

DURABILITA'

I vetri sono, in generale, materiali con ottima durabilità ovvero stabilità chimica. Essi sono una miscela di ossidi, termodinamicamente più stabili dei metalli e quindi non soggetti a corrosione elettrochimica e possiedono una struttura amorfa omogenea, senza bordi di grano o eterogeneità strutturali e composizionali. La resistenza chimica, però, può variare fortemente variando la composizione del vetro si passa così dai vetri solubili in acqua, a vetri per uso farmacologico a quelli usati per immobilizzare scarti industriali o radioattivi.

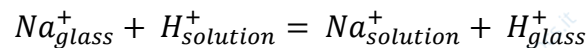
La Durabilità dipende inoltre da:

Caratteristiche dei prodotti di reazione, se essi sono solubili l'attacco sarà severo, se essi formano un layer protettivo l'attacco sarà inibito.

Presenza di impurezze che possono aumentare la velocità d'attacco

Esistono 4 differenti tipi di attacco chimico: Acido, Basico, Neutro (Acquoso), Atmosferico. Esiste inoltre l'attacco da parte di microorganismi e sostanze organiche, le quali possono portare ad una dissoluzione del vetro per formazione di complessi solubili (solitamente contenenti gruppi OH).

Attacco Acido (vetri silicatici), fenomeno di Lisciviazione: scambio ionico fra il vetro e la soluzione acida che non coinvolge gli ossidi formatori del reticolo ma solo quelli modificatori. Questo è un processo termicamente attivato coinvolgente la diffusione, descritta dalle due leggi di Fick.



Né il tipo di acido (a meno che non sia abbia HF) né la sua concentrazione (a parte per pH minori di uno dove si ha la dissoluzione del vetro e la formazione di acido silicico) hanno effetto sull'attacco.

L'HF reagisce con gli ossidi formatori producendo composti volatili o solubili, andando a rendere opaca superficie (frosted).

Il vetro lisciviato mostra la formazione di uno strato superficiale ricco in silice idratato, con la presenza di gruppi OH e molecole di H₂O definito come gel di silice.

→ Effetto del Tempo: Il processo è auto-limitante in quanto la sua velocità decresce nel tempo poichè all'interfaccia vetro soluzione la concentrazione di cationi modificatori cala.

$$Q = k \cdot t^{0.5}$$

→ Effetto della temperatura: Essendo un processo basato sulla diffusione la velocità della lisciviazione aumenta all'aumentare di T.

→ Effetto della composizione: Un vetro senza modificatori non è soggetto all'attacco acido e all'aumentare del contenuto di questi l'entità dell'attacco aumenta. Un vetro con Na₂O%mol > 35 % può essere completamente solubilizzato dato l'alto numero di NBO)

Più è alta la forza ionica del catione e quindi il legame con il network meno intenso è l'attacco. Questo effetto prevale sulla mobilità ionica. Il litio, anche se possiede il coeff. di diffusione più alto date le sue dimensioni è anche più legato al reticolo e quindi risulta il modificatore più stabile.

La scala di stabilità dei cationi modificatori è: Li, Na, K.

Bisogna anche considerare l'effetto del mix di alcali. La simultanea presenza di cationi di differente dimensione riduce la mobilità di entrambi, e quindi la severità dell'attacco, in quanto il reticolo vetroso si adatta alla taglia del modificatore. Questa riduzione è tanto più marcata quanto diverse sono le dimensioni dei cationi e quanto più prossimo a 1 è il rapporto fra le quantità di cationi differenti.

L'introduzione di Al_2O_3 e B_2O_3 riducono la lisciviazione "catturando" gli ioni alcalini mentre ZnO , PbO ne ostacolano l'uscita per via sterica. L'uso di ossidi alcalino terrosi ha lo stesso effetto essendo i cationi di questi ultimi più legati.

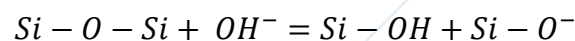
→ Effetto della separazione di fase: la separazione di fase può avere un effetto sia positivo sia negativo. Nei vetri borosilicati l'uso di B_2O non solo riduce la quantità di cationi alcalini lisciviabili ma produce una separazione di fase colloidale nella quale la matrice è estremamente resistente aumentando notevolmente la resistenza all'attacco acido.

→ Effetto di stress residui: stress di compressione (strato superficiale con densità maggiore) aumentano la durabilità mentre stress di trazione (strato superficiale con densità minore) la riducono.

→ Effetto della cristallizzazione: la formazione di cristalli può modificare la resistenza in quanto si possono sviluppare porosità e cricche.

Un quantitativo eccessivo di ossidi modificatori può portare a degradazione del vetro anche con piccole quantità di umidità, un esempio di questo fatto è il "Sick glass".

Attacco alcalino (vetri silicatici), fenomeno di Dissoluzione: reazione degli anioni OH^- con i legami Si-O-Si del vetro. La reazione coinvolge gli ossidi formatori del reticolo. Questo è un processo coinvolgente una reazione chimica, termicamente attivato.



Il tipo di base influenza l'attacco in quanto il suo catione può reagire con l'anione dell'acido silicico per formare uno strato protettivo (da notare che tale catione può provenire anche dal vetro stesso).

