

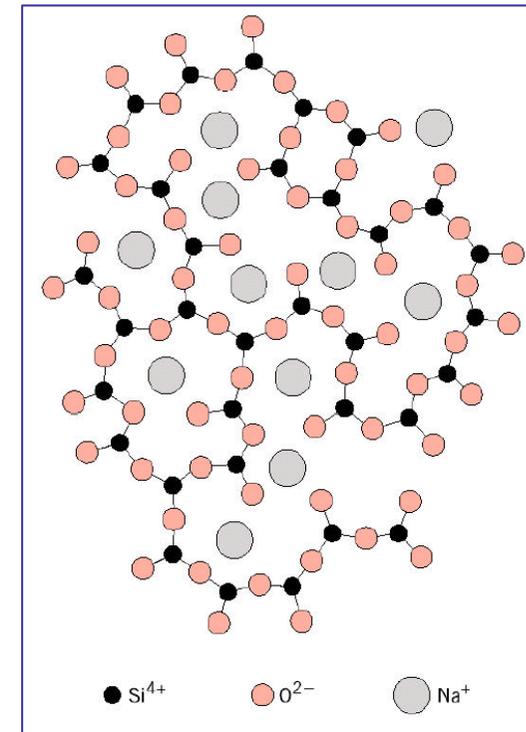
BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

Tema 16.- Vidrios. Composición y Propiedades

William D. Callister, Jr "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Tomo **. Ed. Reverté
James F. Shackelford "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998)

Sílice amorfa o vítrea: vidrios

- **Silicatos no cristalinos** que contienen principalmente otros óxidos como CaO, Na₂O, K₂O y Al₂O₃.
- vidrio típico:
 - 70% SiO₂
 - resto: Na₂O y CaO.
- propiedades principales:
 - transparencia óptico
 - facilidad de fabricación: baja temp. de fusión



Composición de algunos vidrios de silicatos

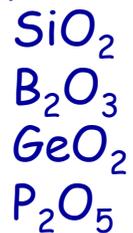
Vidrio	Si ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	ZnO	PbO	otros
Sílice amorfa	100									-
Borosilicato	76	13	4	5	1					1
Centanas	72		1	14	8	4				1
Contenedores	73		2	14	10					1
Fibra de vidrio E	54	8	15		22					1
Recubrimiento vítreo (Bristol glaze)	60		16		7		11	6		-
Esmalte de cobre (Copper enamel)	34	3	4				17		42	-

Factores de influencia en la formación de vidrios

1. Electronegatividad y tipo de enlace
2. Viscosidad
3. Efectos estructurales

1.- Electronegatividad-tipo enlace

Los principales óxidos FORMADORES son:



- Si enfr. rápido: As_2O_3 , Sb_2O_3
- Óxidos formadores de vidrios "condicionales": Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , SeO_2 , TeO_2

13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA
5 B Boron 10.811 $1s^2 2s^2 2p^1$	6 C Carbon 12.0107 $1s^2 2s^2 2p^2$	7 N Nitrogen 14.0067 $1s^2 2s^2 2p^3$	8 O Oxygen 15.9994 $1s^2 2s^2 2p^4$
12 IIB	13 Al Aluminum 26.98153 $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	14 Si Silicon 28.0855 $[\text{Ne}]3s^2 3p^2$	15 P Phosphorus 30.973761 $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$
30 Zn	31 Ga Gallium 69.723 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$	32 Ge Germanium 72.64 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$	33 As Arsenic 74.92160 $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$
48 Cd	49 In Indium 114.818 $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$	50 Sn Tin 118.710 $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$	51 Sb Antimony 121.760 $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$
80 Hg	81 Tl Thallium 204.3833 $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$	82 Pb Lead 207.2 $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$	83 Bi Bismuth 208.98038 $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10}$

Factores de influencia en la formación de vidrios

2.- Viscosidad

Óxidos formadores de vidrio: líquidos con $\uparrow\uparrow \eta$ a $T > T_{\text{fusión}}$

