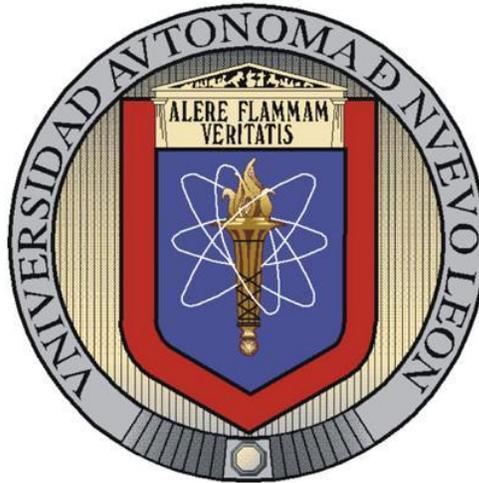


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“EFECTO DE LA INSERCIÓN DE NANOPARTICULAS  
CRISTALINAS EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL  
VIDRIOSÓDICO-CÁLCICO”**

**P R E S E N T A:**

JOSE CIRILO GARAY CASTILLO

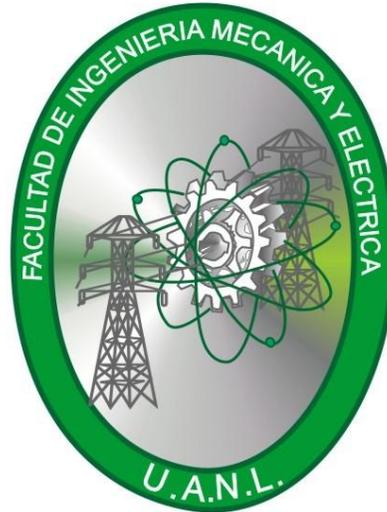
**T E S I S**

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

JUNIO 2011

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“EFECTO DE LA INSERCIÓN DE NANOPARTICULAS  
CRISTALINAS EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL  
VIDRIO SÓDICO-CÁLCICO”**

**PRESENTA:**  
**JOSE CIRILO GARAY CASTILLO**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**JUNIO 2011**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de evaluación recomendamos que la tesis **“EFECTO DE LA INSERCIÓN DE NANOPARTICULAS CRISTALINAS EN LA TENACIDAD A LA FRACTURA DEL VIDRIOSÓDICO-CÁLCICO”** realizada por el alumno JOSÉ CIRILO GARAY CASTILLO, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

---

Dra. Ana María Guzmán Hernández  
Asesor

---

M.C. Héctor Ariel Alejo García  
Revisor

---

Dra. Dora Irma Martínez Delgado  
Revisor

Vo. Bo.

---

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Junio de 2011

# Dedicatoria

*Con todo mi cariño y admiración a mi Familia:*

*Mamá, Pepón, Irene, Miguel, Tía Mary que son esa energía infinita que me reactiva para lograr todos los objetivos que me he trazado. Mi razón de ser y por lo cual soy vale dar ese esfuerzo extra cada día de mi vida.*

*A los tres reyes magos: Agustín, Inge. Serrano y Eleazar por la confianza, consejos, todo el conocimiento que me regalaron, en especial a Agustín Moreno Jim por todo el apoyo, por siempre creer en que yo podía, por aguantarme tantos altibajos y motivarme enseñándome que siempre existe una forma correcta de hacer la cosas.*

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado para la realización de mis estudios de Maestría.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica sobre todo al posgrado en Materiales por haberme recibido con los brazos abiertos y permitirme desarrollarme en el ámbito de la investigación durante toda mi estancia de la maestría.

A mi asesor el Ingeniero Héctor Alejo García por ser mi maestro en el área del vidrio por compartirme de su gran experiencia y guiarme durante todo el proyecto, por siempre exigirme dar más cuando hacia mi trabajo, pero sobre todo gracias a la entrega y disciplina que tiene para realizar su trabajo, logró contagiarme para yo querer ser el mejor en todo lo que realizo.

A la doctora Ana María Guzmán Hdez. por su orientación y paciencia durante la realización de la tesis.

Al doctor Ramiro Quintanilla Licea por ser la primera persona que me introdujo en el mundo de la investigación por enseñarme el valor de ayudar a las personas sin esperar recibir algo a cambio, por sus frases que han marcado mi vida profesional: “La investigación nunca descansa”, La confianza es buena siempre y cuando este fuera del laboratorio” y “No puedes ser alguien en la vida si duermes más de cinco horas al día”.

A Valuatec Servicios Técnicos mi casa durante casi cuatro años

A los doctores Arturo Juárez y Hugo Guajardo por esas clases tan completas y enriquecedoras que son modelos de cómo se debe dar una clase de ciencia.

A mis compañeros de licenciatura Fernando Ortiz y José Giancarlo Valdez porque siempre estuvieron conmigo en momentos buenos y malos.

A todas las personas que de alguna manera estuvieron involucradas durante el desarrollo de este proyecto, compañeros del posgrado, maestros, etc.

# INDICE

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	1
INTRODUCCIÓN .....	<b>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</b>
RESUMEN .....	3
HIPÓTESIS .....	3
OBJETIVO GENERAL .....	4
OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	4
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	5
MARCO TEORICO .....	5
2.1 Historia.....	5
2.2 Conceptos Generales del vidrio.....	7
2.2.1 Definición .....	7
2.2.2 Estructura del SiO <sub>2</sub> .....	8
2.2.3 Estructura del vidrio .....	9
2.2.4 Materias primas para la fabricación del vidrio sódico-cálcico .....	11
2.2.5 Proceso de fabricación del vidrio.....	14
2.2.6 Propiedades generales del vidrio.....	16
2.3 Propiedades mecánicas del vidrio.....	17
2.3.1 Resistencia mecánica del vidrio.....	17
2.3.2 Fractura.....	18.
2.3.3 Ensayos de Dureza.....	21
2.3.4 Tenacidad a la fractura .....	24
2.4 Nanotecnología .....	27
2.5 Óxidos de zirconio .....	29
2.6 Óxidos de Aluminio .....	30
2.7 Óxidos de Titanio .....	31
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	33
ANTECEDENTES .....	33
3.1 Síntesis de nanopartículas de óxidos de Aluminio, titanio y zirconio .....	33
3.2 Medición de propiedades mecánicas en cerámicos y mejoras al vidrio .....	36
3.3 Efecto de adicionar nanoparticulas en vidrio .....	37
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	39
DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	39
4.1 VIDRIO DE TRABAJO Y PROCESO DE FUSIÓN .....	39
4.1.1 Proceso de fusión de vidrio .....	39
4.2 Técnicas de Caracterización.....	42
4.2.1 Análisis Químico del Vidrio .....	42
4.2.2 Espectrometría de Fluorecencia de Rayos X.....	43
4.2.3 Espectrofotometría de Plasma de chispa Inducido (ICP).....	44
4.3 Caracterización de las Síntesis de compuestos nano estructurados .....	45
4.3.1 Difracción de Rayos X .....	45
4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	46
4.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	46
4.3.3.1 Preparación de muestras para observación en MEB y MET .....	48

