CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

El vidrio ha representado desde los albores de la humanidad uno de los materiales más importantes, el hombre prehistórico haciendo uso de la obsidiana fabricó útiles herramientas y armas [1]. La obsidiana es un vidrio de origen volcánico que debido a su enfriamiento rápido experimenta un templado físico espontáneo, el cual le proporciona alta dureza y resistencia mecánica.

En México, específicamente en el estado de Nuevo León la industria del vidrio representa una de las más fructíferas, contribuyendo al desarrollo económico de la región. La industria regional además de fabricar diversos artículos que van desde vidrio plano a "cristal" de plomo, desarrolla tecnología y maquinaria para la industria del vidrio, la cual se exporta a diversos países [2]. Si bien el desarrollo tecnológico del vidrio es constante, existen aún muchas interrogantes en el campo científico, aspectos diversos como la estructura del vidrio y su fragilidad son aún desconocidos.

Por otra parte, la propuesta de Griffith [3] en la segunda década del siglo pasado englobada en el conocido criterio de Griffith, explica la fragilidad del vidrio, adjudicando ésta a defectos superficiales (microgrietas) los cuales actúan como concentradores de esfuerzos reduciendo la resistencia mecánica del vidrio. Gracias a esto se han desarrollado diferentes métodos para mejorar la resistencia mecánica del vidrio, tales como pulido por flama y por ataque químico, los cuales consisten en incrementar la resistencia mecánica reduciendo el número de defectos superficiales. Otros métodos tales como el templado físico y el templado químico consisten en la formación de una superficie a compresión, respecto al templado físico el trabajo desarrollado por E. Cárdenas en 1991 [4] representan la aplicación de conocimientos puramente científicos a la solución de problemas prácticos, en este caso la relación del templado físico de vidrio plano y su resistencia al rayado.

En lo que respecta a las superficies de fracturas y los mecanismos que la gobiernan es de gran relevancia su comprensión. Un estudio realizado por el departamento de comercio de los Estados Unidos demuestra que los gastos causados por los daños relacionados con fracturas le cuestan a la población aproximadamente el 4% del PIB. Cabe mencionar que el interés del hombre por comprender el fenómeno de fractura es remoto. La primera descripción escrita de una superficie de fractura data de

1540 en la aclamada obra del armamentista italiano Vanoccio Biringuccio (*La Pirotecnia*) [5]. Sin embargo no fue hasta 1944 que Carl A. Zapffe bautizó con el término fractografía (lat. *fractus*, gr. *grafo*) a la técnica de análisis cualitativo de superficies de fractura. A partir de las publicaciones de Zapffe la mayor parte de los estudios relacionados con fracturas se limitan a una mera descripción de la morfología de la superficie de fractura y su relación con diferentes tratamientos de origen físico o fisicoquímico, los cuales a su vez afectan parámetros tales como la tenacidad. Actualmente los especialistas en fractografía se apoyan en patrones preestablecidos conocidos como fractogramas.

En cuanto a la cuantificación de las superficies de fractura tradicionalmente se caracterizan cuantitativamente mediante parámetros dependientes del factor de escala tales como la rugosidad raíz media cuadrada (conocida por sus siglas en ingles RMS: *root mean squeare*) que representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media, esto es, la raíz cuadrada del segundo momento estadístico respecto a la media y se representa como sigue: $Rms = \sqrt{\frac{1}{L}\int_0^L [y(x)]^2 dx}$

Con el advenimiento de la geometría fractal introducida por Mandelbrot en la década de 1970 [6] se abrió una nueva posibilidad para la caracterización de las superficies de fractura. En 1984 B. Mandelbrot [7] introdujo el método conocido como *slit island* para calcular la dimensión fractal de superficies de fractura en aceros, proponiendo que la dimensión fractal posee una relación directa con la tenacidad. La hipótesis de Mandelbrot generó un nuevo interés por el estudio de las superficies de fractura realizándose importantes aportaciones en este campo en la última década del siglo pasado. En 1990 E. Bouchaud [8] concluye que la dimensión fractal no es la herramienta adecuada para describir las superficies de fractura, Bouchaud empleó análisis estadísticos refinados como la función de autocorrelación, la principal aportación de Bouchaud fue demostrar que la superficie de fractura es un objeto estadísticamente autosimilar y anisotrópico, es decir, es un objeto autoafín. De acuerdo a Bouchaud la descripción de las superficies de fractura se ajusta a una transformación afín de *d-1* exponentes denominados exponentes de Hurst en el espacio d-dimensional (ζ). Bouchaud encontró para perfiles perpendiculares al frente de propagación de grieta un comportamiento universal de ζ~0.8 independiente de la tenacidad del material y para velocidades de propagación de grieta consideradas como rápidas y escalas de longitudes grandes -micrómetros a milímetros- El exponente de rugosidad está relacionado a la dimensión fractal mediante la siguiente relación: $D=1-\zeta$. Posteriormente en 1995

Shcmitbul [9] empleando métodos como el de ventana de ancho variable corrobora los resultados de Bouchaud, Schmitbul realizó sus experimentos en perfiles sintéticos y de superficies con diferentes exponentes de autoafinidad [9], estos métodos estadísticos son independientes del factor de escala, lo cual permite concluir que el exponente de rugosidad (ζ) es una propiedad de la superficie. En 1999 [10] Hinojosa empleando los métodos implementados por Bouchaud encontró que el valor límite para el cual la superficie de fractura es considerada como un objeto autoafín, *i.e.*, la longitud de correlación (ξ) es igual en magnitud al tamaño característico de las mayores heterogeneidades presentes en la microestructura del material, Hinojosa realizó sus experimentos en una superaleación base níquel (N18) de uso aerospacial. En 1999 E. Reyes corroboró el comportamiento universal del exponente de rugosidad en materiales plásticos [11,12]. En 2000 [13,14] Aldaco efectuó por primera vez un estudio de autoafinidad en el que se abarcan siete décadas de escalas de longitud, Aldaco empleó para su investigación una aleación dendrítica base Al-Si (A 319) de uso automotriz rica en heterogeneidades, encontrando que la longitud de correlación es del orden del tamaño de grano que es la mayor heterogeneidad presente en este material.

En base a lo anterior se concluye que aún se requiere de una comprensión profunda del fenómeno de fractura, este conocimiento aunado al desarrollo tecnológico permite un ahorro en la producción además del mejoramiento en la calidad de los productos, por ejemplo reduciendo de manera efectiva el espesor de los envases.

