

# CAPITULO 1

## LOS VIDRIOS. GENERALIDADES

### 1.1 CLASIFICACION GENERAL DE LOS VIDRIOS

Los vidrios que tan familiares nos resultan tienen un aspecto macroscópico que se corresponde con el de un sólido típico; de hecho el vidrio es uno de los materiales aparentemente de aspecto duro que conocemos. Es su estado físico lo que les da un parecido con los sólidos cristalinos pero, desde el punto de vista molecular la estructura del vidrio es muy similar a la de un líquido. Lo que ocurre es que se trata de un material muy viscoso de manera tal que la velocidad con la que fluye es lo suficientemente lenta que tardaría cientos de años en lograr fluir a temperatura ambiente.

Según la composición química del vidrio, se acostumbra hacer una clasificación general de sus diferentes tipos en la forma que se indica en la Tabla 1.1 [7], y de acuerdo a esta Tabla, hay vidrios inorgánicos constituido de un tipo de elemento químico no metálico o una aleación de metales (vidrios de elementos), de un óxido o más de uno (vidrios óxidos), de sulfuro, selenuro o telururo (vidrios de calcogenuros), etc. ; por otro lado, está el grupo de los vidrios orgánicos basados en compuestos orgánicos simples y polímeros orgánicos entre otros.

Tabla 1.1 Los diferentes grupos de vidrios orgánicos e inorgánicos.

Tipo	de vidrio	Ejemplos
Inorgánicos	Elementos	No metálicos S, Se, P
		Aleaciones metálicas Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au
	Oxidos	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O, TeO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO, TeO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> -ZnO, PbO- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .TeO <sub>2</sub> ,
	Calcogenuros	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , GeS <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , etc.
	Halogenuros	BeF <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> AgI
	Oxisales	HKSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O, Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Oxinitruros	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , AlN-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	
Orgánicos		Glicoles, azúcares, polímeros (polietileno, poliestireno, poliamidas, etc.)

Sin duda, el grupo más importante de compuestos que dan lugar a vidrios es el de los óxidos, ya que dentro de él quedan comprendidos los principales formadores de vidrio de interés técnico e industrial. Los óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , conocidos como *óxidos formadores de vidrio*, constituyen sistemas binarios, ternarios, cuaternarios y multicomponentes; otros compuestos del sistema reciben el nombre de *modificadores de red, intermediarios*, etc. En particular,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{GeO}_2$  por sí solos tienen la habilidad de formar vidrios, y cuando se mezclan con otros óxidos tal como los óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y la alúmina forman vidrios que pertenecen a un sistema multicomponente; estos son los vidrios convencionales que están referidos en la literatura como vidrios de silicato, borato, fosfato, germanato, etc. Por otra parte, los óxidos  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  son formadores de vidrio *condicionales*, no capaces de vitrificar por sí solos al utilizarse un método de vitrificación estándar [2], que al mezclarse con otros óxidos forman los llamados vidrios no convencionales.

## 1.2 CARACTERISTICAS DEL ESTADO VITREO

La mayoría de los vidrios se obtienen enfriando rápidamente un líquido, que generalmente es el producto de la fusión de una mezcla de compuestos inorgánicos en forma de polvo, de tal forma que se logre evitar la cristalización; este método se conoce como *método de fusión de polvos*. La Figura 1.1(a) es una gráfica de volumen específico contra temperatura, y representa el comportamiento de un material en forma de polvo que ha sido fundido a una temperatura elevada (punto A). En particular, si este líquido fundido es enfriado de forma gradualmente rápida se obtiene un vidrio (curva AB-BE-EF). Una primera característica de los vidrios es que carecen de un verdadero punto de fusión, o temperatura de *liquidus* ( $T_L$ ) que sólo presentan los sólidos cristalinos, debido a que funden entre límites de temperaturas más o menos amplios. Durante el enfriamiento del líquido, tiene lugar una continua contracción de su volumen (zona AB). Si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales se puede rebasar la temperatura de fusión, sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un *líquido subenfriado* (zona BE). Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continúa hasta que al llegar a una temperatura determinada aparece un codo (E), donde se observa un cambio de pendiente (zona EF) llamado el *estado vítreo* de la sustancia. A diferencia del material que se enfría con lentitud a la

temperatura  $T_L$  (zona BC), la discontinuidad entre el estado de líquido subenfriado y el estado vítreo no ocurre de forma brusca ya que entre ellos hay una zona más o menos amplia de temperatura que se conoce con el nombre de amplitud del intervalo de transición, también llamado de congelación o relajación. No obstante, se acostumbra a definir la temperatura de transición vítrea  $T_g$  por el punto de intersección de las prolongaciones de los dos tramos rectilíneos de la curva AB-BE-EF, y entonces el estado vítreo corresponde a temperaturas inferiores a  $T_g$ .

