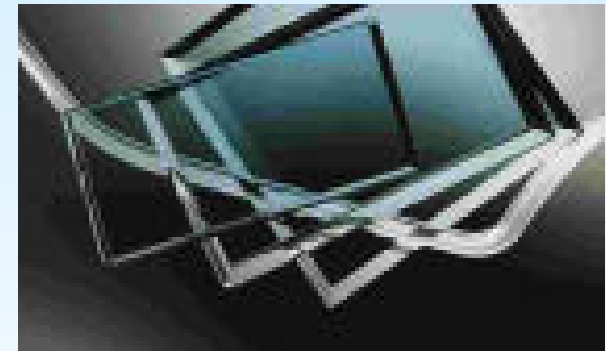


## BLOQUE II: CERAMICAS TRADICIONALES

Vidrio

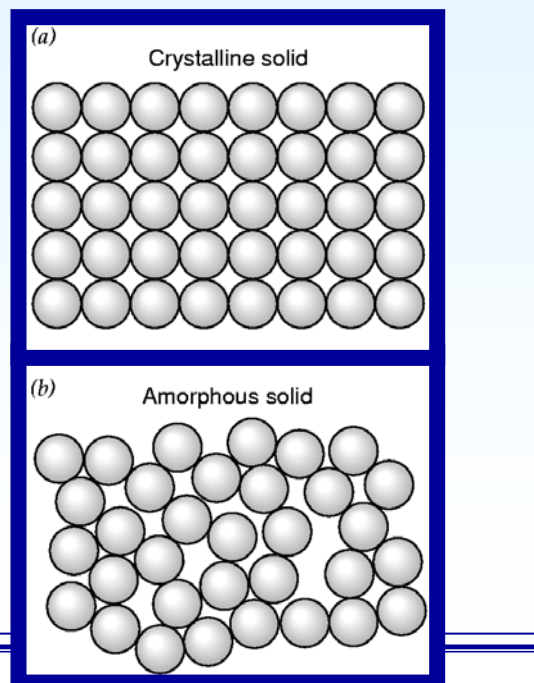


### Bibliografía

- "Solid State Chemistry and its applications" A. R. West
- Ciencia de Materiales: Selección y diseño. Mangonon

## Definición

- Producto inorgánico amorfo, constituido principalmente por sílice. Sus Propiedades: duro, frágil, transparente, elevada resistencia química y deformable sólo a alta temperatura
- Producto inorgánico que desde un estado fundido/líquido que se ha enfriado hasta un estado rígido/sólido ( $\uparrow\uparrow\uparrow$  viscosidad) sin experimentar proceso de cristalización

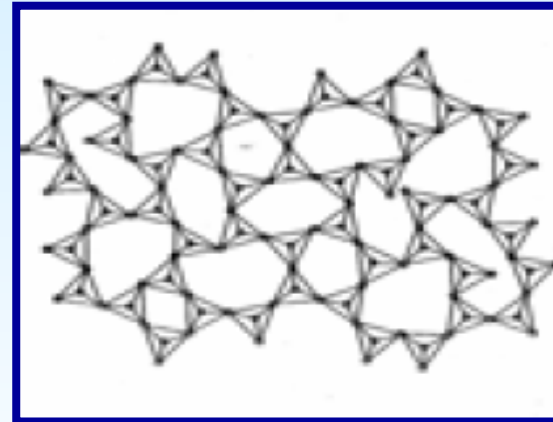


- Sólidos amorfos
- Estructura no cristalina
- No poseen "orden a largo alcance"
- Parecen "líquidos congelados"
- Estruct = f (tipo de vidrio)
  - Silicatos: red de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ )
  - Boratos: cadenas triangulares ( $\text{BO}_3$ )
  - Fosfatos: cadenas de tetraedros ( $\text{PO}_4$ )
- Adición de modificadores  $\Rightarrow$  modifican la estruct.
- Historia térmica  $\Rightarrow$  modifican la estruct

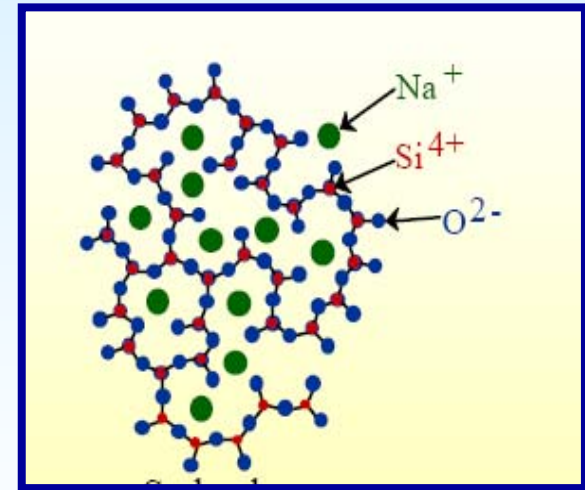
# Sólidos amorfos

## Sólidos amorfos

### Sólido cristalino



Aleatorio  
ordenamiento de  
vidrio  $\text{SiO}_2$



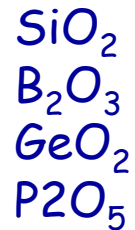
Vidrio sódico

## 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 son:



- Intermedia electronegatividad  $\Rightarrow$ 
  - Poco electropositivos:  $\Rightarrow$  no "enl. Iónico" (como NaCl, MgO)
  - Poco electronegativos:  $\Rightarrow$  no "enl. cov."