En el caso particular del vidrio sódico-cálcico éste presenta una longitud de correlación (ξ) característica aún cuando carece de microestructura. En esta investigación se aborda específicamente el efecto del reforzamiento mecánico del vidrio sobre los parámetros fractales que caracterizan cuantitativamente las irregularidades de la superficie de fractura de este material. Otra aportación de este trabajo a la cultura el vidrio es la propuesta de un nuevo modelo que explica el reforzamiento causado por el templado químico, este modelo no se limita a una simple distribución de esfuerzos sobre el cuerpo, sino que toma en cuenta la interacción de los campos de esfuerzos presentes en la punta de las microgrietas (esfuerzo tensil) y aquel que resulta del efecto colectivo de los defectos puntuales introducidos mediante el templado químico.

CAPÍTULO 2
RESISTENCIA MECÁNICA DEL VIDRIO

2.1- Introducción

Las propiedades mecánicas de los materiales son función de las características propias de los átomos (o iones) que los constituyen; de los tipos de enlaces entre los mismos, de su estructura cristalina o amorfa y de la morfología de su microestructura.

Es importante notar que a pesar del enorme avance tecnológico que impera en la industria del vidrio, la naturaleza de su estructura y sus propiedades distan mucho de estar completamente comprendidas.

2.2- Definición

Los materiales vítreos por su rigidez se asemejan a los sólidos cristalinos; sin embargo, estructuralmente son más parecidos a los líquidos [15]. Por otra parte, la naturaleza química de los vidrios hace difícil definirlos de acuerdo a su composición. Ya que los vidrios de una composición química determinada atienden a diferentes aplicaciones tecnológicas, es imposible definirlos desde el punto de vista de sus aplicaciones. Si bien las definiciones del vidrio son incompletas en mayor o menor grado, es importante recurrir a las definiciones clásicas con el fin de inferir en sus características. Estas características no ayudan a obtener información de la estructura del vidrio; sin embargo, ayudan a definir fenotípicamente a éstos.

2.2.1- Definición de Tamman

Tamman definió a los vidrios como líquidos subenfriados. Con esta definición Tamman pretende hacer una comparación entre la rigidez del estado sólido cristalino y el estado rígido de los vidrios [1].

2.2.2- Definición de acuerdo a Morey

Un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígida para efectos prácticos [16].

2.2.3- Definición de la ASTM

Un vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización [1].

Las definiciones de Morey y la ASTM, no justifican desde un punto de vista fisicoquímico el hecho de limitar a los vidrios a compuestos inorgánicos.

2.2.4-Definición según Dietzel

Dietzel propone el empleo del término vitroide que, comprende a los vidrios convencionales y a las sustancias orgánicas vítreas, definiendo así: Un vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme que se encuentra en un estado amorfo (no cristalino y estructuralmente desordenado), que a temperaturas bajas se hace rígida y frágil y, a temperaturas elevadas reblandece.

Actualmente se puede presumir que la fusión no representa una tasa en la naturaleza del vidrio. Dislich empleando métodos de química suave obtuvo vidrios inorgánicos, mediante policondensación e hidrólisis de compuestos metalorgánicos Dislich consiguió vidrios de borosilicato [17]. Debido a la naturaleza del material empleado para esta investigación, en este trabajo se considera al vidrio de acuerdo a la definición de la ASTM y, como un compuesto inorgánico de óxidos.

2.3- Estructura del vidrio

En esta sección se abordan algunas teorías referentes al arreglo estructural del vidrio.

2.3.1- Arreglo atómico

Existen básicamente tres tipos de arreglo u orden entre las unidades constitutivas (átomos, iones o partículas) en los materiales: Desorden, arreglo de corto alcance y arreglo de largo alcance.

2.3.1.1- Desorden

En los gases, los átomos no poseen orden alguno y estos llenan aleatoriamente el espacio en el cual están confinados.

2.3.1.2- Arreglo de corto alcance

En algunos materiales se presenta un arreglo atómico de corto alcance; esto es, éste se extiende solamente a los átomos vecinos más cercanos. Tomando como ejemplo la sílice (SiO_2) tenemos que el silicio posee una valencia 4 y comparte sus electrones con cuatro átomos de oxigeno, obteniendo un total de ocho electrones. Por otra parte, el oxigeno tiene una valencia de seis y comparte sus electrones con dos átomos de silicio, obteniendo un total de ocho electrones, ver figura 2.1.

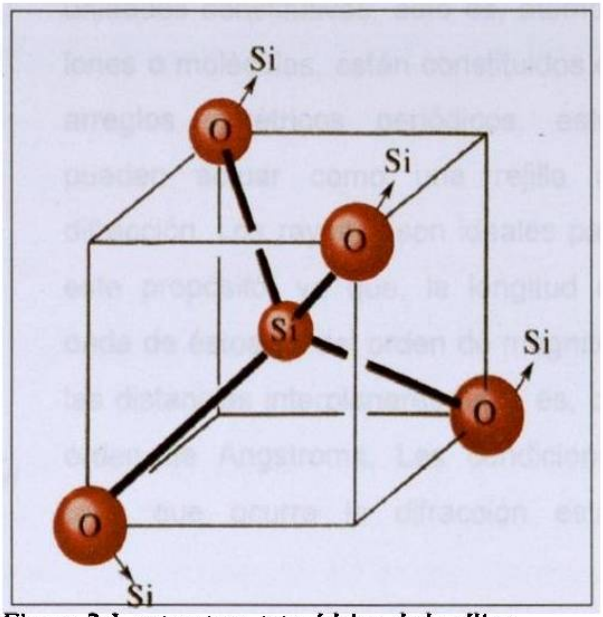

Figura 2.1, estructura tetraédrica de la sílice.

2.3.1.3- Arreglo de largo alcance

Los metales, y otros materiales como cerámicos e incluso algunos polímeros poseen estructura cristalina. En esta clase de estructura, el arreglo atómico es de largo alcance y se extiende a través de todo el material. Se denomina celda unitaria a la mínima subdivisión de la estructura cristalina que posee todas las características de la red cristalina. En la figura 2.2 a) y 2.2 b) se puede apreciar la diferencia entre el ordenamiento de corto y largo alcance para la sílice.