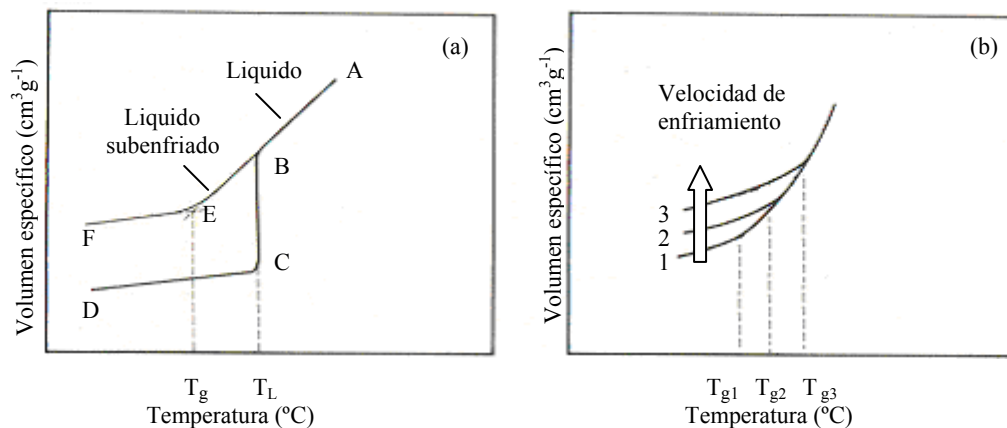


Figura 1.1 Curvas de volumen específico contra temperatura: (a) de una sustancia que puede vitrificar ( línea ABEF ) o cristalizar ( línea ABCD ); (b) de un mismo vidrio obtenido a tres diferentes velocidades de enfriamiento,  $3 > 2 > 1$ .

Por otro lado, un vidrio al no hallarse en equilibrio térmico a temperaturas inferiores a la de liquidus, sus propiedades no están determinadas únicamente por la temperatura, sino que dependen además de la velocidad con la que se haya llevado a cabo su enfriamiento. Este efecto es especialmente notable en el intervalo de transición, en donde dependiendo de si el enfriamiento transcurre con rapidez o se lleva a cabo lentamente el vidrio alcanza su rigidez con una estructura más abierta o bien en una forma más compacta y cerrada que conduce a una mayor contracción, respectivamente. Este proceso de estabilización es una consecuencia del fenómeno de relajación estructural y constituye otra característica propia del estado vítreo. El tiempo de relajación de un vidrio depende de la temperatura a la que se lleve a cabo y es tanto mayor cuanto más baja sea ésta. Como consecuencia de ello se comprende que la temperatura de transición no se mantenga constante, sino que, dependiendo del tiempo de que haya dispuesto el vidrio para su relajación, se desplace hacia valores superiores o inferiores cuanto

mayor o menor sea la velocidad de enfriamiento; esta situación es mostrada en la gráfica que aparece en la Figura 1.1(b) [7,8].

### I.3 MATERIAS PRIMAS PARA LA ELABORACION DEL VIDRIO

Las materias primas empleadas para la fabricación de vidrios pueden clasificarse, según el papel que desempeñan durante el proceso de fusión [7], en cuatro grupos principales: vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios.

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a todas las sustancias que son *formadores de vidrio*, y principalmente son óxidos; los fundentes, a las sustancias *modificadores* de la red vítrea, y además favorecen la formación de vidrio rebajando su temperatura de fusión y facilitando su elaboración; y los estabilizantes que actúan con un carácter *intermedio* entre el de los verdaderos formadores de red y de los modificadores.