4.4 Pruebas Mecánicas .....	49
4.4.1 Microdureza Vickers .....	49
4.5 Síntesis de Nanopartículas .....	51
4.5.1 Síntesis de Nanopartículas de $ZrO_2$ .....	51
4.5.2 Síntesis de Nanopartículas de $Al_2O_3$ .....	53
4.5.3 Síntesis de nanopartículas de $TiO_2$ .....	54
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>55</b>
RESULTADOS .....	55
5.1 Análisis de la composición química del vidrio .....	55
5.2 Síntesis y caracterización de Nanopartículas de $ZrO_2$ estabilizadas con $CaO$ .....	56
5.2.1 Análisis químico .....	57
5.2.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	57
5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	59
5.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de aluminio .....	62
5.3.1 Análisis químico .....	62
5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX) .....	63
5.3.3 Microscopía electrónica de transmisión STEM y MET .....	63
5.4 Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de titanio .....	67
5.4.1 Difracción de Rayos X .....	67
5.4.2 Microscopía electrónica de transmisión STEM y MET .....	68
5.5 Ensayos de Microdureza de las probetas realizadas .....	70
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>82</b>
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	82
<b>ANEXO 1</b> .....	<b>85</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>127</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>133</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	<b>135</b>
<b>RESUMEN AUTOBIOGRAFICO</b> .....	<b>136</b>

# CAPITULO 1

---

## Introducción

En un mundo de competencias crecientes, como resultado de la globalización y la competitividad internacional, la industria del envase de vidrio vive uno de sus más grandes desafíos, la de incursionar en una dinámica acelerada de desarrollo de nuevos productos, que para permanecer y capturar nuevos mercados internacionales, está llamado a jugar desde el punto de vista comercial, un papel cada vez más importante. Por esta razón, dotar a un producto de personalidad propia a través del envase, es una de las claves para diferenciarlo de la competencia.

Todos los productos proyectan una imagen al exterior, siendo de vital importancia el impacto visual que estos transmiten al consumidor. Este hecho será determinante a la hora de efectuar una compra por lo que es imprescindible analizar, estudiar y diseñar un envase adecuándose al público al que va dirigido. El envase de vidrio tiene una importante misión, la de servir como elemento de marketing, como medio de comunicación, de venta y de imagen de la marca y del producto. Este punto cobra cada vez más importancia, sobre todo si se tiene en cuenta la tendencia a incrementarse las ventas en autoservicios, donde el envase está sólo y tiene que suplir las labores que antes realizaba el vendedor. Por ello, el envase es un elemento esencial de identidad de la marca y, por lo tanto, de su poder de seducción.<sup>[1]</sup>

Diseñar es innovar, es la búsqueda de una idea que satisfaga de la mejor forma posible al consumidor y que además nos diferencie de la competencia. En este sentido, la industria vidriera está preparada para afrontar a un mercado, como es el de productos alimenticios, que está en constante evolución y que exige soluciones innovadoras.

Para ello dispone de Centros de Investigación y Desarrollo, apoyados en las nuevas tecnologías, que están dedicados en exclusiva a la evolución de los envases de vidrio. Unos centros que cuentan con los mejores profesionales especializados en ofrecer soluciones acordes con las necesidades de los mercados de alimentación y bebidas.

El vidrio, con sus posibilidades de colores, formas, texturas y opciones de decoración, brinda múltiples posibilidades para que la marca adquiera una identidad única que sea fácilmente identificable por el consumidor. Es más, gracias a sus mejoras tecnológicas y al constante desarrollo de los productos, el envase de vidrio aporta un valor añadido al producto que contiene, proporcionándole protección, innovación y diferenciación a través del color, la forma y la decoración. <sup>[2]</sup> Difícil es imaginarse hoy en día una sociedad que no utilice el vidrio. Todos nosotros lo conocemos por, su transparencia, su peso, sus diferentes formas y colores. Lo empleamos sin mayor problema, sabiendo que por su fragilidad se puede romper fácilmente.

De acuerdo a lo anterior el objetivo de este trabajo es buscar la síntesis de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , obtenidos por diversas rutas de síntesis químicas, para su posterior inserción en diferentes concentraciones dentro de una matriz vítrea con el fin de observar los cambios que producen en la tenacidad a la fractura del vidrio sílico-sódico-cálcico, dicho efecto será evaluado con la técnica de indentación por medio de microdureza Vickers.

## RESUMEN

El presente trabajo consistió en la síntesis de nanopartículas de óxidos de zirconio, aluminio y titanio para posteriormente ser insertadas dentro de la matriz vítrea del vidrio sódico-cálcico con el fin de evaluar el cambio que producen en la tenacidad a la fractura del vidrio.

Las síntesis de nanopartículas se realizaron por vía gelación-combustión para los óxidos de zirconio y aluminio, mientras que en el caso de las nanopartículas de óxido de titanio por medio de técnica hidrotermal.

Los cambios provocados en la tenacidad a la fractura del vidrio fueron determinadas usando la técnica de indentación por medio de la evaluación de microdureza Vickers, para posteriormente los resultados obtenidos evaluar la tenacidad a la fractura por medio de la ecuación de Niihara.