	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA
5 B	6 C	7 N	8 O	
12 Al	14 Si	15 P	16 S	
30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po

Estructuras poliméricas tridimensionales mezcla de enl. entre "iónico-covalente"

- Si enfr. rápido:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$
- Óxidos formadores de vidrios "condicionales":  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$   
(Sistema: CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

## 2.- Viscosidad

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

Ej: Sílice fundida a  $1715^{\circ}\text{C}$ :  $\eta = 10^7$  poise  
 $\text{H}_2\text{O}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  y  $\text{LiCl}$ : a  $613^{\circ}\text{C}$ :  $\eta \approx 2 \times 10^{-2}$  poise

Los fundidos pueden ser considerados como estructuras poliméricas amorfas con fuertes enlaces Si-O  $\Rightarrow \uparrow\uparrow\uparrow\eta$

Para la cristalización (enfr.) se deben romper y reformar nuevos enlaces, debe haber una nueva reorganización estructural  $\Rightarrow$  "proceso difícil" por  $\uparrow\uparrow\uparrow\eta$ .

Excepciones de líquidos fluidos que originan "sólidos vitreos":

- a) Disoluciones acuosas de  $\text{ZnCl}_2$
- b) Mezclas de  $\text{LiNO}_3$  y  $\text{Ca(NO}_3)_2$

### 3.- Efectos estructurales

#### Reglas de Zachariasen

Un óxido  $A_mO_n$  formará un vidrio cuando se cumpla:

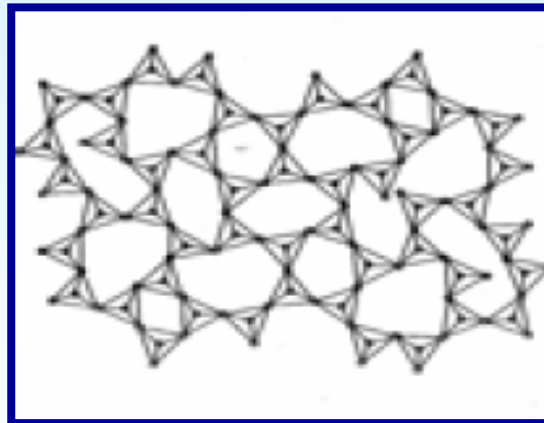
1. Un atm de O tiene que estar unido, como máximo, a otros dos átomos A.
2. El número de coordinación del catión (A) debe ser pequeño (NC (A)= 3 ó 4)
3. El poliedro de coordinación, formado por los átomos de O alrededor de A, sólo comparten vértices (no: ni aristas ni caras)
4. Los poliedros de O se unen hasta formar redes tridimensionales ( $\Rightarrow$  comparten por lo menos tres vértices)

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

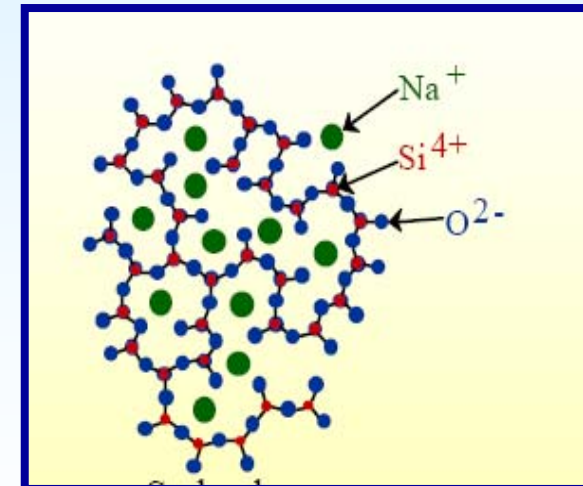
### 3.- Efectos estructurales

La regla 1 y 3 hacen posible construir redes tridimensionales sin orden a largo alcance.

Compartir sólo vértices origina estructuras flexibles con muchos posibles ángulos Si-O-Si