En el grupo de los componentes secundarios, se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, y cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere; tales componentes pueden ser afinantes (eliminan burbujas en vidrios fundidos), opacificantes (reducen o eliminan la transparencia del vidrio), colorantes, decolorantes del vidrio (por ejemplo, óxidos de tierras raras de los cuales son más utilizados con esta finalidad el de neodimio, cerio y erbio) etc.

Según la propuesta más reciente, Plumat [9] hace una clasificación de las materias primas basada en la relación del radio del anión ( $R_a$ ) al radio del catión ( $R_c$ ), por una parte, y en la relación entre la valencia del catión y la del anión, por otra. Esta representación (véase Figura 1.2), permite clasificar simultáneamente halogenuros, sulfuros y otros compuestos junto a los óxidos. En ella quedan diferenciadas varias familias de óxidos típicos formadores de vidrio y algunos cloruros, fluoruros y sulfuros; las zonas de compuestos intermedios con coordinación variable, que en casi todos los casos pueden ser de índice 4; y por debajo se hayan los modificadores, los que son inmiscibles como (óxidos alcalinotérreos y otros óxidos divalentes) y los que son miscibles tales como óxidos de potasio, rubidio y cesio.

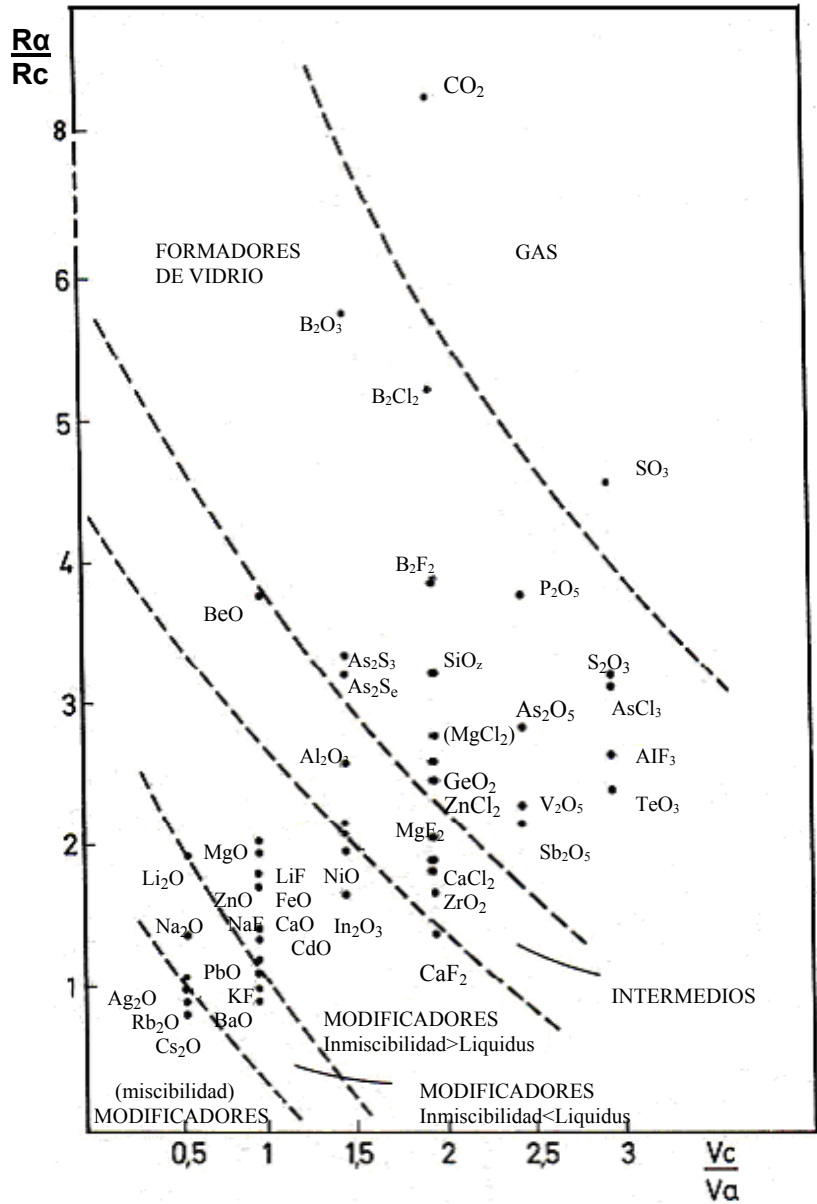


Figura 1.2 Clasificación de algunos compuestos de acuerdo con el papel que desempeñan en la formación de vidrio.