Se realizó un diseño de experimentos de las inserciones variando las concentraciones añadidas al vidrio, además se evaluó un vidrio comercial para obtener un valor de referencia real.

Dentro de los resultados obtenidos encontramos un aumento hasta del 23% en la tenacidad a la fractura al insertar nanopartículas de óxido de zirconio y de un 19.6% al usar nanopartículas de óxido de aluminio, en tanto un 6% en el uso de nanopartículas de óxido de titanio

## HIPÓTESIS

La inserción de nanopartículas de óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) en la matriz de vítrea mejorará la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  del vidrio

## OBJETIVO GENERAL

Mejorar la tenacidad del vidrio a través de nanopartículas de ciertos compuestos, con lo que se abre la posibilidad de fabricar recipientes de este material con paredes más delgadas, y que a su vez los haga más viable al presentar menor peso con las mismas o mejores propiedades de resistencia.

## OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Realizar la síntesis de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$
- Caracterizar las nanopartículas antes sintetizadas
- Formulación y caracterización del vidrio de trabajo
- Realizar las pruebas de microdureza a las probetas obtenidas
- Analizar el efecto de las nanopartículas en la tenacidad a la fractura del vidrio

# CAPÍTULO 2

## Marco Teórico

### 2.1 Historia

El vidrio en su estado natural fue uno de los primeros elementos utilizados por el hombre, antes de que fuera capaz de fabricarlo artificialmente. El hombre primitivo utilizó la obsidiana, de origen volcánico, para la obtención de piezas largas y puntiagudas, como cuchillos, puntas de flecha y lanzas. Civilizaciones más adelantadas lo disfrutaron en calidad de joyas, espejos y gran cantidad de objetos diferentes que se han ido encontrando por todo el mundo. No se sabe a ciencia cierta dónde y cuándo comenzó su fabricación artificial, algunos historiadores sitúan ese hecho alrededor del año 2 a. C., pero podría haberse obtenido accidentalmente por fusión de arena y sosa en un fuego abierto<sup>[3]</sup>

Básicamente, el principio de fabricación del vidrio ha permanecido invariable desde sus comienzos, pues las principales materias primas y las temperaturas de fusión no han sido modificadas. Sin embargo, las técnicas se han transformado para conseguir un proceso de producción más acelerado, y los investigadores han elaborado diferentes compuestos para combinarlos con el material bruto y así variar las propiedades físicas y químicas, de manera que sea posible disponer de una amplia gama de vidrios para diversas aplicaciones.

A finales del siglo XX, en medio de todas las tecnologías, sistemas económicos, comerciales, ecológicos y de comunicación, aún seguimos percibiendo con sensibilidad e interés, la importancia social y económica de la industria del envase y el embalaje en su finalidad no sólo de conservar y transportar un producto, sino de la repercusión económica y social.

Durante las etapas de producción de un artículo, hasta final envío al público, los fabricantes y comerciantes deben enfrentarse cada día a un mercado y una sociedad más exigente, en donde el envase tiene que satisfacer no solo la necesidad de contener, proteger, preservar, comercializar y distribuir mercancías, sino, también los alcances de su disposición posterior a su uso principal, la reutilización y reciclaje de los materiales, los impactos ecológicos, por lo que se crea la necesidad de diseñar envases adecuados, que hace obvia la necesidad de generar y transmitir los conocimientos de la tecnología, mercadotecnia, historia y diseño del envase y embalaje.

Hasta la década de 1980, gran parte de la industria refresquera contaba con el vidrio como principal materia prima para su almacenaje. Treinta años después, esa tendencia está a la baja, pues sólo un porcentaje menor de bebidas que se encuentran en el mercado utilizan este tipo de envases, a pesar de que los consumidores perciben mejor sabor de estos productos en botellas de vidrio. <sup>[4]</sup>

El vidrio tiene mayor resistencia mecánica que un acero, pero esa misma propiedad lo hace frágil a los impactos. Así, por ejemplo, una pequeña grieta en la pared de este material puede propagarse rápidamente, y en consecuencia hacerlo fallar. De hecho, en antaño la solución que se tenía a este problema era engrosar las paredes de vidrio de las botellas, lo que significaba un alto costo de transportación debido a que su peso se incrementaba, lo que resultó determinante para que la industria optara por el plástico o aluminio en vez del material cerámico.

El vidrio sanitariamente es de mejor calidad que el PET, sobre todo en productos de alto valor comercial como la cerveza, conservas o bebidas

refrescantes, además de tener un periodo de vida mayor en el ciclo de envasado, por lo que resulta un elemento interesante para plantearle mejoras.

## 2.2 Conceptos generales del Vidrio

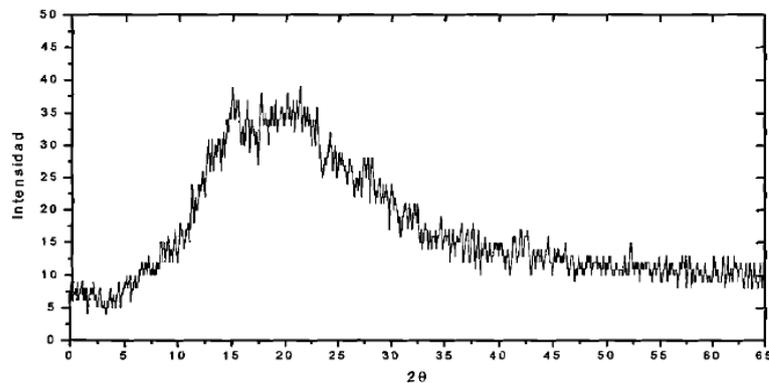
### 2.2.1 Definición

Tradicionalmente se ha acostumbrado a denominar como vidrio, al material producto de la fusión de materiales inorgánicos (óxidos), que al enfriarse toman una condición de estado rígido sin cristalizar. En cuanto a su composición química, y desde el punto de vista estrictamente científico, el vidrio es un orto silicato de sodio y calcio (formula aproximada  $\text{Na}_2\text{O} \bullet 3\text{CaO} \bullet 6\text{Si}_2\text{O}$ ) de estructura desordenada y no cristalina cuya apariencia óptica puede ser transparente incolora o coloreada, por otra parte el vidrio es definido por la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (ASTM) como un producto de fusión inorgánico el cual se ha enfriado sin dejarlo cristalizar <sup>[5]</sup>.