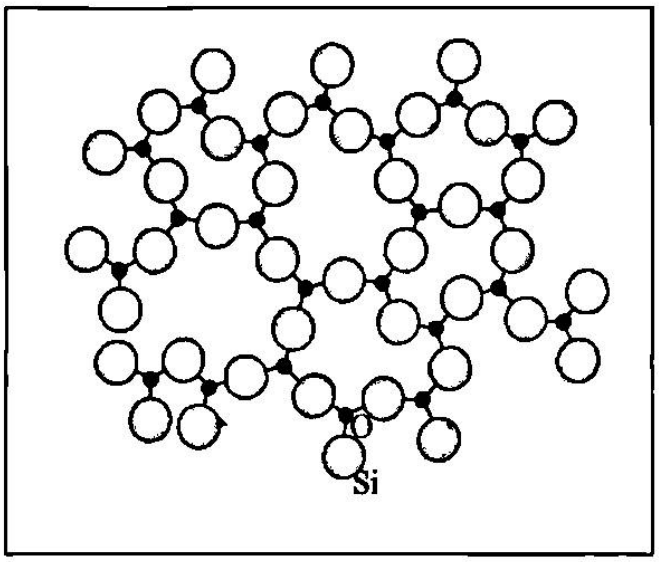

Figura 2.2 a). Red vítrea de la sílice (2D)

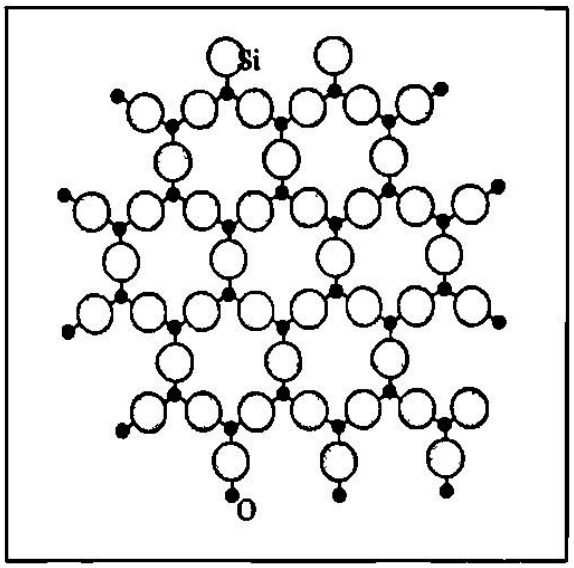

Figura 2.2 b) Red cristalina de la sílice (2D)

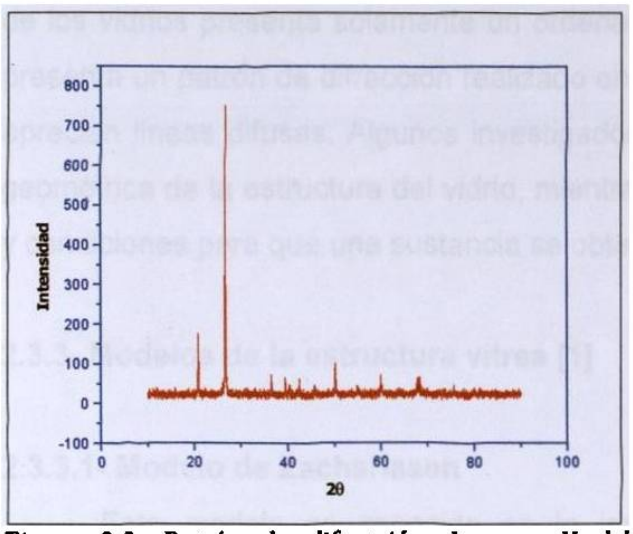

Figura 2.3. Patrón de difracción de rayos-X del cuarzo.

Gracias a que en los cristales sus unidades constitutivas; esto es, átomos, iones o moléculas, están constituidos en arreglos simétricos periódicos, estos pueden actuar como una rejilla de difracción. Los rayos-X son ideales para este propósito; ya que, la longitud de onda de éstos es del orden de magnitud las distancias interplanares, esto es, del orden de Angstroms. Las condiciones para que ocurra la difracción están expresadas en la ley de Bragg (Ec. 2.1).

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\,\theta \qquad \text{(Ec. 2.1)}$$

Donde: n=1,2,3..., λ es longitud de onda, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia del haz. Mediante un difractómetro se obtienen los ángulos a los cuales ocurre la difracción para una determinada estructura cristalina, en la figura 2.3 se observa un patrón de difracción característico para el cuarzo.

2.3.2- La complejidad de la estructura vítrea

Como se ha visto, la caracterización de la estructura cristalina es relativamente fácil gracias a la técnica de difracción de rayos-X, esto es gracias al orden de largo alcance que se presenta en este tipo de estructuras. En los materiales vítreos no es una tarea sencilla definir y conocer el ordenamiento de los átomos; es decir, su estructura. Los materiales vítreos presentan un patrón de difracción cuyas líneas son solamente bandas difusas. Esto se debe a que la estructura

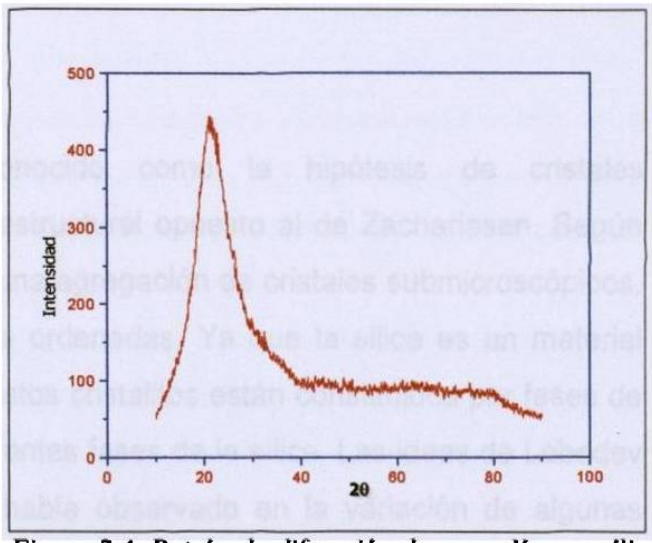

Figura 2.4. Patrón de difracción de rayos-X para sílice amorfa.

de los vidrios presenta solamente un ordenamiento de corto alcance. En la figura 2.4 se presenta un patrón de difracción realizado en sílice amorfa, en este difractograma sólo se aprecian líneas difusas. Algunos investigadores han tratado de esclarecer la distribución geométrica de la estructura del vidrio, mientras que, otros procuran establecer las causas y condiciones para que una sustancia se obtenga en estado vítreo.

2.3.3- Modelos de la estructura vítrea [1]

2.3.3.1- Modelo de Zachariasen

Este modelo es conocido en la jerga como el modelo del retículo al azar. Zachariasen parte de la base de que la rigidez mecánica de un vidrio resulta, dentro de un amplio intervalo de temperatura, muy semejante a la que presenta un sólido cristalino de la misma composición. Además, la diferencia en el contenido energético de una sustancia en estado cristalino es muy pequeña en comparación con la misma sustancia en estado vítreo. Esto hace suponer que en ambos casos la sustancia esté constituida de las mismas unidades estructurales y, las fuerzas de enlace entre los elementos constituyentes sean de muy parecida intensidad. Aunado a lo anterior, la aparición de bandas difusas en los diagramas de difracción de rayos-X obtenidas en vidrios conduce a la idea de un gran retículo distorsionado. Así concluye Zachariasen que la diferencia fundamental entre una sustancia en estado cristalino y en estado vítreo no radica en la forma de sus unidades periódicas de coordinación sino en la orientación de éstas. La figura 2.2 a) es la representación clásica del modelo de Zachariasen.