Aleatorio  
ordenamiento de  
vidrio  $\text{SiO}_2$



Vidrio sódico



### 3.- Efectos estructurales

#### Reglas de Sun

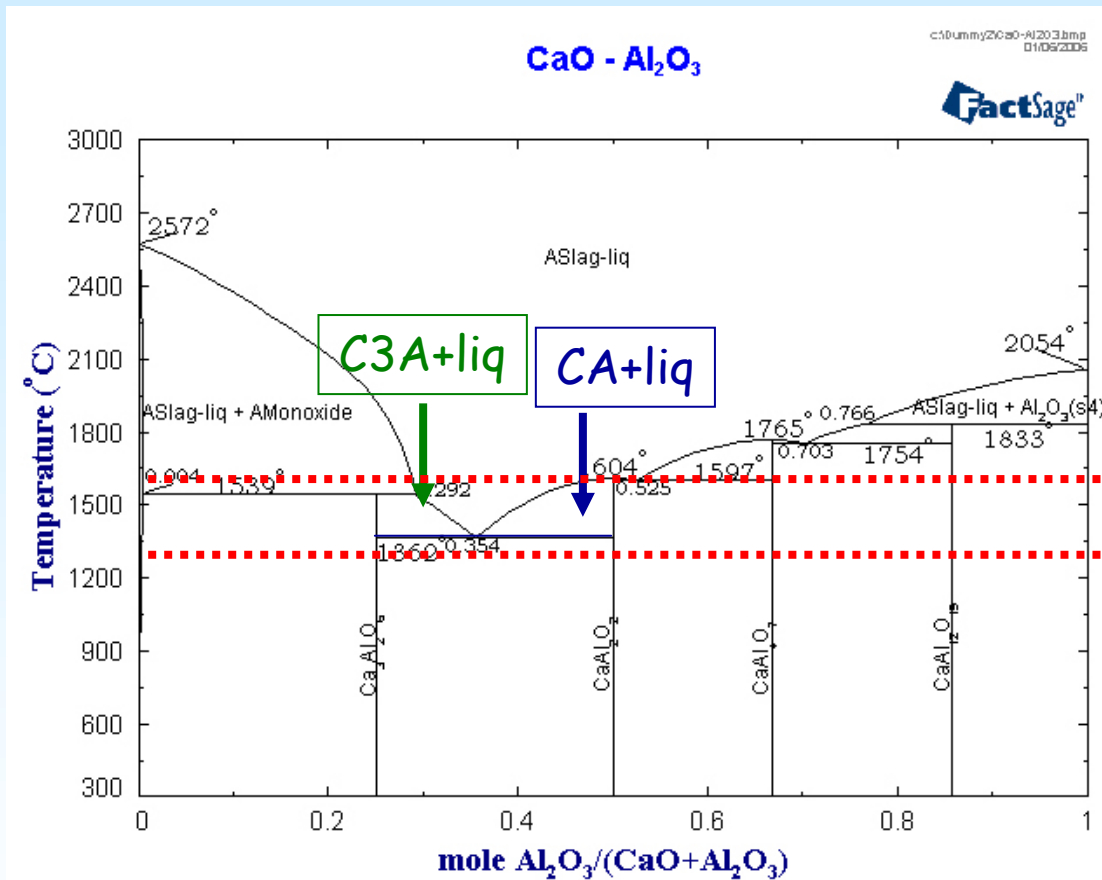
Un óxido  $A_mO_n$  formará un vidrio estudiando la "fuerza de enlace A-O":

Óxidos formadores: presentan Fuerzas de enlace  $\geq 330 \text{ KJmol}^{-1}$

#### Reglas de Rawson

Un óxido  $A_mO_n$  formará un vidrio estudiando la relación  $\frac{\text{fuerza de enlace (A - O)}}{\text{temp. fusión}}$

$B_2O_3$ : no cristaliza debido a su  $\uparrow\uparrow$  fuerza enlace y su  $\downarrow T_f \approx 400^\circ\text{C}$   
 En sistemas binarios, formación "vidrio" cerca punto eutéctico



CaO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no forman vidrios, ya que  $\uparrow\uparrow T_{\text{fusion}}$  (sólo enfr. muy rápido)

Cerca del pto eutéctico ( $\approx 1400-1600$  °C)

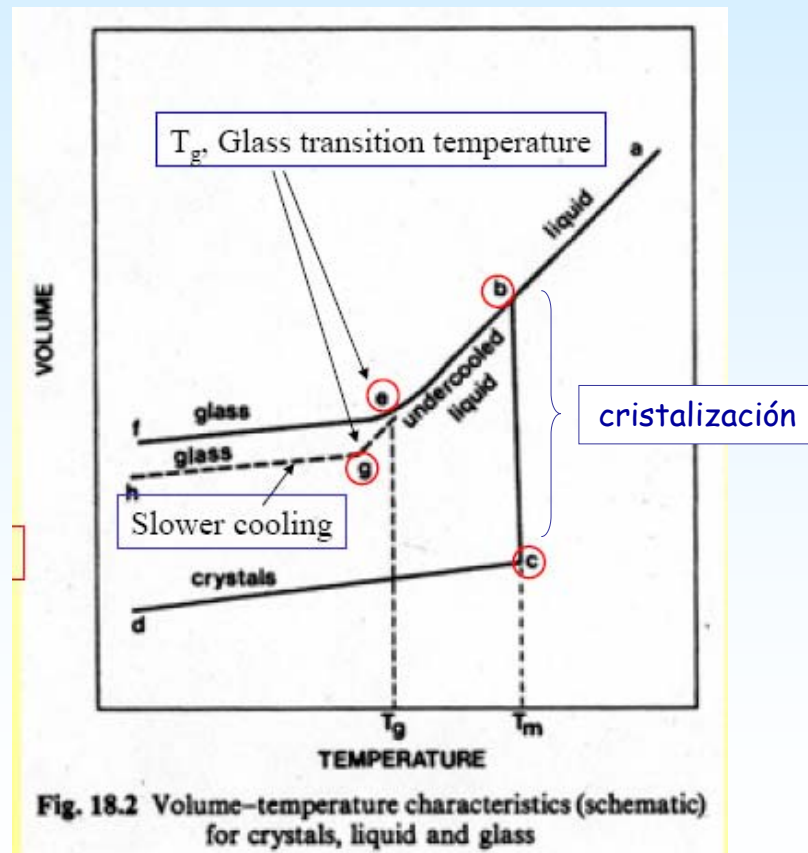
- CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CA): forma vidrio
- Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (C3A): forma vidrio

# Aspectos termodinámicos

a) "Cristalización"



b) Formación "vidrio"



- "sólido cristalino": camino "abcd"
- "bc": proceso cristalización (
- "vitrificación": camino "abef" o "abgh"
- "be": líquido subenfriado, estado metaest donde  $\uparrow \eta$  al  $\downarrow$ Temp.
- A  $T=T_g \Rightarrow$  líq. adquiere rigidez y estr. sólido y prop. de un sólido, pero sin el orden a largo alcance

$T_g$ : temp. transición vítrea  
 $T_g = f(\text{tiempo}): T_g \downarrow \downarrow$  si  $v_{enf} \downarrow$