Ej: Sílice fundida a 1715°C : $\eta=10^7$ poise
 H_2O a 0°C y LiCl : a 613°C : $\eta \approx 2 \times 10^{-2}$ poise

3.- Efectos estructurales

Un óxido A_mO_n formará un vidrio cuando se cumpla:

- Un atm de O tiene que estar unido, como máximo, a otros dos átomos A.
- El número de coordinación del catión (A) debe ser pequeño
(NC (A)= 3 ó 4)
- El poliedro de coordinación, formado por los átomos de O alrededor de A, sólo comparten vértices (no: ni aristas ni caras)

Sílice cristalina: NC(O): $\uparrow\uparrow$, y "poliedros" comparten aristas o caras

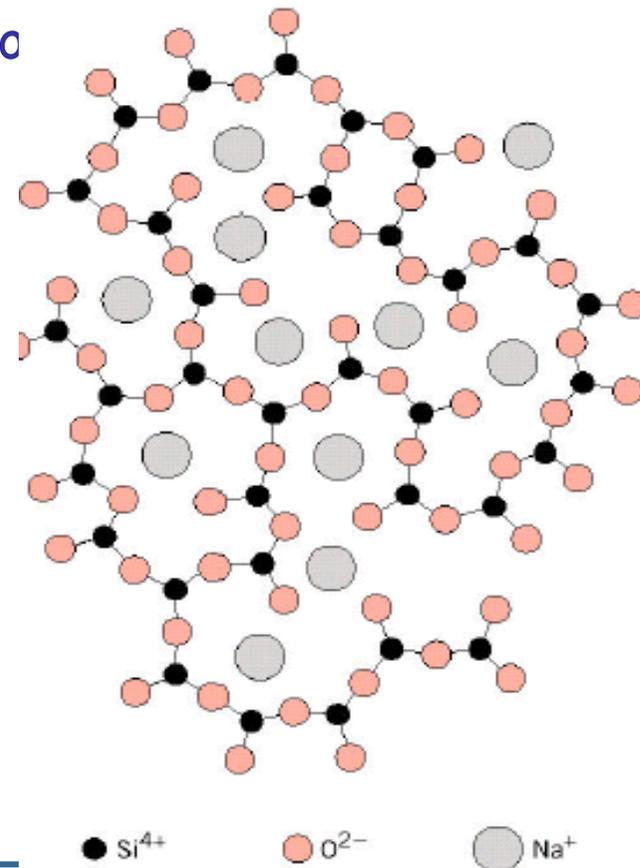
Óxidos modificadores de la red

- Óxidos que rompen la red del vidrio
 - Alcalinos (Na_2O , K_2O) y alcalino térreos (CaO , MgO)
- Se acomodan en los intersticios
- Bajan la viscosidad: facilitan en moldeo

Vidrio modificado:

Efecto del Na_2O en la red vítrea de sílice. El sodio es un modificador que:

- interrumpe la red vítrea y reduce la capacidad de formar vidrio
- Rompen la red y disminuyen el punto de fusión