2.3.3.2- Modelo de Lebedev

El modelo de Lebedev es conocido como la hipótesis de cristales submicroscópicos y representa el modelo estructural opuesto al de Zachariasen. Según su autor, los vidrios están constituidos por una agregación de cristales submicroscópicos, unidos entre sí por zonas estructuralmente ordenadas. Ya que la sílice es un material alotrópico, en los vidrios simples de sílice estos cristalitos están constituidos por fases de cuarzo, cristobalita y tridimita, que son diferentes fases de la sílice. Las ideas de Lebedev se basaban en las discontinuidades que había observado en la variación de algunas propiedades en función de la temperatura. Lebedev encontró que el índice de refracción de un vidrio silicato experimenta un brusco cambio en el intervalo de 520-595°C; es decir,

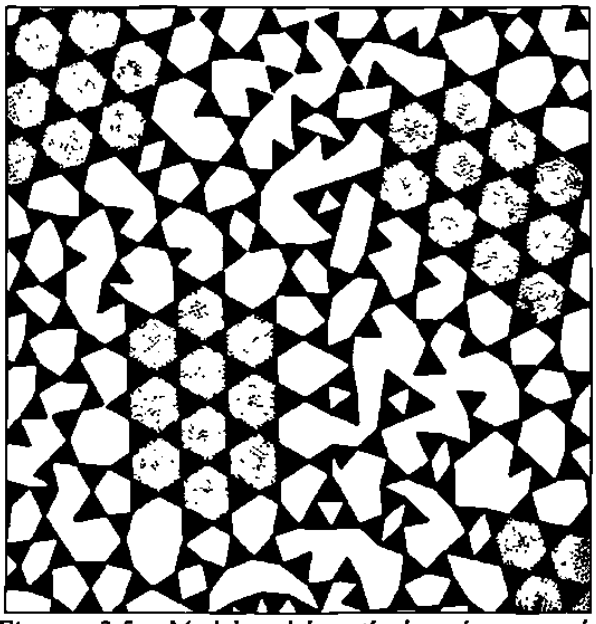

Figura 2.5. Modelo del retículo vítreo según Lebedev. Las zonas punteadas pertenecen a ordenamiento cristalino, los triángulos negros representan tetraedros de SiO_4

cerca del punto de inversión del cuarzo α-β, esto es 573°C. Este tipo de fenómeno fue atribuido a modificaciones estructurales en las fases cristalinas que según Lebedev constituían los pequeños cristales dispersos, ver figura 2.5. Investigadores como Warren combatieron esta hipótesis mediante diversas objeciones. La más obvia de ellas se basa en el hecho de que la cristobalita experimenta un notable cambio de volumen entre 200 y 300°C, esto por efecto de la transformación α-β, los vidrios de sílice no presentan la variación que se esperaría ocurra en caso de que estuvieran constituidos por cristales de cristobalita.

Existen modelos basados en teorías de formaciones de agrupamientos atómicos; por ejemplo, la teoría de los estructrones y la teoría de los vitrones.

2.3.3.3- Teoría de Huggins

Huggins desarrolló la teoría de los estructrones. Este investigador fundamentó su teoría sobre la base de que algunos vidrios presentan variación en sus propiedades; tales como densidad y volumen, en función de su composición química. Huggins interpreta este fenómeno como la existencia de agrupamientos atómicos determinados a los que denominó estructrones. Este autor define un estructrón como un agrupamiento en el que cierto número de átomos se rodea lo más estrechamente posible por átomos vecinos determinados en su especie y en su número.

Huggins propone para el vidrio de silicato sódico los siguientes ejemplos de estructrones que corresponden a las formulas: Si(4O), O(2Si), Na(6O), O(2Si, Na), O(Si, 3Na). El agrupamiento Si(4O) representa un tetraedro de silicio en coordinación con cuatro átomos de oxigeno y el O(2Si) corresponde a un átomo de oxígeno rodeado por dos átomos de silicio, de la misma manera en que existen en los vidrios de sílice pura. Al incorporar Na_2O

parte de estos estructrones se destruye para dar lugar a los otros tipos antes mencionados.

2.3.3.4- Teoría de Tilton

Tilton ideó el concepto de vitrón. Este investigador propone que los tetraedros elementales de $[SiO_4]$ se unen formando anillos pentagonales en los que los cinco átomos de silicio en los vértices de unión se encuentran en el mismo plano y formando ángulos de enlace Si-O-Si de aproximadamente 180°. Estos pentágonos se unen a su vez con otros cinco anillos pentagonales. A este agrupamiento Tilton lo llama vitrón, éste se ilustra en la figura 2.6. Cabe mencionar que este tipo de arreglo no puede formar estructura cristalina. Según los cálculos de Tilton, el tamaño de los huecos que existe entre los vitrones corresponde a los resultados obtenidos por difusión de gases nobles en sílice vítrea.

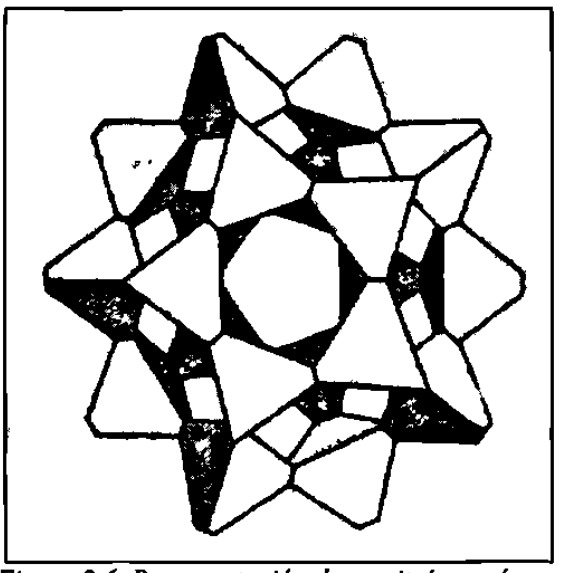

Figura 2.6. Representación de un vitrón según Tilton

2.3.3.5- Teoría de la red

Zachariasen y Warren proponen las siguientes condiciones para la formación del vidrio:

1. Un óxido o compuesto tiende a formar vidrio cuando su unidad básica forma poliedros.
2. Dos poliedros cualesquiera no deben tener más de un vértice común.
3. Un anión (O^{2-}, S^{2-}, F^-) no debe ligarse a más de dos átomos centrales de un poliedro. Los aniones de de los vidrios simples forman entonces puentes entre los dos poliedros.
4. El número de esquinas de un poliedro debe ser menos de seis.
5. Al menos tres vertices de un poliedro deben estar ligadas a poliedros adjuntos.