Si partimos que considere al vidrio como un sólido que prescinde de cristalización, y nos basamos exclusivamente en determinadas propiedades físicas del material, con límites establecidos para cada estado que tome el mismo para diferentes temperaturas, podría aplicarse al vidrio el nombre de sólido amorfo, lo cual deja esta denominación solo para bajas temperaturas. Por otra parte se ha demostrado que los vidrios presentan mayor grado de ordenación estructural (a corto alcance) que los cuerpos amorfos, por lo que la denominación de líquido sub-enfriados no es aplicable.

Los cuerpos vítreos se caracterizan por una serie de propiedades generales y comunes a todo ellos por ejemplo el vidrio no presenta ninguna transformación de estructura molecular, aunque se varíen las temperaturas desde el estado líquido hasta formar un sólido rígido, lo cual es debido a su semejanza con los materiales amorfos (Fig. 1). Por otro lado el vidrio puede llegar a formar cristales lo cual es un defecto grave, puesto que se

presentan esfuerzos elevados, concentrados en las orillas de dichos cristales que hacen que la resistencia mecánica se vea fuertemente afectada, dicha formación de cristales lo hace prácticamente inservible y esta condición se denomina desvitrificación. El hecho de que sin embargo los vidrios pueden mantenerse indefinidamente a temperatura ambiente sin presentar señales de cristalización, se debe a que su viscosidad prácticamente infinita impide su desvitrificación.



*Fig. 1 Diagrama de difracción de Rayos X de un vidrio sílico-sódico-cálcico comercial*

Resumiendo, se puede decir que los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenadas químicamente complejas y variadas, y tecnológicamente con propiedades y aplicaciones muy diversas. El hecho de que los vidrios no se sometan a las leyes termodinámicas ni cristalográficas y que no respeten ningún tipo de compromisos estequiométricos, hace más difícil su estudio e impide generalizaciones.

### 2.2.2 Estructura del SiO<sub>2</sub>

El cuarzo cristalino con estructura hexagonal es la unidad básica estructural donde cuatro átomos de oxígeno, cercanamente espaciados, rodean y sujetan entre ellos a un pequeño átomo de silicio. Ambos tienen asignado un radio atómico, y la distancia entre los centros de los átomos en el cristal es la suma de los dos radios. Teóricamente los átomos no son esferas

sólidas, pero los diámetros asignados incluyen una esfera de influencia en el segmento más lejano de las partes del átomo [6]. La relación de un silicio para cuatro oxígenos satisface las cargas eléctricas de estos elementos con cada oxígeno ligando dos átomos de silicio, lo cual provee un encadenamiento necesario para una estructura masiva. Este es un sólido tetraédrico, con un determinado número de estas combinaciones tetraédricas, y con todos los oxígenos ligando para formar una estructura fuerte como se observa en la Fig. 2

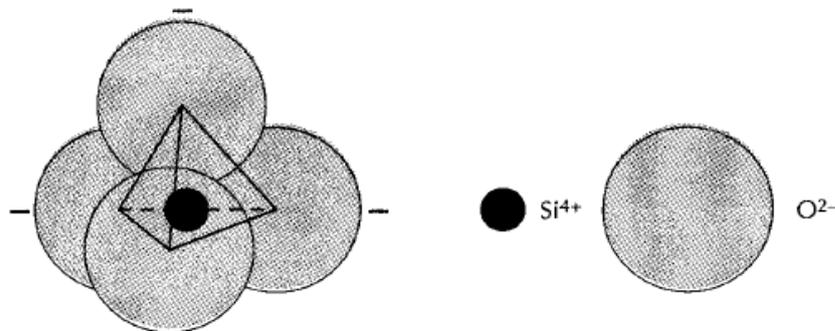
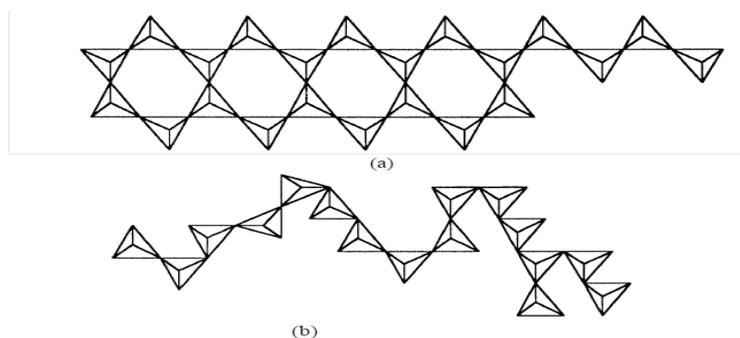


Fig. 2 Tetraedro silicio-oxígeno  $SiO_4$

### 2.2.3 Estructura del Vidrio

La estructura inorgánica de los vidrios está basada en el dióxido de silicio (cuarzo) que proporciona la arena sílica. Cuando los cristales de cuarzo funden a muy alta temperatura y se transforman en un líquido viscoso, rompen muchos enlaces de oxígeno. Durante el enfriamiento del vidrio, la viscosidad se resiste al flujo requerido para que los átomos se puedan acomodar en las posiciones necesarias para formar un cristal. [7] La cadena estructural resultante, con un arreglo al azar de formas tetraédricas (no todas con seis lados, pero algunas con cuatro, cinco, siete y hasta ocho lados) conduce a una cadena al azar con ningún par de segmentos iguales como se indica en la Fig. 3, donde se observa la falta de cristalinidad en el material. [8]



**Fig. 3 Esquema bidimensional de una red de sílice en: (a).- forma cristalina y (b).- formando un vidrio.**

Cada componente químico que se encuentra dentro de la estructura vítrea juega un papel específico en el proceso de la formación del vidrio tal como se puede ver en la Tabla I, en donde los óxidos formadores de red incluyen óxidos que forman poliedros de óxido los cuales pueden conectarse con la red de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  asociados con el  $\text{SiO}_2$  vítreo. En lo que se refiere a óxidos como el  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ , no forman poliedros de óxido en la estructura del vidrio, en lugar de ello tienden a romper la continuidad de la red del  $\text{SiO}_2$ . Algunos óxidos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  no son por sí mismos formadores de vidrio, pero el catión ( $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$ ) pueden sustituir al ión  $\text{Si}^{4+}$  en un tetraedro de red favoreciendo así a su estabilidad, estos óxidos se conocen como intermediarios.