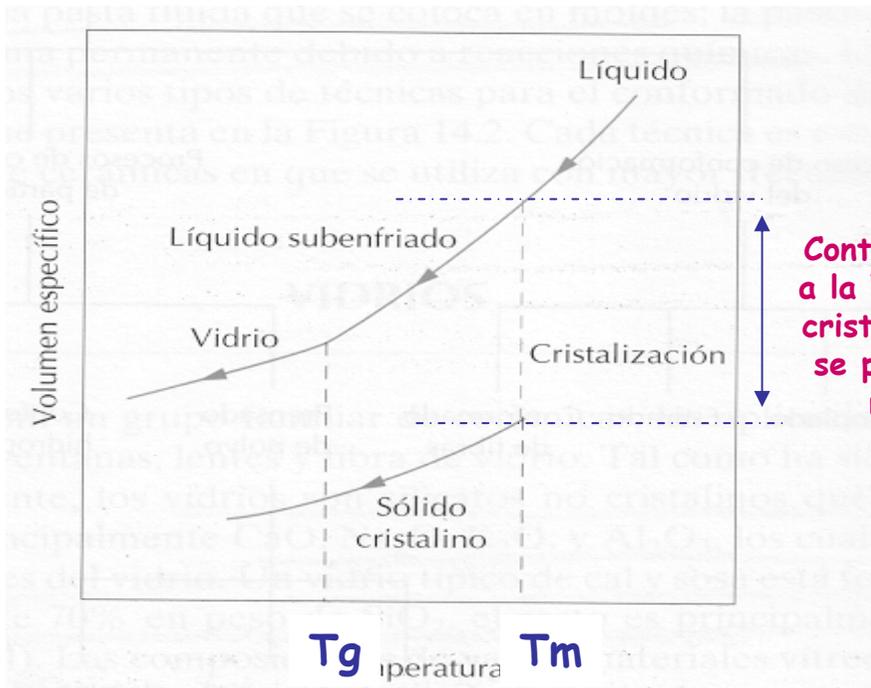


Materiales Cerámicos NO cristalinos: Vidrios

Tema 16.-El Vidrio: Clasificación.
Propiedades.

Vidrios	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Otros	Observaciones
Sílice (fundida)	99.5+							Difícil de fundir y de fabricar, pero útil hasta T de 1000°C. Muy ↓expansión y ↑ resist. al choque T
Sílice 96%	96,3	<0.2	<0.2		2.9	0.4		Fabricado a partir de vidrios relativamente suaves de borosilicato; se calienta para separar las fases de SiO ₂ -B ₂ O ₃ lixiviación ácida de la fase B ₂ O ₃ se calienta para consolidar los poros
Sodo-cálcicos: láminas vidrio 90% producción	71-73	12-14		10-12		0.5-1.5	MgO 1-4	Fácil fabricación. Múltiples usos, para ventanas, contenedores y bombillas eléctricas
Silicatos de Pb: electricos	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO 21 Mg 0.2	Fácil. Fundir y con buenas prop. eléctricas. El ↑% Pb absorbe los RX, el alto índice de refracción es útil en lentes aromáticas. Vidrio para cristal decorativo
Alto contenido Pb	35		7.2				PbO 58	
Borosilicato baja expansión PIREX	80.5	3.8	0.4		12.9	2.2		↓ expansión, ↑ Rest.choque T y estabilidad química. Utilizado Ind Química
Baja pérdida eléctrica	70		0.5		28	1.1	PbO 1.2	Bajas pérdidas dieléctricas
Aluminosilicato aparatos estándar	74.7	6.4	0.5	09	9.6	5.6	B ₂ O 2.2	Contenidos altos en alúmina y bajos en óxido bórico que mejora la durabilidad química
Bajo álcali (Vidrios E)	54.5	0.5		22	85.5	14.5		Usado ampliamente en fibras de MC resina-vidrio
Aluminosilicato	57	1.0		5.5	4	20.5	MgO 12	Resistencia a ↑ T, ↓ expansión
Cerámica vítrea	40-70						MgO 10-30 TiO ₂ 7-15	Cerámica cristalina fab por desvitrificación del vidrio. Fácil fabricación (~vidrio) y buenas prop. Diferentes vidrios y catalizadores

Diferencia: Solidificación de Materiales Cristalinos y Vítreos



Contracción debido a la "solidificación-cristalización", que se produce en los materiales cristalinos

T_m : Temp. fusión material cristalino
 T_g : Temp. transición vítrea (cambio pte.)

El enfriamiento desde el estado líquido de SiO_4^{4-} No produce la cristalización de un vidrio a T_m .