Los cationes se dividen en tres grupos:

1. Formadores de vidrio (Si, B, P, Ge, As, Be, etc) Nc = 3, 4
2. Modificadores (Na, K, Ca, Ba, etc) Nc = 6, 8
3. Intermedios (Al, Mg, Zn, Pb, Nb, Ta, etc) Nc = 4,6

2.4- Materias primas en la fabricación de vidrio

En el caso de vidrios convencionales, las materias primas se pueden clasificar según su función durante el proceso de fusión en cuatro grupos principales: 1) vitrificantes, 2) fundentes, 3) estabilizantes y 4) componentes secundarios. Los vitrificantes son los formadores del vidrio, éstos son la estructura del sistema. El SiO_2 es el más común y comercialmente más importante. Los fundentes son óxidos que reaccionan con la mezcla a relativamente bajas temperaturas, generalmente se emplean álcalis del grupo I; por ejemplo, sodio, potasio y litio. Los estabilizadores imparten al vidrio la resistencia química. Los más comunes son el CaO, MgO, BaO y PbO. Estos óxidos se agregan hasta un límite más allá del cual se deben agregar otros óxidos como por ejemplo Al_2O_3 y B_2O_3. Los componentes secundarios son aditivos que se agregan con el fin de colorear, decolorar, opacificar, etc. el vidrio, éstos no intervienen en la formación del vidrio. La mezcla para una carga de materia prima para la formación de vidrio consta comúnmente de cuatro a seis ingredientes masivos entre los que se encuentran: arena, caliza, dolomita, carbonato de sodio, bórax, ácido bórico, feldespatos y compuestos de plomo y bario. Además de las materias antes mencionadas, se suele emplear lo que se conoce como ingredientes menores. Para afinación: óxido arsenioso, nitrato de sodio, algunos sulfatos y cloruro de sodio. Como decolorantes se emplean: selenio, óxido de cobalto y dióxido de magnesio. En la tabla 2.1 se índica la composición química típica de algunos vidrios comerciales.

Tabla 2.1 [18]
Composición en % de óxidos de vidrios comerciales

	Vidrio sodo-calcico	Vidrio Plomo	Vidrio Borosilicato	Sílica
SiO_2	70-75	53-68	73-82	96
NaO	12-18	5-10	3-10	-
K_2O	0-1	1-10	0.4-1	-
CaO	5-14	0-6	0-1	-
PbO	-	15-40	0-10	-
B_2O_3	-	-	5-20	3-4
Al_2O_3	0.5-3	0-2	2-3	-
MgO	0-4	-	-	-

Tabla 2.2 [19]

% promedio		Mezcla de materias primas	
SiO_2	72.19	Arena	1000Lb
Al_2O_3	1.81	Soda Ash	363
Fe2O3	0.12	Caliza	275
CaO	9.55	Feldespato	129
MgO	1.51	Barita	11
BaO	0.17	Salt Cake	7
Na_2O	13.96	Polvo azul	1-14 Oz.
K_2O	0.59	Globe #2	4-1/2Oz
SO_3	0.16	Carbon	2-1/2Oz
Total	100.06	Arsenico	1-1/4Lb
	Total de mezcla		1785Lb
	Total de vidrio (1785*0.85)=		1517Lb de vidrio

Temperatura de transición vítrea (Tg)

Al enfriar rápidamente los vidrios son forzados a pasar de manera reversible del estado líquido (fundido) al estado rígido (congelado sin la aparición de una nueva fase en el sistema). La regla de las fases de Gibbs se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$F - C = n + 2 \qquad \text{(Ec. 2.2)}$$

donde F es el número de fases, C es el número de componentes y n representa los grados de libertad.

Al aparecer una nueva fase en la transición sólido - líquido se disminuye un grado de libertad; por otro lado, para el estado vítreo ocurre una transición del estado rígido al de líquido subenfridado sin variar los grados de libertad. Se puede considerar a la transición vítrea como una pseudo transición de segundo orden.

Durante el enfriamiento lento de una especie fundida ocurre una disminución continua del volumen (segmento ABC figura 2.7).

Cuando el líquido alcanza la temperatura T_F éste se cristaliza, esto se ilustra en la figura 2.7 en el segmento B-C por una marcada contracción. Es entonces que la fase cristalina se encuentra en equilibrio y se sigue contrayendo en menor proporción que el fundido; ya que, posee un coeficiente de dilatación térmica menor.

Si el enfriamiento ocurre con mayor rapidez que la formación de cristales puede ocurrir que disminuya la temperatura hasta una magnitud menor a la T_F sin que se produzca cristalización obteniéndose un líquido subenfriado. La transición de líquido fundido a líquido subenfriado ocurre sin que haya una discontinuidad en la curva (ver figura 2.7 puntos A-B-E). Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales continúa la contracción de la masa hasta que aparece un codo en la curva de enfriamiento indicado por E en la figura 2.7, éste coincide con un aumento en la viscosidad. Al intervalo de temperatura donde ocurre este cambio se le conoce como intervalo de transformación. Inmediatamente después de este intervalo el cuerpo se contrae de manera constante y la pendiente (EF en la figura 2.7) es prácticamente la misma que para el cristal. El cuerpo resultante no

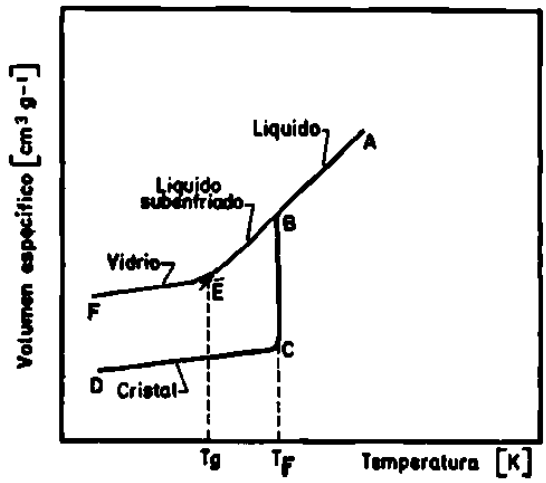

Figura 2.7. Temperatura Vs calor específico. [1]

posee estructura cristalina; sino que, está congelado en condiciones estructurales propias de una temperatura superior. La amplitud del intervalo de transformación depende de la velocidad con la que se llevó a cabo el enfriamiento.