Tabla I. Papel de ciertos óxidos en la formación del vidrio <sup>[9]</sup>

Formadores de red	Intermediarios	Modificadores de Red
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{ZrO}_2$	$\text{CaO}$
		$\text{MgO}$
		$\text{BaO}$
		$\text{PbO}$
		$\text{ZnO}$

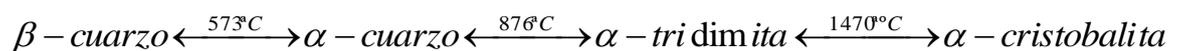
#### 2.2.4 Materias primas para la fabricación de vidrio sódico- cálcico

Las materias primas del vidrio son principalmente arena silica, carbonato de sodio y carbonato de calcio “caliza” y otros compuestos o minerales en menor cantidad, cuya proporción varía dependiendo del tipo de vidrio a fabricar.

Las materias primas se pueden clasificar de acuerdo al papel que desempeñan durante el proceso de fusión como se muestra a continuación [10].

1) Especies formadoras de vidrio (vitrificantes): Estos materiales forman la matriz del vidrio, que en el caso del vidrio sódico-cálcico es la sílice ( $\text{SiO}_2$ ). La sílice es el compuesto más utilizado en los vidrios comerciales y comprende tres cuartas partes de su composición. Se presenta en diferentes formas polimórficas entre las más comunes se encuentran: cuarzo, tridimita y cristobalita.

Los intervalos térmicos de estabilidad de estas fases fueron determinadas por Fenner [11] en 1914 según el siguiente esquema:

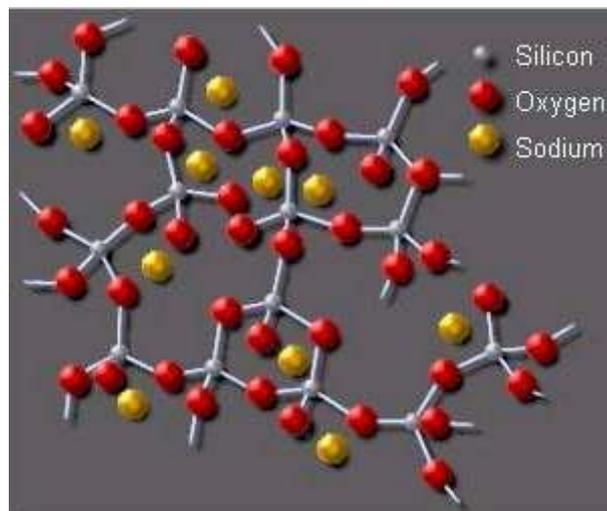


La sílice es el compuesto más abundante de la corteza terrestre, (constituye el 60 % de ella) ya sea en forma libre o combinada, forma parte de minerales, rocas y de restos de origen orgánico, sin embargo es la arena de cuarzo la que se utiliza principalmente en la industria del vidrio. El uso de las arenas sílicas se ve limitada porque tiene que cumplir con las normas de calidad, entre ellas características químicas, granulométricas y mineralógicas. Siendo más importantes, las dos primeras.

La proporción de sílice en la arena debe ser mayor de 98.5%, además el tamaño de grano debe ser menor a 0.8 mm para facilitar la disolución en el fundido. Con frecuencia la arena sílica va acompañada por diversos

materiales como feldespatos ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), caolines ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) y otros minerales que son eliminados por diversos tratamientos de lavado debido a la presencia de algunos iones de cromo, hierro y manganeso debido a sus efectos nocivos en la coloración del producto final.

2) Fundentes: Son óxidos que al romper los enlaces de silicio-oxígeno reaccionan con la materia prima bajando considerablemente el punto de fusión. De todos los óxidos alcalinos el de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) es el que se encuentra en mayor proporción en los vidrios comerciales (alrededor 14%). La fuente de obtención de este óxido es el carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Acomodando un óxido alcalino, muchos de los enlaces de oxígeno son rotos, debido a que existe un exceso de oxígeno ocasionados por la introducción del álcali. (Fig. 4). El átomo de sodio no entra a la estructura pero permanece alrededor en huecos dando neutralidad eléctrica a los enlaces rotos de oxígeno, la cadena es debilitada y funde a menor temperatura.



*Fig. 4 Retículo distorsionado de un vidrio de sílice modificado por la incorporación de  $\text{Na}_2\text{O}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro  $[\text{SiO}_4]^-$  se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura*

3) Estabilizantes. Agregando iones Calcio se romperán más puentes de oxígeno, formando vidrio complejo de iones sodio, calcio y silicio no solubles en agua. Los óxidos de calcio, magnesio son insolubles en agua y transfieren esta característica al vidrio.

4) Compuestos secundarios. Estos materiales mejoran la calidad del vidrio, entre ellos se encuentran

Afinantes: minimizan la formación de burbujas en el producto, el más común es el sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Decolorantes: se utilizan para neutralizar colores, especialmente el que se produce por la presencia de hierro. Ejemplo el selenio (Se), dióxido de manganeso ( $\text{MnO}$ )

Colorantes: proporcionan color al vidrio. Se puede utilizar óxidos o sales de hierro, cobalto, níquel, manganeso, cobre, cadmio y cromo entre otros.

El vidrio sódico-cálcico es solo uno de la gran variedad de vidrios que se encuentran en el mercado algunos de los mayormente producidos se muestran en la tabla II

Tabla II Composiciones de vidrios industriales<sup>[12]</sup>

Vidrio	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	otros	Observaciones
Sílice	+ 99.5							Difícil de fundir y fabricar muy bajo coeficiente de expansión térmica y muy alta resistencia al choque térmico.