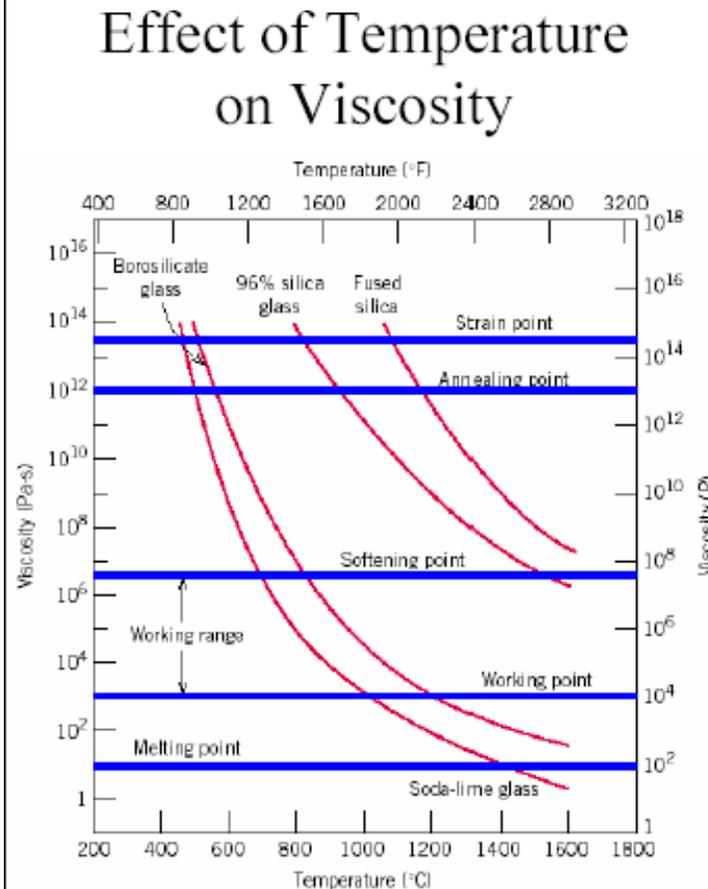
Los vidrios pueden existir como líquidos subenfriados a $T < T_m$

Durante el enfriamiento de un líquido subenfriado, ocurre un cambio en la pendiente a T_g .

A $T < T_g$, el material es considerado un vidrio

A $T > T_g$ el material es considerado un líquido subenfriado

1. **Punto Fusión:** $T^a \Rightarrow$ viscosidad 100P (el vidrio es líquido)
2. **Punto de Trabajo:** $T^a \Rightarrow$ viscosidad 10^4 P (vidrio fácilmente deformable)
3. **Punto de Ablandamiento:** $T^a \Rightarrow$ viscosidad 4×10^7 P (T_{max} manipulación del vidrio sin provocar alteraciones dimensionales)
4. **Punto de recocido:** $T^a \Rightarrow$ viscosidad 10^{13} P (difusión elimina posibles tensiones residuales)
5. **Punto de deformación:** $T^a \Rightarrow$ viscosidad 3×10^{14} P (a inferiores T , la fractura ocurre antes que la deformación elást.); la T_g estará por encima P_{to} deformación.



- The viscosity-temperature characteristics of glass are important when forming glass
- Viscosity decreases with temperature
- Engineering definitions of:
 - melting point, 10 Pa-s
 - At this point the glass is considered liquid
 - working point, 10^3 Pa-s
 - The glass is easily deformed
 - softening point, 4×10^6 Pa-s
 - max. temperature at which glass can be handled without significantly deforming it
 - annealing point, 10^{12} Pa-s
 - Atomic diffusion sufficient to remove residual stresses
 - strain point, 3×10^{14} Pa-s
 - The glass will fracture without plastic deformation