# Aspectos termodinámicos

Angell (1970): definio  $T_0$ : temp. trans. vítrea ideal

$T_0$ , Limite de temperatura más baja en la cuál la transición vítrea puede ocurrir

Entropía (S) ↔ Cp

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d(\ln T)$$

Entropía es el área de debajo de la curva

A  $T_1$

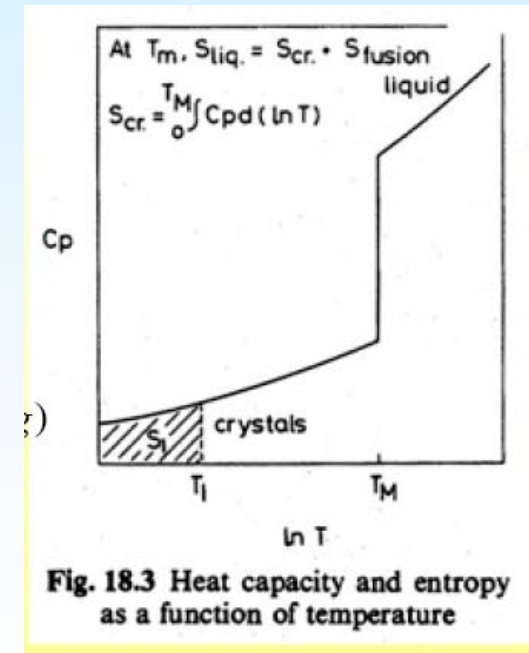
$$S(\text{cristal}) = \int_0^{T_1} C_p d(\ln T)$$

A  $T_{\text{fusión}} = T_m$ ,

$$S(\text{cristal}) = \int_0^{T_m} C_p d(\ln T)$$

$$S(\text{Líquido}) = \int_0^{T_m} C_p d(\ln T) + \Delta S(\text{fusión})$$

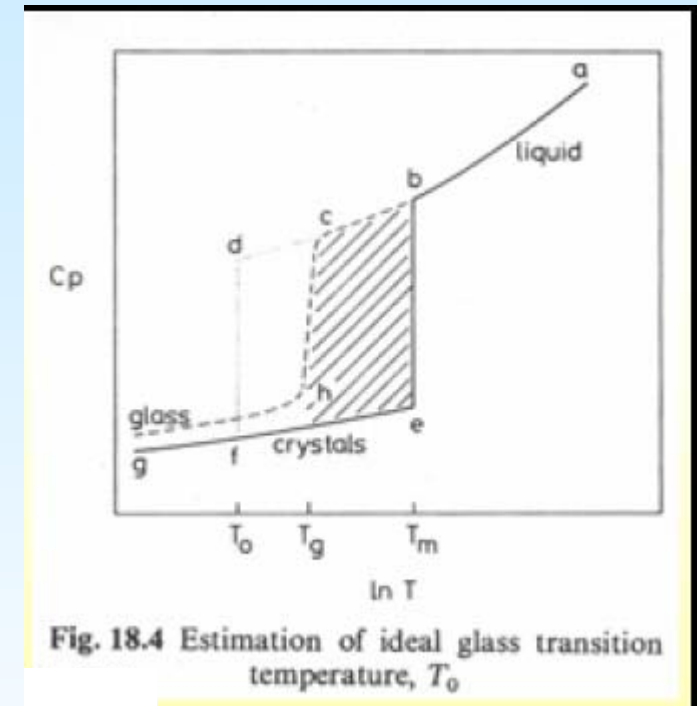
(hay que añadir la entropía del cambio de fase)



## Aspectos termodinámicos

- Entre  $T_m$  y  $T_g$ , la capacidad calorífica de los líquidos subenfriados es mayor que la de los correspondientes cristales
- A  $T_g$ , el área sombreada correspondiente a la pérdida total de entropía comparada con la pérdida de los cristalinos. Este área es todavía menor que  $\Delta S$  (fusión)
- A  $T_0$ , el área ("curva bdfg") es igual a  $\Delta S$  (fusión)

Por debajo de  $T_0$  (temp. límite más baja teórica), la fase amorfa debería tener menor entropía que la correspondiente fase cristalina: **IMPOSIBLE!!!**



Glass	$T_g$ (°C)	$T_0$ (°C)
$B_2O_3$	250	60
Pyrex	550	350
Window Glass ( $Na_2O, CaO, SiO_2$ )	550	270
Lead Crystal ( $PbO, SiO_2$ )	440	150
$Ca(NO_3) \cdot 4H_2O$	-50	-70

## Aspectos cinéticos

Para la formación de vidrios, la velocidad de cristalización debe ser lo suficientemente baja como para suprimir el proceso de cristalización durante el enfriamiento

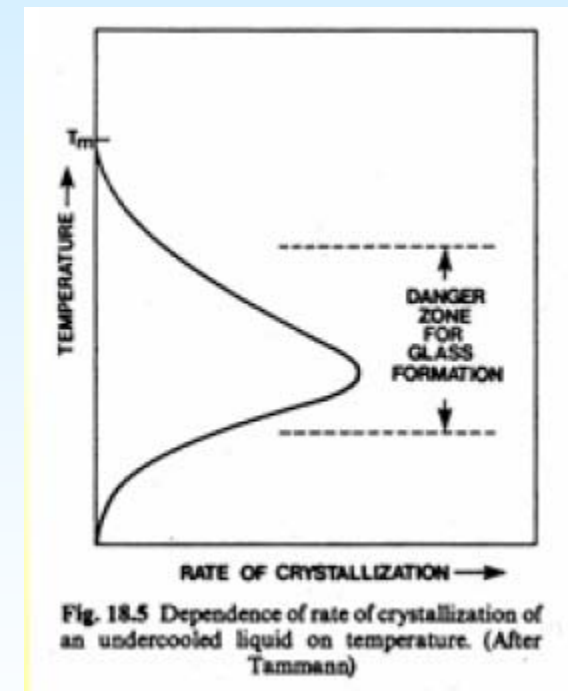
El proceso de cristalización :