Sílice 96 %	96.	<0.2	<0.2	-----	2.9	0.4		
Sódico - cálcico	73	13-14	0.31	10-12	-----	1	4MgO	Baja temperatura de fusión, conformación fácil, durabilidad
Plomo	53-68	5-10	1-10	0-6	-----	2	15-40 PbO	Material más denso con mayor refracción y de dispersión.
Boro- silicato	81	3.5	-----	-----	10		4MgO	
Cerám ica vítrea	70	----	----	----	----	18	4 TiO <sub>2</sub> , 3 Li <sub>2</sub> O	Fácilmente fabricable, resistente al choque térmico, material para hornos

### 2.2.5 Proceso de Fabricación del vidrio

La fabricación (Fig. 5) del vidrio sódico-cálcico es un proceso que consiste en mezclar arena, carbonato y caliza, con pequeñas cantidades de otros materiales para mejorar su calidad. Esta mezcla se somete a un tratamiento térmico hasta alcanzar temperaturas superiores a los 1400 °C. Los materiales por acción del calor se transforman en distintas fases cristalinas que a temperaturas elevadas forman una fase fundida homogénea denominada mezcla vitrificable.

El proceso de vitrificación consiste en seis etapas: <sup>[13]</sup>

Reacción de los componentes y formación del vidrio.

Disolución del excedente de sílice sin reaccionar

Afinado y homogenización

Reposo y acondicionamiento térmico

Conformación

Enfriamiento y recocido

Las primeras cuatro se llevan a cabo dentro del horno de fusión.

Durante este proceso los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones, como la evaporación del agua de humedad, la deshidratación de sales y disociación de los carbonatos y sulfatos, la transformación de las fases cristalinas, la reacción entre diferentes especies químicas, fusión y disolución de las diferentes especies químicas.

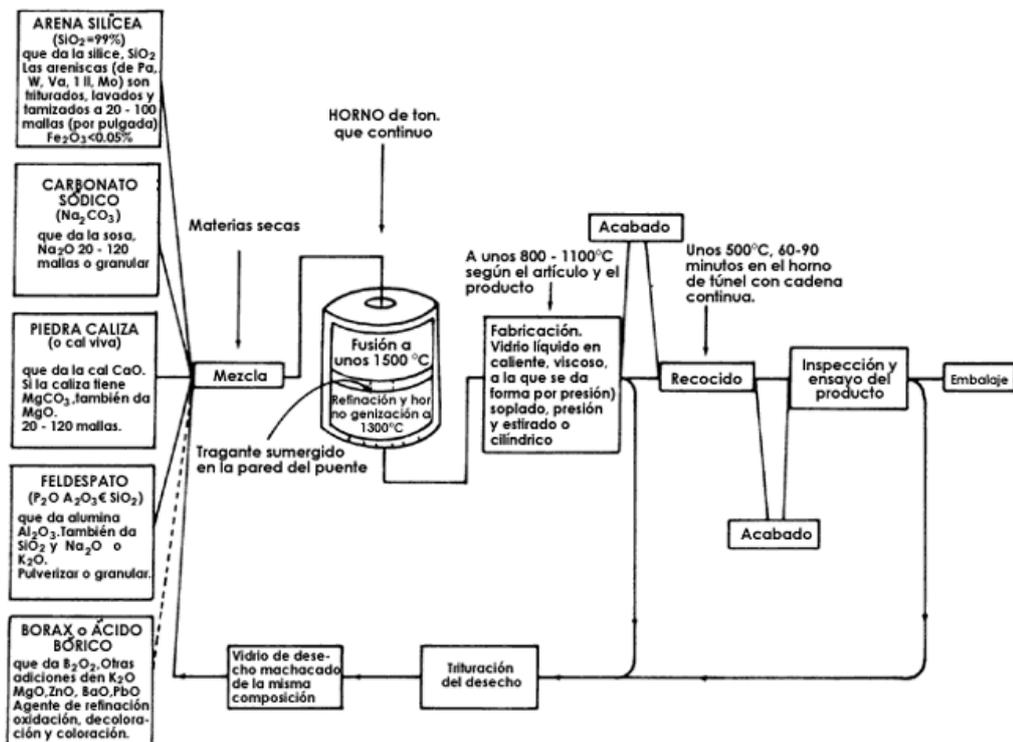
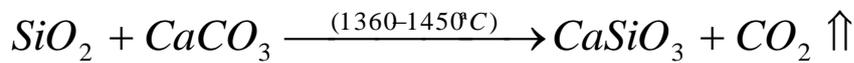
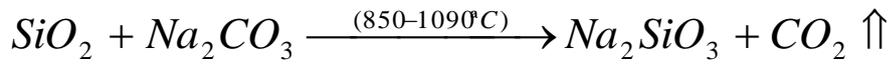


Fig. 5 Proceso de fabricación del vidrio

### 2.2.6 Propiedades Generales del vidrio

Las propiedades del vidrio dependen de las características estructurales y la estructura está condicionada por la composición química y por la historia térmica. Entre las propiedades del vidrio se puede mencionar la viscosidad, definida como la resistencia al deslizamiento que existe entre las moléculas. La viscosidad de un vidrio determina el comportamiento en un amplio intervalo de temperatura.

Ya como producto final el vidrio cuenta con ciertas características como se puede ver en la Tabla III.

Tabla III. Generalidades del vidrio

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Densidad	2,5 Kg/m <sup>3</sup>	Resistencia a la compresión	10.000 Kg/cm <sup>2</sup>
Coeficiente de dilatación térmica	9 x 10 <sup>-6</sup> C	Resistencia a la tracción	Entre 300 y 700 Kg/cm <sup>2</sup> .
Dureza	6 a 7 escala de Mohs		
Modulo de Young	720.000 Kg/cm <sup>2</sup>		
Razón de Poisson	0.23		

Otros aspectos importantes en el proceso de fabricación del vidrio son los siguientes <sup>(14)</sup>:

Punto inferior de recocido (strain). Indica la temperatura del intervalo de relajación y requiere un tiempo de 16 horas para relajar tensiones.