BLOQUE V.- MATERIALES CERÁMICOS

Vidrio: Conformado

Materias primas:
 SiO_2 , CaO , Na_2O

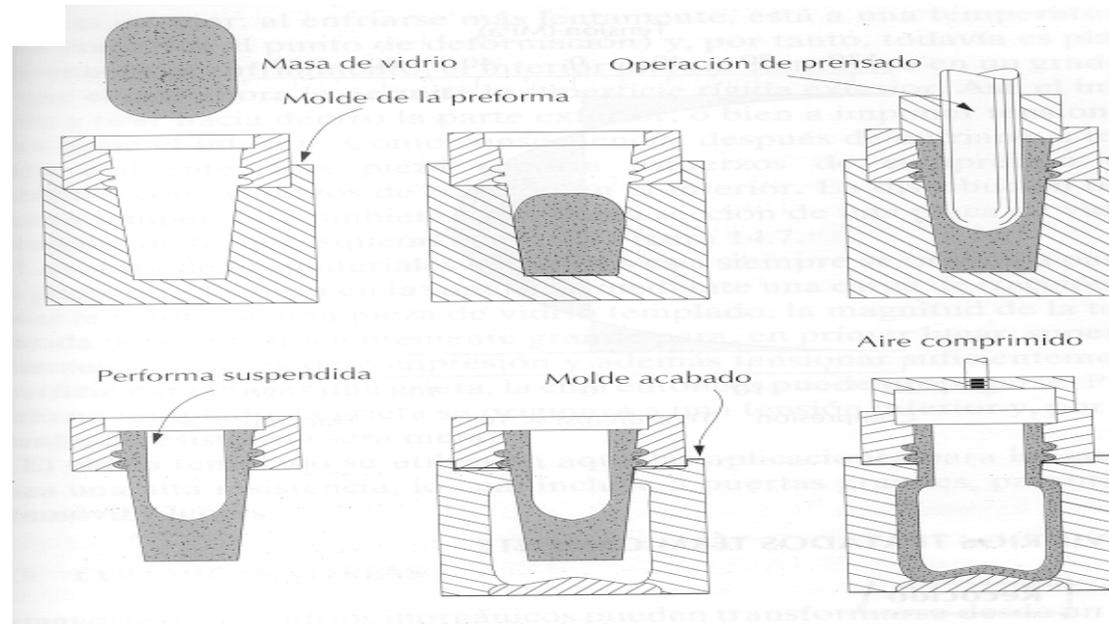


vidrio final:
homogéneo
ausencia poros: "viscosidad"

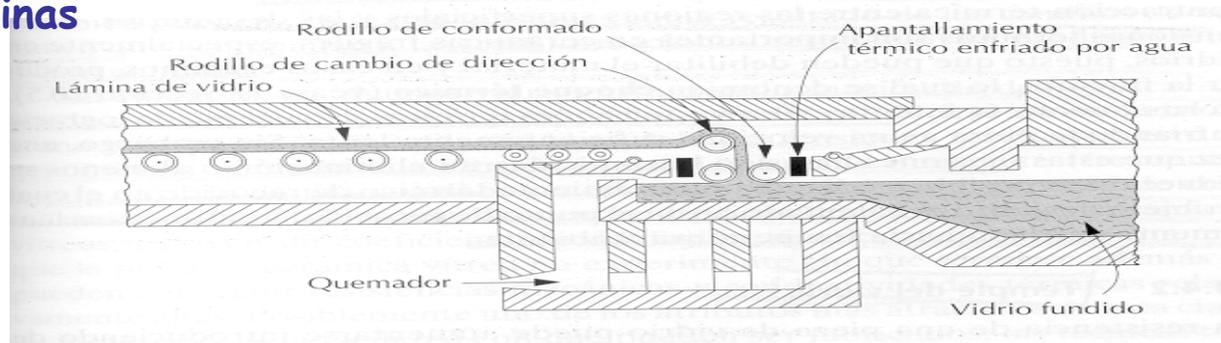
Métodos fabricación productos vidrio:

- prensado: aplicación de P a molde (forma adecuada). Piezas con paredes gruesas (placas, platos,...)
- soplado: botellas, bombillas, ...
- estirado: piezas largas: láminas, barras, tubos y fibras, ...
- formación de fibras: vidrio fundido pasan a través de pequeños orificios, ...