- a) Formación de núcleos/semillas
- b) Crecimiento de los núcleos

Formación núcleos: está FAVORECIDO:

- \* homogénea ( $\uparrow\uparrow\uparrow E_{act}$ )
- \* heterogénea: partículas extrañas, paredes de los contenedores, etc...

Crecimiento núcleos: debe ser "etapa limitante",.... Es = f (temperatura): depende de las posibilidades de transporte de los constituyentes



## Aspectos cinéticos

1.- La fuerza conductora de la cristalización es la diferencia de energía libre

\* Próximo a  $T_m$ : cristales/núcleos y líquido tienen similar energía libre (no hay proceso neto de cristalización)

• a  $T < T_m$ , la energía libre de un cristal es menor que la de un líquido (si hay proceso neto de cristalización (favorable),  $\uparrow\uparrow$  veloc. cristalización)

• Si la entropía de fusión es independiente de la temperatura:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

A  $T_m$ : (equilibrio)

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0 \Rightarrow \Delta H_m = T_m \Delta S_m$$

Para  $T < T_m$

$$\Delta G = \Delta S_m (T_m - T)$$

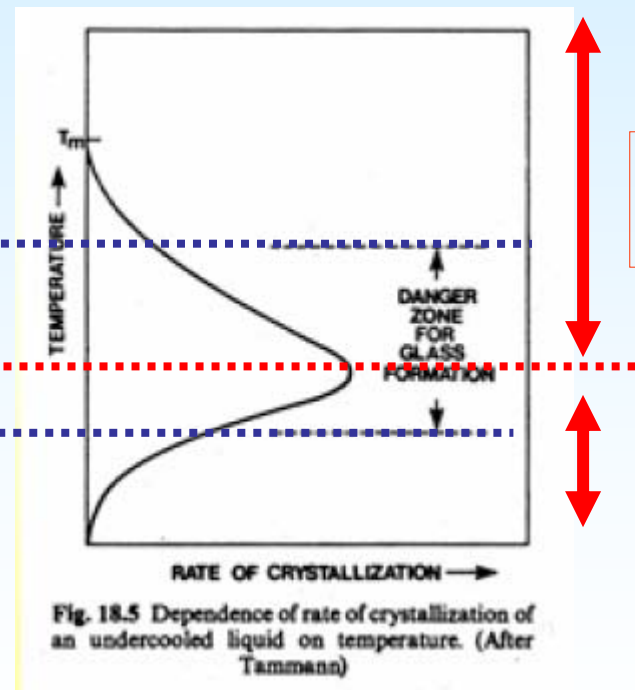
2.- A menores temperaturas, "especialmente importante para los vidrios" un aumento de la viscosidad disminuye la velocidad de difusión  $\Rightarrow \downarrow\downarrow$  veloc. cristalización

## Aspectos cinéticos

Existen dos efectos competitivos:

- Diferencia entre energía libre  $\Rightarrow$  "formación de cristales"
- Aumento de la viscosidad  $\Rightarrow$  "inhibición del proceso de cristalización"

Evitar esta zona  
de  $\uparrow\uparrow$   
cristalización



Predomina el efecto de diferencia de energía libre

Predomina el efecto de  $\uparrow$  de la  $\eta$



## Propiedades de los vidrios

- Densidad. - se emplea como control de homogeneidad del vidrio

$\rho = f$  (Composición, Temp. fusión)

- Viscosidad ( $\eta$ ). - Resistencia ofrecida al aplicar esfuerzo de cizalla entre dos planos adyacentes

$$\eta = \frac{\tau_s}{\varepsilon}$$

$\eta$ : Pa×s o poise (1 Pa × s = 10 Poise)