La concentrazione della base influenza l'attacco poiché al suo aumentare aumenta l'attività dei reagenti e quindi la velocità della reazione.

→ Effetto del Tempo: il fenomeno aumenta linearmente con il tempo

$$Q = k \cdot t$$

→ Effetto della temperatura: Essendo un processo basato su una reazione chimica la velocità di depolimerizzazione aumenta all'aumentare di T.

→ Effetto della composizione: Qualsiasi ossido che rinforza il reticolo (ad es. Al_2O_3 o B_2O_2) diminuisce l'intensità dell'attacco basico. E' possibile inoltre produrre vetri resistenti alle basi aggiungendo ZrO_2 data la formazione di prodotti insolubili.

Attacco Neutro (Acquoso) (vetri silicatici): Attacco combinato severo, prima avviene un attacco acido con scambio ionico e aumento del pH della soluzione, successivamente si forma $NaOH$ e si ha un attacco basico, con la dissoluzione del reticolo vetroso.

→ Effetto del Tempo: Se l'attacco è breve avviene solo lisciviazione. La severità aumenta se si ha un attacco prolungato o ristagno della soluzione.

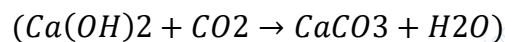
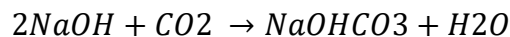
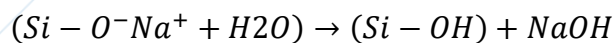
$$Q = k \cdot t^a \text{ (con } a \text{ dipendente dalla composizione della soluzione)}$$

→ Effetto della temperatura: l'intensità aumenta all'aumentare della T

→ Effetto della composizione: l'attacco neutro è ridotto sia dalla presenza di modificatori più stabili ad es. CaO , MgO , PbO , dato che sono più legati al reticolo o apportano un elevato ingombro sterico, sia dalla presenza di ossidi formatori stabilizzanti come Al_2O_3 e B_2O_2

La massima stabilità è data dalla legge empirica: $\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + CaO + MgO} = 1$

Attacco Atmosferico (vetri silicatici), attacco chimico la cui severità dipende da vari fattori come la temperatura, l'umidità relativa e condizioni esterne (pulizia). Può portare ad una diminuzione della trasparenza del vetro e/o alla formazione di uno strato superficiale formato da carbonati o solfati.



Non si ha dissoluzione del reticolo in quanto si ha rimozione dei prodotti di reazione.

Possono insorgere stress causati dalla differenza di CTE fra il vetro e le incrostazioni.

Se il vetro accumula sporco, come nel caso delle finestre, l'umidità in esso presente può diventare basica e portare ad un attacco alcalino del vetro.

Un ulteriore problema può sorgere per i vetri piani immagazzinati senza una separazione fra di essi, l'umidità può infiltrarsi e una variazione di T porta alla sua evaporazione e alla formazione di precipitati che legano fra loro i pannelli. Una soluzione può essere l'uso di fogli acidi per separare i pannelli.

Vi sono notevoli differenze nel valutare la durabilità del vetro come materiale o come prodotto. Il processo di produzione e le operazioni secondarie possono alterare fortemente la composizione della superficie del vetro e quindi i risultati dei test. Anche il rapporto Superficie/Volume influenza l'esito delle prove. Per bassi volumi di soluzione i prodotti possono raggiungere i limiti di solubilità con conseguente rallentamento dell'attacco, inoltre il pH della soluzione può variare

significativamente e quindi modificare il tipo di attacco. L'attacco più usato per i test è quello neutro data sia la sua severità sia la facilità di preparazione.

I test sul vetro come "Materiale" sono condotti su polvere di vetro appena macinata e setacciata per assicurarsi la costanza della superficie e la sua purezza. I risultati sono espressi come perdita di massa dopo un determinato tempo di contatto con la soluzione. In questo modo si dividono i vetri in classi idrolitiche secondo DIN.

I test sul vetro come "Prodotto" sono svolti su pezzi commerciali e solitamente sono Test Accelerati, svolti quindi ad alte T, in modo da visualizzare il comportamento del prodotto durante la sua vita utile.

Per calcolare il rilascio di determinate sostanze (R_xO_y) di sfrutta il fatto che la composizione della soluzione estratta è solitamente più ricca di sodio, traducibile nella formula empirica:

$$\left(\frac{R_xO_y}{Na_2}\right)_{estrazione} < \left(\frac{R_xO_y}{Na_2}\right)_{vetro}$$

estremamente utile in caso di vetri per l'uso alimentare e farmaceutico.

Di applicazioni del vetro per la sua resistenza chimica ve ne sono molteplici, le principali sono:

L'utilizzo di contenitori di vetro in campo alimentare, in cui le problematiche principali sono l'aggressività delle sostanze e il bassissimo livello di rilasci consentito.

L'utilizzo di contenitori di vetro in campo farmaceutico, con problematiche simili a quelle alimentari ma più critiche

La vetrificazione dei rifiuti industriali tossici con le sue attuali problematiche riguardanti al riciclo di tali materiali.

La vetrificazione dei rifiuti nucleari, metodo in uso dal 1960 e attualmente riconosciuto come il trattamento più sicuro per l'immobilizzazione di tali rifiuti.