Soplado



Estirado continuo de láminas

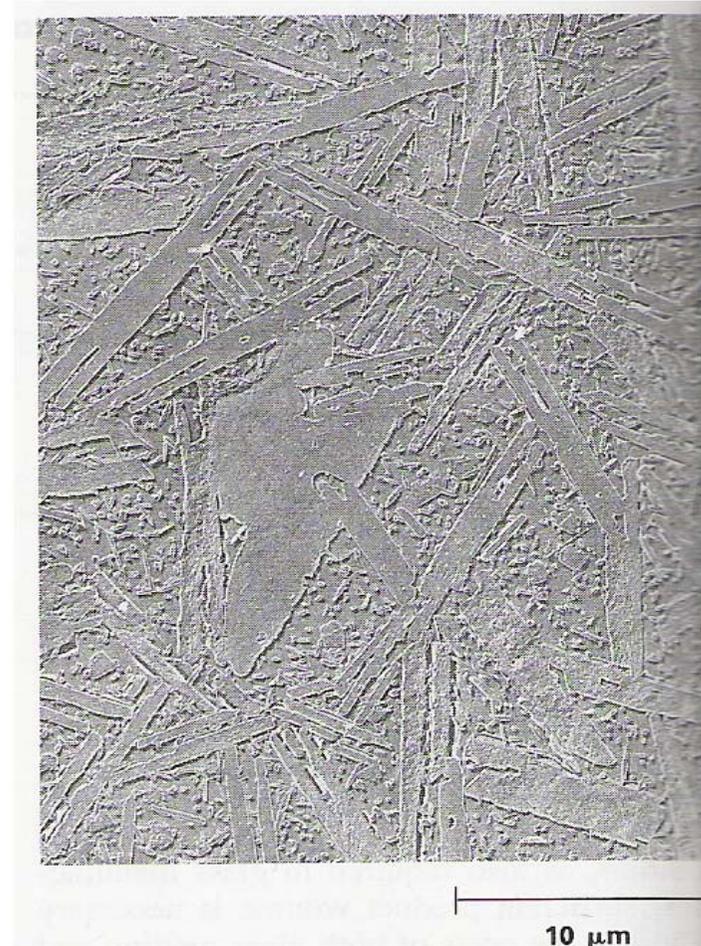


- ¿QUÉ SON?
- PROCESADO.
- PROPIEDADES.
- APLICACIONES.

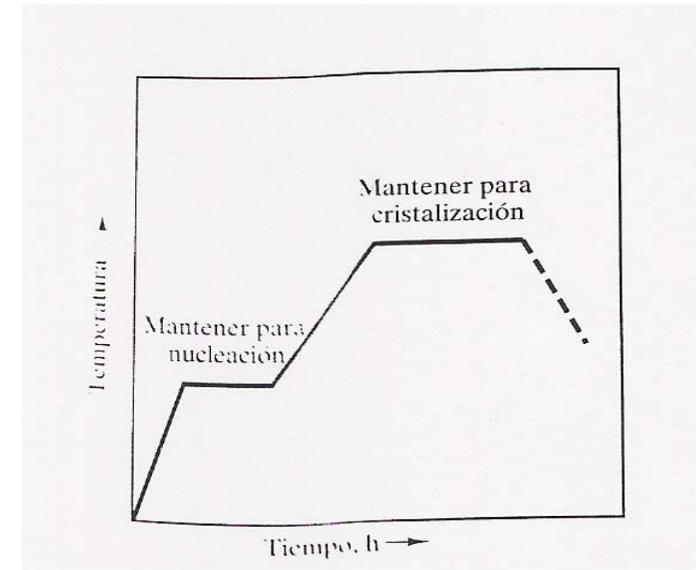


¿ QUÉ SON?