Si bien es correcto hablar de un intervalo de transformación, es costumbre hacer referencia a una sola temperatura. Esta temperatura es conocida como la temperatura de transición vítrea T_g. La T_g se calcula como la intersección de las pendientes en la curva de densidad específica *Vs* temperatura (figura 2.7), esto también se puede verificar en gráficos con transformaciones de segundo orden como entropía *S* y entalpía *H*. Se acostumbra reportar la rapidez de enfriamiento a la cual se mide esta temperatura, la cual se encuentra en el intervalo de 5 a 20 °C/min. Por convención se habla de líquidos viscoelásticos cuando $T>T_g$ (cuerpos deformables) y de vidrios cuando $T<T_g$ (cuerpos rígidos y frágiles).

2.6- Propiedades mecánicas del vidrio

Si bien la dureza y; por lo tanto, la alta resistencia del vidrio al rayado lo emplaza en una condición de ventaja con respecto a otros materiales, su fragilidad y baja resistencia a la fractura es un menoscabo para diferentes aplicaciones de este material.

El vidrio es un material considerado como elástico y sólido Hookeano; es decir, cumple la ley de Hooke. Este científico enunció en 1678 su teoría en forma de un anagrama, tal como era costumbre en esa época: "***ceiiinosssttuv***". En latín significa *"ut tensio sic vis"*, que traducido al español es: "como es el esfuerzo es la deformación"[19]. Esto se expresa en la ecuación 6.3, donde σ_{ij} es el esfuerzo de tensión, C_{ijkl} es el tensor de constantes elásticas (*Stiffnes*) y, ε_{kl} es la deformación.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad \text{(Ec. 2.3)}$$

Los vidrios por debajo de T_g se comportan como sólidos elásticos ideales y cumplen la ley de Hooke.

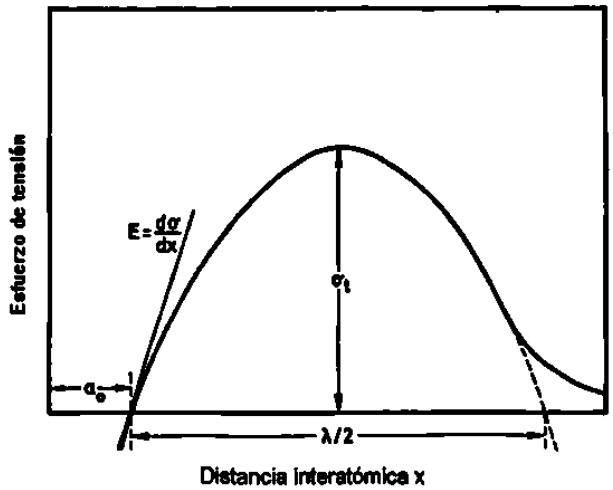

Figura 2.8. Esfuerzo de tensión en función de la separación interatómica.[20]

2.6.1- Resistencia mecánica teórica del vidrio

Sobre un cuerpo pueden actuar dos tipos de fuerzas: fuerzas de cuerpo (*body forces*) y fuerzas superficiales. Un ejemplo de las primeras es el peso, las fuerzas superficiales son producidas por cargas externas. El esfuerzo puede definirse como la resistencia interna del cuerpo a las fuerzas externas. Se puede concluir que la resistencia mecánica de los materiales es la medida del esfuerzo que estos pueden soportar. Distintos autores se basan en un diagrama de esfuerzo de tensión como función de la distancia interatómica para estimar el valor teórico de la resistencia mecánica del vidrio (ver figura 2.8). Aplicando este modelo a la sílice (Si-O) y ajustando la curva a una función sinusoidal tenemos:

$$\sigma = \sigma_t sen \frac{2\pi x}{\lambda} \qquad \text{(Ec. 2.4)}$$

Donde σ_t es el esfuerzo de tensión máximo teórico requerido para producir separación de Si-O, $\lambda/2$ es el intervalo de variación de las fuerzas interatómicas y, a_0 es la distancia de equilibrio entre Si-O. Por otra parte, la tensión en función de la distancia varia de la siguiente manera (Ec. 2.5).

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \qquad \text{(Ec. 2.5)}$$

Cuando la distancia x se aproxima al valor de a_0, entonces $\cos(2\pi x/\lambda)$ toma un valor muy próximo a 1, por lo tanto:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{2\pi}{\lambda}\sigma_t \qquad \text{(Ec. 2.6)}$$

Por otra parte, el módulo de Young es:

$$E = \frac{\sigma}{X / a_0} \qquad \text{(Ec. 2.7)}$$

Y considerando su valor constante:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{E}{a_0} \qquad \text{(Ec. 2.8)}$$

Igualando las ecuaciones 2.8 y 2.6 se tiene:

$$\sigma_t = \frac{E\lambda}{2\pi a_0} \qquad \text{(Ec. 2.9)}$$

Ahora suponiendo que la distancia de equilibrio sea $\lambda/2$ y para un valor de E=7.2x10^{10} N/m^2, se calcula para la sílice una resistencia teórica de ~2.2x10^{10} N/m^2. Para vidrios sódico-cálcicos se calcula una resistencia teórica de aproximadamente 7000 MPa [20].

2.6.2- Resistencia mecánica real del vidrio

Los valores de resistencia mecánica obtenidos experimentalmente en vidrios se hallan situados muy por debajo del valor teórico calculado[1], teóricamente estos valores son del orden de 7000 MPa, mientras que los valores experimentales se encuentran en el orden de 100 MPa [20]. La primera explicación a la discrepancia entre el valor teórico y los valores obtenidos sobre la resistencia mecánica de los vidrios fue postulada por Griffith en 1920 [3]. La mecánica del medio continuo establece que un material no debe poseer cavidades o huecos [21]; en tal caso, el esfuerzo es único a través de todo el material, de lo contrario, existen concentraciones de esfuerzos localizadas. Griffith propuso que en la superficie del vidrio existe un conjunto de microgrietas las cuales actúan como concentradores de esfuerzos, esta concentración de esfuerzos es de suficiente magnitud para disminuir considerablemente la resistencia mecánica. Griffith estableció el siguiente criterio para la propagación de una grieta: *Una grieta se propagará cuando el decremento en la energía de deformación elástica es por lo menos igual a la energía requerida para crear una nueva grieta*. Griffith estimó el cambio en la energía que resulta cuando una grieta elíptica (ver figura 2.9) está contenida en una placa de longitud infinita (condición de deformación planar). Griffith calculó el decremento en la energía por unidad de

