da fondere e fabbricare ←
5 alto piombo	35		7.2				PbO, 58	
6 borosilicato	80.5	3.8	0.4		12.9	2.2		Bassa espansione e buona resistenza shock termici
7 bassa perdita elettrica	70		0.5		28	1.1	PbO, 1.2	
8 alluminoborosilicato	74.7	6.4	0.5	0.9	9.6	5.6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.2	Durabilità chimica
9 bassi alcali (vetro E)	54.5	0.5		22	8.5	14.5		Compositi a fibre di vetro
10 alluminosilicato	57	1		5.5	4	20.5	MgO, 12	
11 vetro-ceramica	40-70					10-35	MgO, 10-30 TiO <sub>2</sub> , 7-15	

I vetri al piombo sono quindi caratterizzati da:

- Bassa temperatura di rammollimento (facilità di fabbricazione);
- Brillantezza (elevato indice di rifrazione per la luce);
- Lavorabilità alle mole (effetto swarowski, intaglio e incisione)

## Il vetro al piombo

Tipo di vetro	Densità gr/cm <sup>3</sup>	Coefficiente di dilatazione termica (°C·10 <sup>-6</sup> )(0-300°C)	Conducibilità termica cal/(cm)(°C)(sec)·10 <sup>4</sup>	Indice di rifrazione (Linea D del sodio)	Modulo di Young Kg/mm <sup>2</sup>	Microdurezza Vickers (carico 100 g) Kg/mm <sup>2</sup>	Resistenza media a trazione Kg/mm <sup>2</sup>	Log <sub>10</sub> resistività elettrica di volume (ohm·cm <sup>3</sup> )		Costante dielettrica
								25°C	250°C	
Vetro di quarzo	2.2	5.5	31.5	1.4	7200	700-750	10-12	-	11.8	3.8
Vetro al 96% di SiO <sub>2</sub>	2.16	8.0	30	1.4	6900	650	10-12	17	9.7	3.8
Vetro sodico-calcico da lastre	2.47	87.0	24	1.51	6900	540-580	8-10	12	6.5-7	7.0-7.6
Vetro al piombo	2.86	93.0	17	-	6100	420-470	-	-	8.9	6.7
Vetro ad alto tenore di piombo	4.26	91.0	13	1.97	5200	290-340	-	-	11.8	9.5
Vetro borosilicato (Pyrex)	2.23	33.0	26	1.47	6200	550-600	8-10	15	8.1	4.6
Vetro allumino-silicato	2.53	42.0	28	1.53	8750	580-630	10-12	-	11.4	7.2

L'elevato peso atomico del piombo (207,2) fa aumentare la densità del materiale.

L'alta resistenza elettrica è dovuta alla presenza degli ioni Pb<sup>2+</sup> che per le maggiori dimensioni del raggio ionico inibiscono i movimenti degli altri ioni.

## Il vetro al piombo

*Curiosità: il tipico suono del cristallo è dovuto proprio al piombo. La sua presenza rende gli ioni potassio più intimamente legati alla matrice di silicio e ciò causa oscillazioni che producono il particolare suono*



Usi	PbO (% in peso)
"Cristallo" di vetro al piombo	18-38
Smalti vetrati	16-35
Vetri ottici ad alto indice di rifrazione	4-65
Schermature contro le radiazioni	2-28
Alta resistenza elettrica	20-22
Saldature di vetro e sigillanti	56-77