Punto superior de recocido (annealing). Indica la temperatura final del intervalo de relajación y se estima que se tiene 15 min para relajar tensiones.

Punto de reblandecimiento (softening). Punto en el cual el vidrio experimenta alargamiento característico

Intervalo de relajación se le llama así porque en este periodo ocurre el reacomodo estructural del vidrio. Está comprendido entre el strain y el annealing, en este rango ocurren la relajación de tensiones.

Dilatación térmica definida como la dilatación que presentan la mayoría de los materiales por la acción del calor como consecuencia del aumento de energía interna, que determina una mayor amplitud de las vibraciones térmicas moleculares y, por lo tanto una distancia mayor entre los constituyentes estructurales. Este distanciamiento es dependiente de la temperatura y se le denomina coeficiente de expansión. Existen tres tipos de coeficiente el de volumen  $\beta$ , el superficial  $\gamma$ , y lineal  $\alpha$

La historia térmica del material tiene una influencia en el coeficiente de dilatación, representa el grado de relajación estructural del vidrio y las desviaciones de su volumen específico respecto al enfriamiento ideal.

Las tensiones se originan en el periodo de relajación porque al enfriar rápido, la disipación térmica no tiene la misma velocidad en toda la masa, sino que existe un gradiente de temperatura desde el centro de la pieza hacia la superficie. Las capas exteriores se enfrían primero y alcanzan su rigidez contrayéndose antes que las capas internas que están calientes y en estadio plástico.

Al disminuir el gradiente térmico, estas también se contraen, pero no lo hacen libremente, porque existe una fuerza de compresión que genera la rigidez.

### **2.3. Propiedades Mecánicas del vidrio**

#### **2.3.1 Resistencia Mecánica del vidrio**

Por resistencia mecánica entendemos la resistencia que opone el material a la acción de las fuerzas mecánicas externas o internas <sup>[15]</sup>, que dependen

fundamentalmente de la rigidez de los enlaces. Otro factor determinante es la presencia de micro grietas las cuales actúan como concentradores de tensiones y por lo tanto como centros de inicio de fractura. La aparición de micro grietas es debido a la abrasión producida por la manipulación del vidrio o durante el enfriamiento, como consecuencia de las heterogeneidades en el vidrio que provocan tensiones térmicas.

### 2.3.2 Fractura.

La fractura se da cuando el material se rompe debido a la aplicación de una fuerza externa. Normalmente, la fractura se asocia a la estricción y al esfuerzo de fractura de la curva esfuerzo – deformación unitaria, sin embargo es posible que un material se rompa a esfuerzos menores que su resistencia a la tensión, o incluso a esfuerzos menores que el esfuerzo de fluencia. Para comprender este fenómeno, se utilizan conceptos de una rama de la Ciencia de Materiales llamada Mecánica de Fractura <sup>[16]</sup>.

Debido a que la fractura de un material a esfuerzos bajos se debe a la presencia de fisuras, grietas o pequeños defectos en el mismo, es precisamente la mecánica de fractura quien estudia el comportamiento de los materiales con fisuras o defectos pequeños cuando se les aplican fuerzas <sup>[17]</sup>.

La elasticidad es la propiedad que tienen los materiales de deformarse proporcionalmente a la carga aplicada, y de regresar a condiciones originales cuando cesa la acción de dicha carga, el vidrio también presenta dicho comportamiento con la diferencia que no presenta puntos de cedencia una vez rebasado el límite elástico, el factor de dicha proporcionalidad dentro del rango elástico se denomina Modulo de elasticidad o Young y tiene su representación en la grafica esfuerzo deformación, las unidades en las que se expresa son las mismas que las de los esfuerzos ( $\text{Kg/cm}^2$ ). A diferencia de los metales el vidrio al rebasar el límite elástico la pieza se rompe sin presentar deformaciones permanentes.