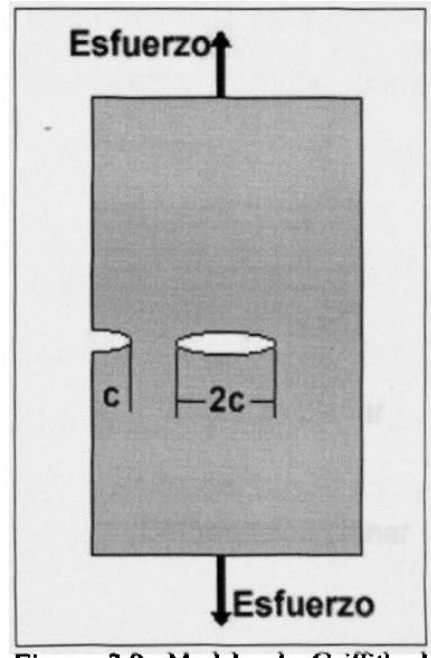

Figura 2.9. Modelo de Griffith de una placa conteniendo una grieta elíptica.

espesor de la placa debido a la presencia de la grieta basado en el al cálculo de distribución de esfuerzos realizado por Inglis [22] y encontró que este es igual a $\pi\sigma^2c^2/E$. El incremento en la energía por unidad de espesor debido a la presencia de dos nuevas superficies es igual a $2cx2\gamma_S$. Por lo tanto, el cambio en la energía potencial de la placa cuando contiene una grieta elíptica está descrito en la siguiente ecuación:

$$U-U_o=4c\gamma_S-\frac{\pi\sigma^2c^2}{E} \qquad \text{(Ec. 2.10)}$$

Donde U es la energía potencial por unidad de espesor cuando la grieta está contenida en la placa, U_o es la energía potencial por unidad de espesor cuando no hay presencia de grieta en la placa, σ es el esfuerzo aplicado, c es la media longitud de la grieta, E es el módulo de Young y γ_S es la energía superficial. Conforme la grieta se propaga, la energía de deformación decrece pero se forman nuevas superficies. La grieta es estable cuando los componentes de la energía se balancean; de lo contrario, la grieta es inestable, *i.e.*, se propaga. Para obtener la condición de equilibrio se iguala a cero la primera derivada de la energía potencial con respecto a la longitud de la grieta; ya que, la energía potencial U_o es la energía en ausencia de grieta, entonces la ecuación es la siguiente:

$$\frac{\partial U}{\partial a}=4\gamma_S-\frac{2\pi\sigma^2c}{E}=0 \qquad \text{(Ec. 2.11)}$$

O bien:

$$2\gamma_S=\frac{\pi\sigma^2c}{E} \qquad \text{(Ec. 2.12)}$$

Reordenando la ecuación 2.12 se tiene:

$$\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma_S}{\pi c}} \qquad \text{(Ec. 2.13)} \qquad \text{Esfuerzo planar}$$

$$\sigma_c=\sqrt{\frac{2E\gamma_S}{\pi a\left(1-\upsilon^2\right)}} \qquad \text{(Ec. 2.14)} \qquad \text{Deformación planar}$$

Las ecuación 2.13 y 2.14 sirven para calcular el esfuerzo tensíl necesario σ_0 para propagar una grieta con morfología elíptica de longitud $2c$ en condiciones de esfuerzo planar y deformación planar respectivamente. ν es la razón de Poisson.

2.6.2.1- Fragilidad del vidrio

J. Sehgal *et al* [23] propusieron en 1995 un nuevo método para estimar la fragilidad del vidrio, este método se basa en un ensayo de microdureza. En la figura 2.10 a) se aprecia una micrografía característica de la huella de un indentador piramidal y las microgrietas generadas en el vidrio a causa de su fragilidad. Este método emplea parámetros como la longitud media de la grieta y la longitud media de la diagonal de la huella del indentador, ver figura 2.10 b).

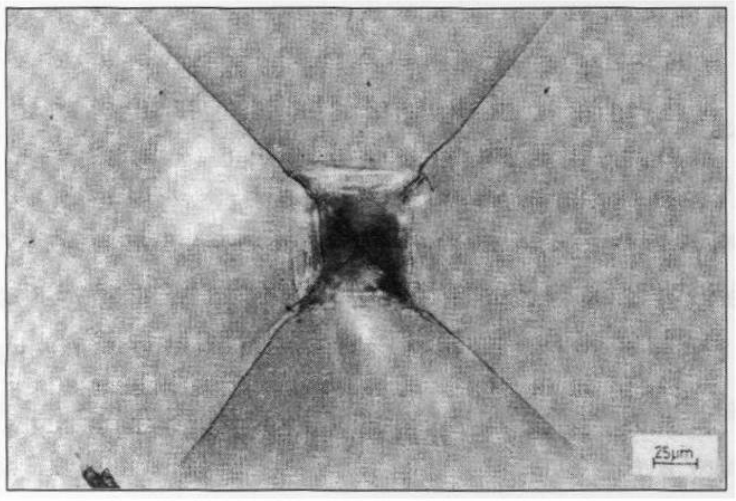

Figura 2.10 a). Micrografía característica de un ensayo de microdureza realizado en vidrio sódico-cálcico.

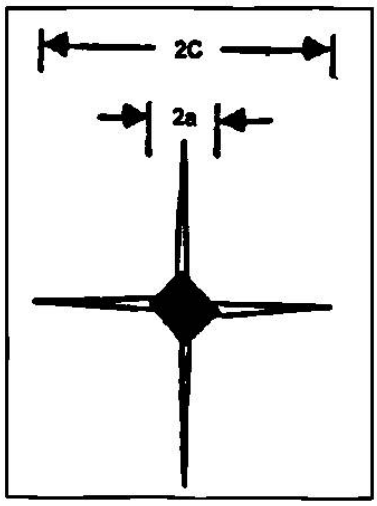

Figura 2.10 b) Esquema de los parámetros medidos en el análisis de fragilidad [20]

En 1998, Sehgal [24], replanteo su método y propuso una ecuación para medir el "Índice de fragilidad" (Ec. 2.15)

$$B = \gamma P^{-1/4}\left[\frac{C}{a}\right]^{3/2} \qquad \text{(Ec. 2.15)}$$

Donde B es índice de fragilidad en $\mu m^{-1/2}$, P es la carga aplicada en N, γ es una función del módulo de Young y la dureza Vickers: $\gamma = 31.3x10^{-3} H^{3/4} / E^{1/2}$. La tabla 2.3 muestra el valores característicos de estos parámetros para vidrios sódico-cálcicos según Sehgal.

Tabla 2.3 [24]
Propiedades de vidrios del sistema Na_2O-CaO-SiO_2

Composición (%)			Propiedades		
Na_2O	CaO	SiO_2	Dureza (GPa)	Módulo de Young (Gpa)	Índice de fragilidad B ($\mu m^{-1/2}$)
15	5	80	0.9	67	5.8
10	10	80	0.92	72	6.1
20	5	75	0.83	65	6.1
15	10	75	0.88	72	6.5
10	15	75	0.88	75	6.7
20	10	70	0.80	69	7.0

2.6.3- Métodos para mejorar la resistencia mecánica del vidrio

Estos métodos se clasifican en dos categorías generales: métodos superficiales y métodos volumétricos (*bulk methods*). Los métodos superficiales incrementan la resistencia mecánica del vidrio; mientras que, los métodos volumétricos incrementan la resistencia mecánica, la tenacidad y son empleados para evitar la falla catastrófica del vidrio. En este trabajo se emplea un método superficial conocido como templado químico, en las siguientes secciones se hace una breve revisión de los métodos superficiales haciendo especial énfasis en el templado químico o intercambio iónico.