$\tau$ : tensión de cizalla aplicada

$\varepsilon$ : velocidad de deformación

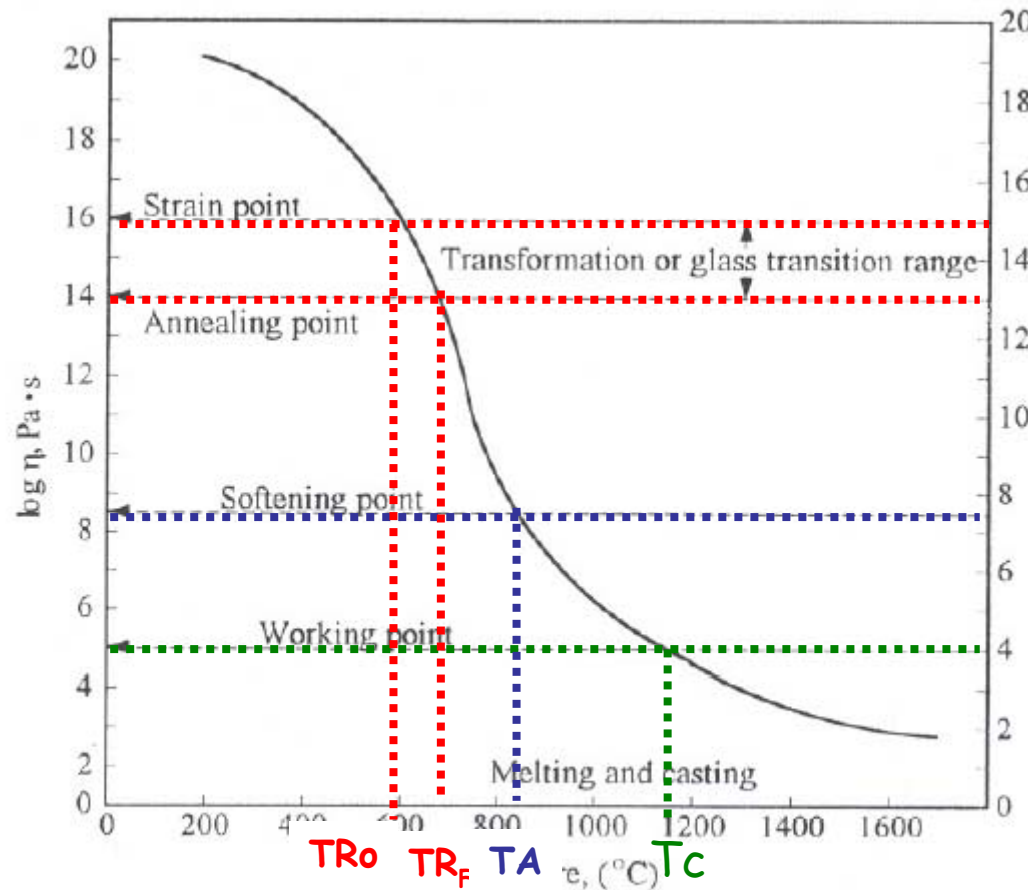
Importante en procesos de fabricación (↑↑ fluidez de masa fundida):

Temp de fusión (T: ↔  $\eta = 100P$ ) y tiempo de mezcla

Calidad del producto

# Propiedades de los vidrios

$$\eta = f(\text{Temp, composición, historia térmica})$$



Pto de recocido superior  $\eta = 3.2 \cdot 10^{14} \text{ P}$

Pto de recocido superior  $\eta = 10^{13} \text{ P}$

Pto de ablandamiento  $\eta = 4 \cdot 10^7 \text{ P}$

Pto de trabajo o conformado  $\eta = 10000 \text{ P}$

Figure 9.10  
Functional dependence of viscosity on temperature. Note the log scale on the y axis.

# Propiedades de los vidrios

Dependencia de la  $\eta$  con la temperatura

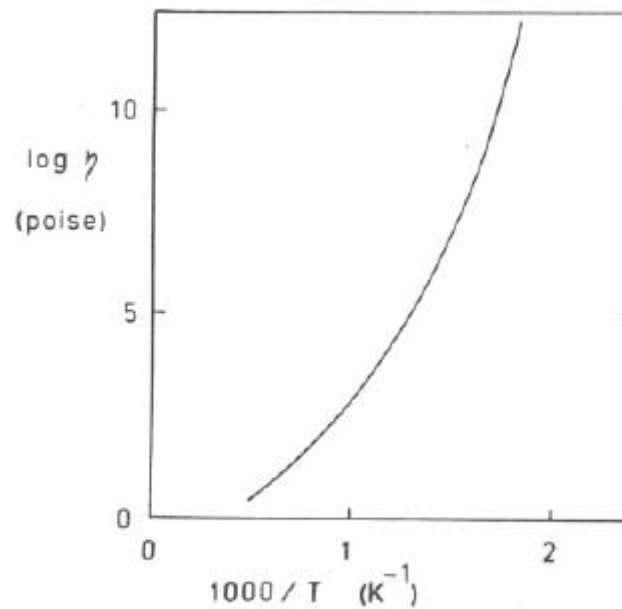


Fig. 18.10 Viscosity of  $B_2O_3$  above the glass transition temperature

## Propiedades vidrios

### Propiedades mecánicas

Materiales frágiles ( $\uparrow\uparrow E$ , módulo elástico) = f(composición, imperfecciones macrosc (superficie), volumen material y Temp)

Bajo módulo de Weibull

R mecánica  $\downarrow$  ( en presencia de agua/aire con humedad)

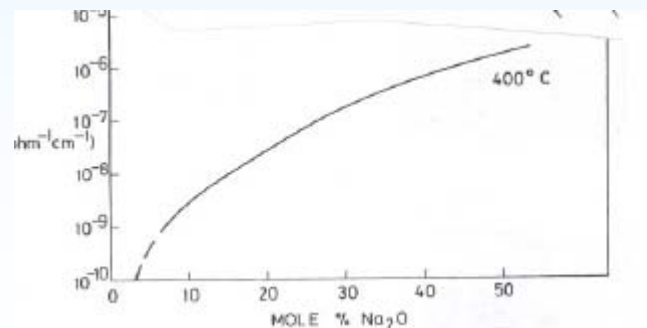
### Propiedades eléctricas

Generalmente aislantes ( $\sigma \approx 10^{-10} - 10^{-20} \Omega\text{cm}^{-1}$ )

$\sigma \uparrow\uparrow$  con Temp

$\sigma \uparrow\uparrow$  con modificadores (=f(tamaño y carga del modificador))