- Son materiales parcialmente cristalinos y parcialmente vítreos.
- Son vidrios a los que se le ha dado forma y después se les ha aplicado un tratamiento secundario a altas temperaturas para conseguir el efecto y propiedades óptimas.



- Por técnicas de conformado de vidrio:
 - moldeo a presión.
 - soplado.
 - laminado, etc.
- Tratamiento secundario (DESVITRIFICACIÓN)
 - Nucleación: bajas temperaturas \Rightarrow “Semillas (TiO₂) cerca del punto de recocido de la matriz vítrea huésped.
 - Crecimiento de núcleos: altas temperaturas.
 - **Para dar lugar a la formación de la estructura policristalina.**

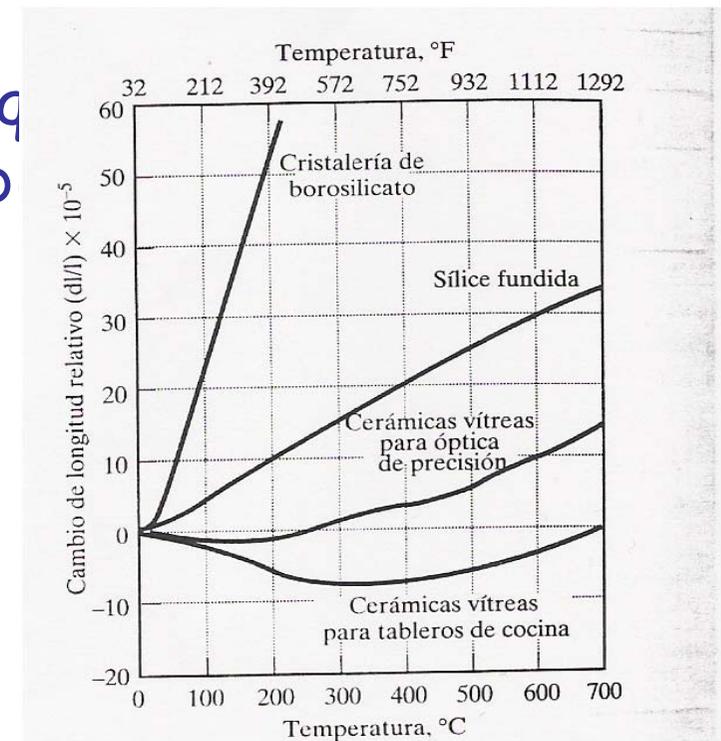


- **Obtenemos cerámicas:**
 - totalmente densificadas.
 - libres de porosidad \Rightarrow prop. mecánicas.
 - microestructura uniforme.
 - Viscosidad grande
 - Coeficiente de dilatación bajo \Rightarrow adecuado comp. térmico
- **Problemas:**
 - limitados a composiciones que puedan formar vidrios y cuya ceramización se pueda controlar.

- Otros tratamientos secundarios:
 - Recocido: calentamos el vidrio hasta el punto de recocido.
 - Templado: calentar el vidrio (620-640° C) y enfriar rápidamente.
 - Intercambio de iones (templado químico).

- Coeficiente de dilatación térmica bajo
- Excelente resistencia al choque térmico.
- Buenas conductividades térmicas.
- Elevada durabilidad química.
- Gran resistencia mecánica.
- Alta tenacidad y dureza.
- Mayor resistencia mecánica que el vidrio.

- Cocina.
- Telescopios.
- Intercambiadores de calor.
- En general, para productos que requieren estabilidad dimensional ante cambios de temperatura.



Aplicación de ejemplo.

- Radomo de pyroceram: Consiste en una cerámica vítrea rica en sílice y a base de cordierita, posee gran transparencia al radar, por lo que se usa en el fuselado aerodinámico que cubre la antena de radar de los proyectiles de alta velocidad.