## 1.4 VIDRIOS OPTICOS

El gran avance de la Ciencia y de la Técnica del Vidrio se produjo hasta mediados del siglo XIX con la innovación de instrumentos tales como refractómetros, interferómetros, polarímetros, espectroscopios, etc. que precisaban nuevos vidrios ópticos y conocimientos más rigurosos de sus propiedades. En este sentido la contribución más valiosa se debió a Otto Schott, con quien puede decirse que empieza en Alemania la moderna era científica del vidrio óptico.

En la práctica, un vidrio óptico es identificado por un valor  $n_D$  el cual es el índice de refracción para la longitud de onda de la línea espectral del sodio ( $\lambda_D = 589.3$  nm) y la dispersión es caracterizada por el número de Abbe ( $\nu$ ). La manera acostumbrada de definir el número de Abbe en los vidrios ópticos es a partir de los índices de refracción correspondientes a las longitudes de onda convencionales mediante la siguiente ecuación [7,10]:

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Siendo  $n_F$  y  $n_C$ , los índices de refracción correspondientes a las líneas espectrales F y C del H, respectivamente ( $\lambda_F = 486.1$  nm y  $\lambda_C = 656.3$  nm).

El valor  $\nu$  en los vidrios ópticos varía entre 20 y 110, tal como puede verse en el diagrama de la Figura 1.3, diagrama  $n - \nu$  obtenido por Sun y Sheppard [11] que permite clasificar a los vidrios ópticos en vidrios Crown y vidrios Flint. En los vidrios Crown  $n_D$  es bajo y presentan dispersiones elevadas ( $\nu > 50$ ) en tanto que en los Flint  $n_D$  es alto y ocurren dispersiones bajas ( $\nu < 50$ ). Así pues, cualquier estudio sobre nuevos vidrios ópticos debe permitir situarlos sobre este diagrama, de manera que puedan proponerse aplicaciones potenciales en comparación con los materiales ya existentes en el mercado.

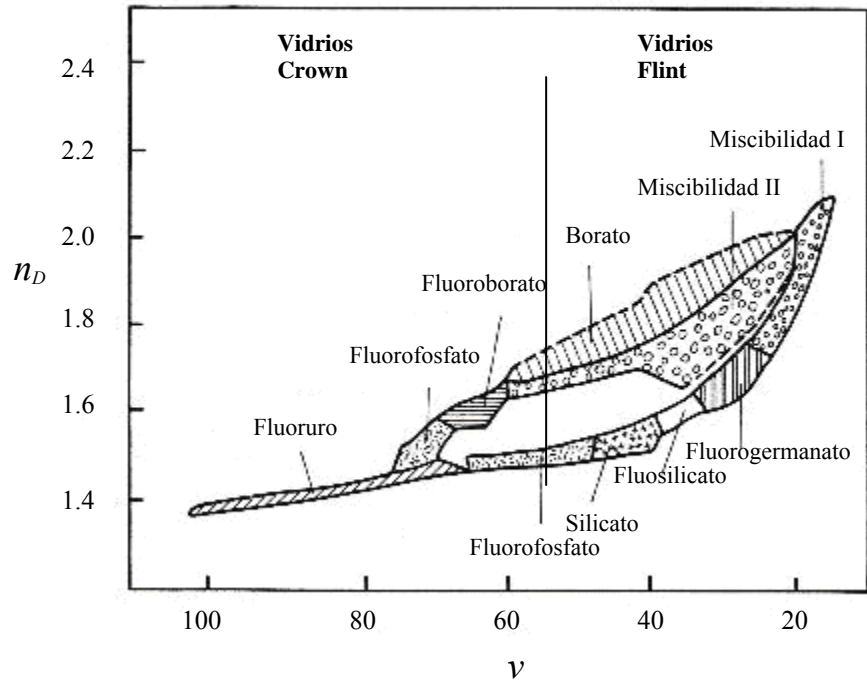


Figura 1.3 Diagrama  $n_D$ - $\nu$  regiones de vidrios ópticos conocidos clasificados por su índice de refracción y su número de Abbe.