Cationes alcalinos

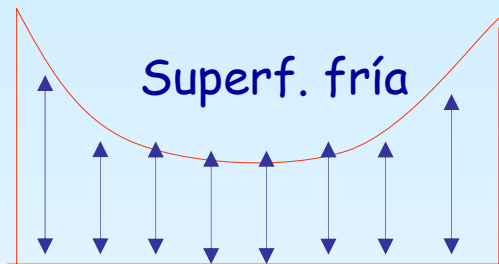


# Propiedades vidrios

## Choque térmico

Comportamiento frente a los cambios bruscos de temp

Cerámicas menos resistentes a tracción que en compresión



$$\downarrow\downarrow\downarrow\alpha = \downarrow R_{\text{choque térmico}}$$

∃ tensiones de tracción, las cuales son f(ΔTemp, α)

$$\Delta T = \frac{2\sigma_{\text{tracción}}(1-\mu)}{\alpha E}, \sigma_{\text{flexión}} \approx 2\sigma_{\text{tracción}}$$

$$\Delta T = \frac{\sigma_{\text{flexión}}(1-\mu)}{\alpha E}$$

σ: resistencia a tracción,

σ: resistencia a flexión

μ: cte. Poisson

α: Coeficiente de dilatación lineal (+ influyente)

E: módulo de Elasticidad

Table ST1 Thermal Shock Resistance of Common Glasses and Glass Ceramics

Material	Thermal Expansion Coefficient (°C <sup>-1</sup> )	Thermal Shock to Failure <sup>1*</sup>
Soda-lime-silicate	10 <sup>5</sup>	80°C
Sodium borosilicate (Pyrex™ type)	3 × 10 <sup>4</sup>	270°C
Fused silica	0.5 × 10 <sup>6</sup>	1600°C
Lithia-alumina-silicate glass ceramic (Pyroceram™ type)	1.2 × 10 <sup>6</sup>	670°C
Transparent lithia-alumina-silicate glass ceramic (Visions™ type)	0.6 × 10 <sup>6</sup>	1330°C

<sup>1\*</sup> Assuming failure strength in tension at a stress of 69 MPa.

## Propiedades de los vidrios

### Propiedades ópticas

Numerosas aplicaciones basadas en esta propiedad

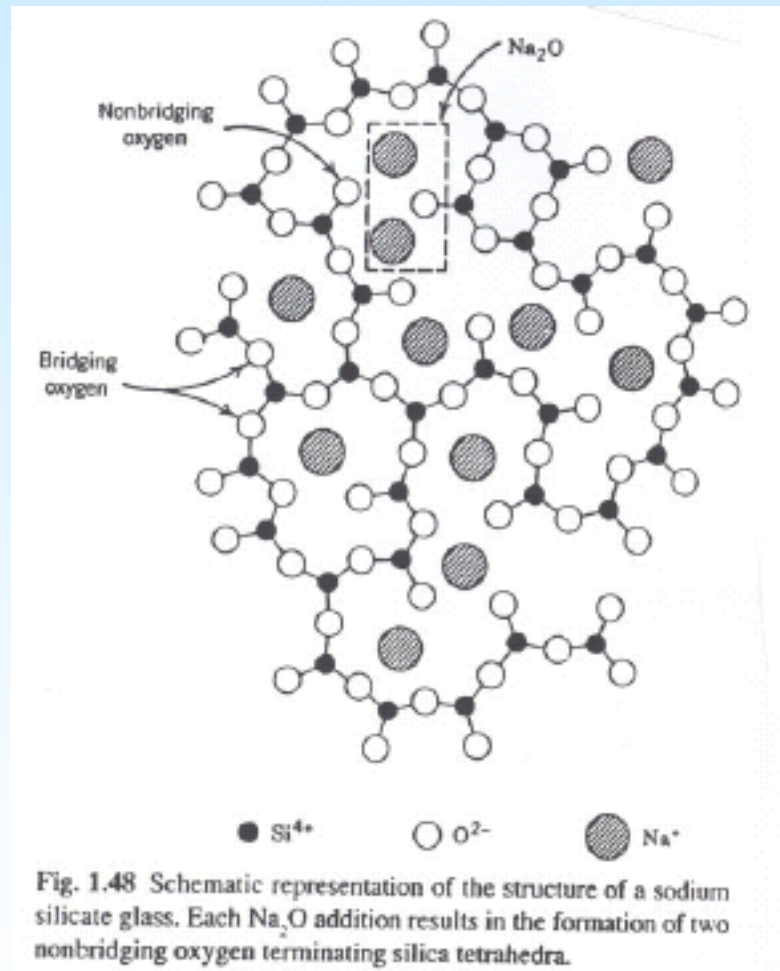
transparentes: No absorbe en espectro vis.  
coloreados: absorben parte de la radiación

Es debido a:

- impurezas (metales de transición, tierras raras,...  
cromóforos en est. Coloidal (Ag, Cu, Au, Pt...))

## Constituyentes de los vidrios

- Formadores de red tridimensional del vidrio: óxidos que forman poliedros con NC ↓↓
  - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , etc...
- Modificadores de red: rompen la continuidad de la red tridimensional; desconectan poliedros  $\Rightarrow$  ↓↓  $\eta$  y ↓  $T_g \Rightarrow$  ↓↓ Temp de conformado
  - ↑↑ n° de puntos rotura  $\Rightarrow$  debilitamiento red  $\Rightarrow$  ↓ tem. reblandecimiento  $\Rightarrow$  ↓ rigidez mecánica  $\Rightarrow$  ↑ coeficiente dilatación térmica  $\Rightarrow$  ↓ resistencia al choque térmico
  - Inconveniente: aumentan la reactividad: ↓↓ durabilidad (solubles en agua)
  - $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ , etc...
- Óxidos intermedios: ayudan a estabilizar la red tridimensional
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc...