2.6.3.1- Métodos superficiales

La fractura de los materiales frágiles inicia invariablemente en la superficie debido a la presencia de defectos (§ 2.6.2); por lo tanto, es posible mejorar la resistencia mecánica del vidrio removiendo o minimizando estos defectos o, situando a la superficie en un estado de compresión.

2.6.3.1.1- Ataque químico y pulido con flama

El método de ataque químico consiste en remover defectos superficiales mediante un ataque químico. En el caso de los vidrios sódico-cálcicos se suele emplear una solución de HF, se puede emplear otro ácido como H_2SO_4 para remover el agua formada por la reacción de ácido fluorhídrico con el vidrio.

Mediante pulido con flama se remueven los defectos superficiales calentando ligeramente la superficie. El incremento en resistencia obtenido por este método es transitorio debido a que el manejo de las piezas genera nuevos defectos.

2.6.3.2- Templado físico

Estos métodos consisten en formar una superficie sometida a esfuerzos de compresión. El esfuerzo tensil que causa la propagación de la microgrieta debe exceder el esfuerzo de compresión en la superficie, mientras esto no ocurra, la grieta no se puede propagar, gracias a esto se obtiene el incremento en la resistencia mecánica. Para impartir una resistencia optima, la profundidad de la superficie a compresión debe ser mayor que el tamaño promedio de las microgrietas, *i.e.*, mayor a 50μm. El templado físico consiste en enfriar rápidamente la superficie del vidrio (desde una temperatura superior a T_g) hasta una temperatura menor a T_g. Esto se logra mediante aire frío comprimido. Una vez que la superficie se ha enfriado hasta una temperatura menor a T_g, ésta se comporta como un sólido rígido Hookeano; mientras que, el interior del cuerpo es una masa viscoelástica y, por lo tanto, se contrae generando un estado de esfuerzos aproximadamente parabólico (ver 2.11). El esfuerzo de compresión en la superficie es aproximadamente el doble del esfuerzo tensil en el interior. La principal limitante de este método es la geometría de las piezas a ser tratadas, estas deben poseer una forma relativamente sencilla, además de un espesor mayor a 2 mm.

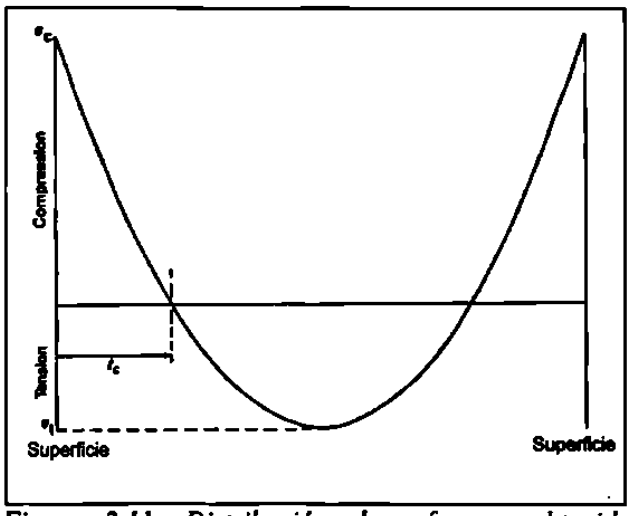

Figura 2.11. Distribución de esfuerzos obtenida mediante templado físico.[20]

2.6.3.3- Templado químico

El templado químico posee gran ventaja con respecto al templado físico; esto es, cualquier geometría puede ser empleada, además se pueden tratar secciones de espesores menores a 2mm, esto es debido a que el templado químico no emplea

gradientes de temperatura. El tratamiento térmico en el templado químico se lleva a cabo a temperaturas menores a T_g; por lo tanto, los problemas relacionados con la deformación del cuerpo no se manifiestan en este proceso. El intercambio iónico consiste en sustituir en la superficie iones de radio iónico r_1 por iones de radio r_2 siendo $r_2>r_1$. Este intercambio iónico tiende a expandir la estructura del vidrio, esta expansión se encuentra limitada por el interior del vidrio, consecuentemente, la superficie del vidrio se encuentra en un estado de compresión. El gradiente de esfuerzos típico de este tratamiento se muestra en la figura 2.12. En 1962 Kristler empleó este método en vidrios sódico-cálcicos tratados con nitrato de potasio [20]. El objetivo en este caso es cambiar iones Na^+ (r=0.095 nm) por iones de K^+ (r=0.133 nm). Ya que el intercambio iónico es un proceso de difusión de masa; esto es, es un proceso dependiente del tiempo y la temperatura, el tiempo requerido para lograr un espesor de superficie comprimida determinado está limitado por la temperatura. Si el intercambio iónico se lleva a cabo a temperaturas cercanas a T_g, los esfuerzos generados se relajan rápidamente o eliminados por el flujo viscoso del vidrio.

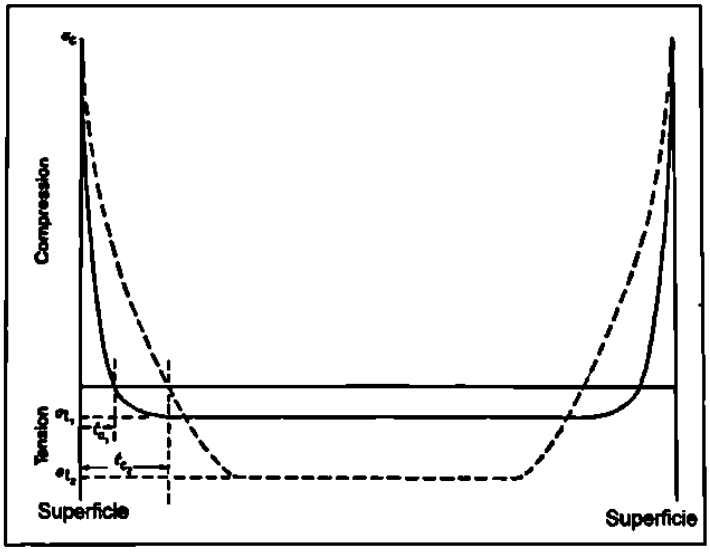

Figura 2.12. Distribución de esfuerzos obtenida mediante templado químico.[20]