## Vidrios de silicato

Componente principal:  $\text{SiO}_2$

Estructura final = f ( $\exists$ cia otros óxidos)

$\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ : debilitamiento de la red  $\Rightarrow \downarrow \eta$  y mejora prop

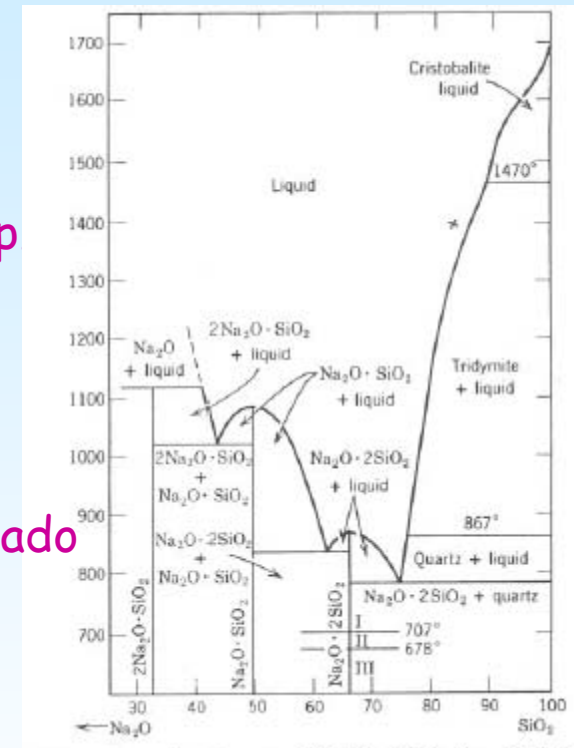
74%  $\text{SiO}_4 \Rightarrow \text{Na/Si} = \frac{1}{4}$  (pto eutéctico) :  $T_f = 800^\circ\text{C}$

Modificadores de red: mejoran el conformado y procesado

$\downarrow\downarrow$  durabilidad: solubles en agua

+ " $\text{CaO}$ " (hasta 6%)  $\Rightarrow$  Insolubles

Vidrios sodocálcicos (73%  $\text{SiO}_2$ , 5%  $\text{CaO}$ , 22%  $\text{Na}_2\text{O}$ )



## Vidrios de borato

Modelo reticular: basado en coordinaciones triangulares planas de  $[BO_3]$  al azar.

Con Óxidos modificadores: ej:  $Na_2O$  y  $CaO$ :  
 a bajas  $C_o$ : fortalecimiento reticular  $\Rightarrow \uparrow$   
 conectividad ( $\uparrow$  resistencia impacto,  $\uparrow E$ ,  $\uparrow$  dureza,  
 $\uparrow$  resistencia al agua,  $\downarrow \alpha \Rightarrow \uparrow$  TSR)  
 $\uparrow \uparrow C_o$ :  $\Rightarrow$  debilitamiento de la red.

### "Anomalía bórica"

$\Rightarrow \Rightarrow$  Estruct. reticular: transición desde coordinaciones triangulares planas de  $[BO_3]$  a coordinación tetraédrica  $[BO_4]$  ( $\Rightarrow$  "exceso de Oxig. de los óxidos alcalinos") que proporcionan rigidez

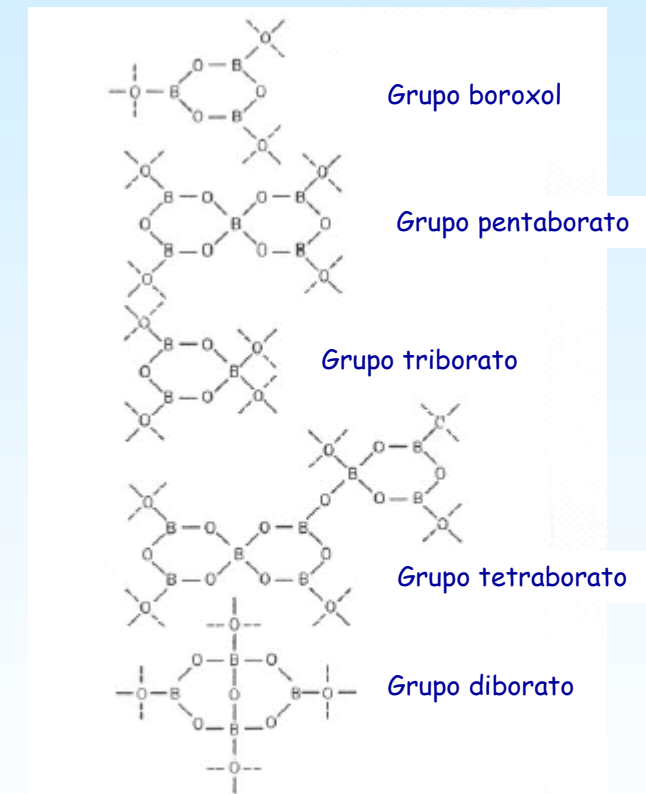


Fig. 1.50 Possible structural elements of borate glass. (From W. Vogel, *Chemistry of Glass*, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1985.)

## Vidrios de sodocálcicos

(73% SiO<sub>2</sub>, 5% CaO, 22%Na<sub>2</sub>O)

MgO ⇒ ↓Efecto desvitrificador de CaO

PbO ⇒ ↑ índice de refracción y brillo

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⇒ ↓Efecto desvitrificador del CaO; ⇒ ↑ Rquímica