Tal como se puede observar en la Fig. 6

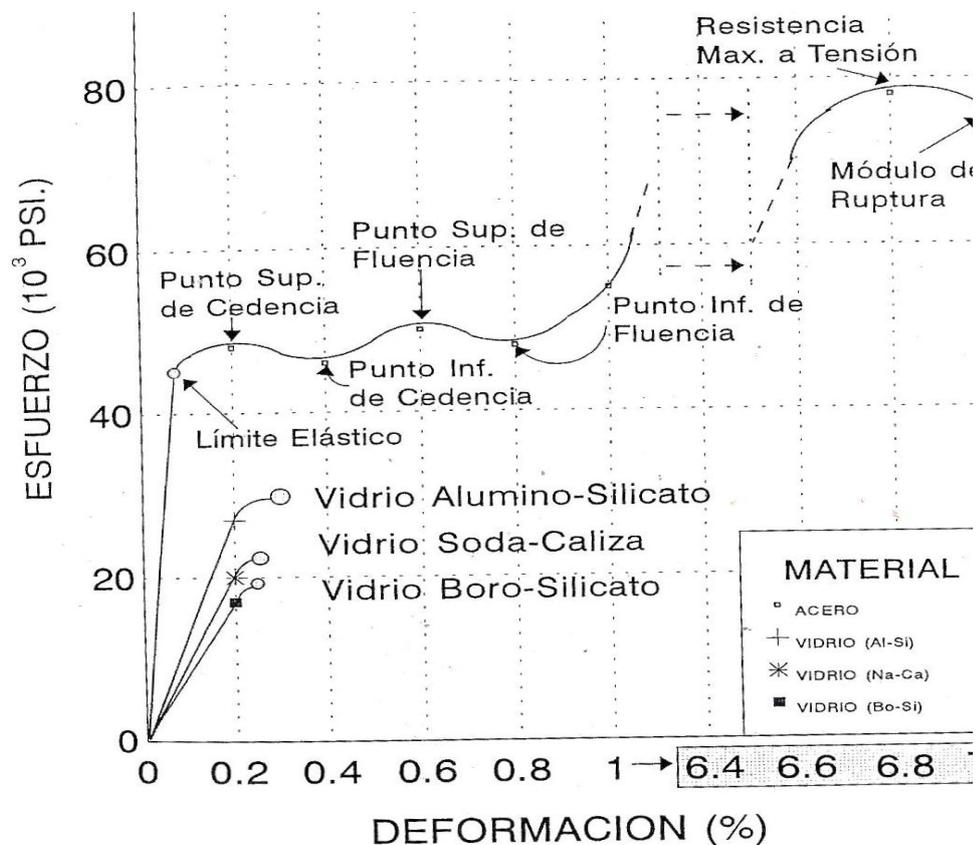


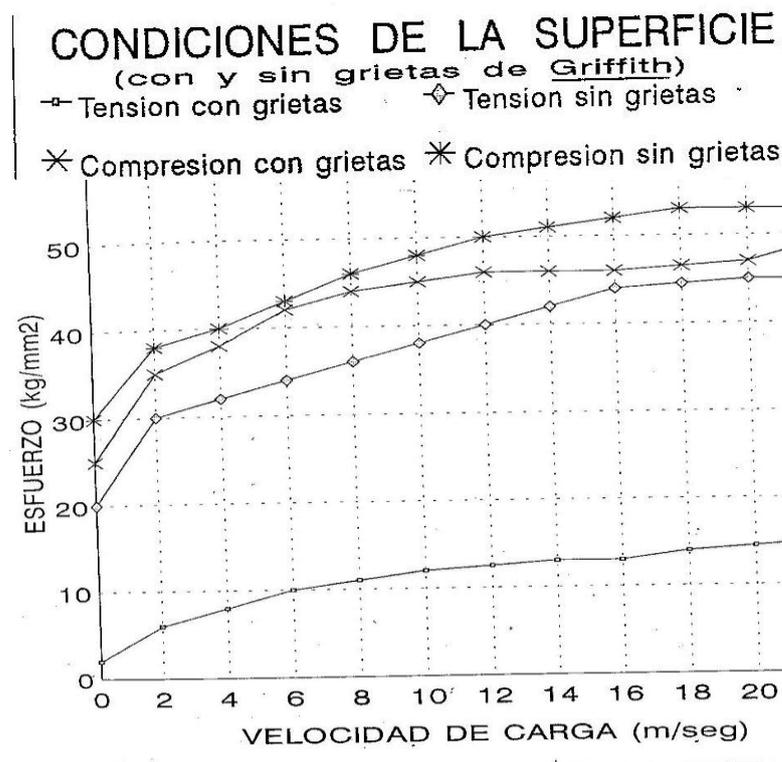
Fig. 6 Grafica Esfuerzo deformación de un metal (acero) y el vidrio.

Los valores de resistencia mecánica obtenidos experimentalmente del vidrio se encuentran muy por debajo de los valores reportados en la literatura <sup>[18]</sup>, teóricamente estos valores son del orden de 700 MPa, mientras que los valores experimentales se encuentran en el orden de los 100 Mpa.

La teoría más aceptada que explica la razón por la que un vidrio no soporta las cargas de tensión con la misma efectividad que lo hace para las de compresión, fue ideada por Griffith, quien supone que las superficies de vidrio se ven atacadas por el oxígeno y la humedad de la atmósfera a partir de momento en que se rigidiza, formando unas grietas diminutas en todas las superficies, las cuales son potencialmente puntos de iniciación de grietas

mayores. Esta teoría supone que dichas grietas tienen una profundidad de 500 Å, la cuales no pueden ser detectadas a simple vista.

La fundamentación de dicha teoría se basa en pruebas de laboratorio ya que cuando se elimina dichas grietas por medio de HF y luego se protege la superficie con algo de barniz la resistencia aumenta hasta en un orden de 10 veces. <sup>[19]</sup> La resistencia del vidrio baja considerablemente respecto a las cargas que puede soportar en condiciones de impacto cuando tiene grietas superficiales. Esto se debe en gran parte a que la velocidad de propagación de las grietas, que aunque se inicia muy lentamente crece en forma exponencial respecto al tiempo, Este comportamiento se ilustra en la Fig. 7 donde podemos observar claramente dichas diferencias.



*Fig. 7 Esfuerzo soportado por el vidrio dependiendo de las condiciones de la superficie del vidrio.*

Otro factor que influye en la resistencia mecánica son las dimensiones de la pieza. Se ha observado que si una superficie grande de vidrio se sujeta a esfuerzos de tensión, hay una probabilidad mayor de que los esfuerzos

internos no fluyan uniformemente, de tal forma que se generen grietas incompletas que iniciaran la formación de grietas mayores lo cual bajara considerablemente la resistencia.

La composición química es otro factor importante, tratamientos térmicos y el tiempo de aplicación de la carga.

Si bien la dureza y la alta resistencia a ser rayado del vidrio representa una ventaja respecto otros materiales, su fragilidad y baja resistencia a la fractura es una limitante de gran peso para la decisión de su uso en un sinnúmero de aplicaciones del material.

Sobre un cuerpo pueden actuar dos tipos de fuerzas, fuerzas superficiales y fuerzas de cuerpo. Las fuerzas superficiales son producidas por cargas externas. Debido a que el esfuerzo puede definirse como la resistencia interna del cuerpo a las fuerzas internas, se puede concluir que la resistencia mecánica de los materiales es la medida del esfuerzo que pueden soportar <sup>[20]</sup>.

### 2.3.3 Ensayos de Dureza

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación, y se mide al forzar un penetrador en la superficie de un material. El penetrador tiene un determinado tamaño y forma, por lo que la dureza se puede medir en función del tamaño de la impresión en la superficie del material. El material que compone el penetrador debe ser más duro que el material a probar. Por lo tanto, para materiales cerámicos, es común el uso de penetradores de diamante. La huella se mide en una relación específica con el penetrador que se utiliza. Por ejemplo, un penetrador de Rockwell se ajusta a la correlación de dureza Rockwell, y el valor es la dureza Rockwell. Métodos de macro-ensayo de dureza requieren muestras de gran tamaño y de la muestra repetida muchas pruebas, que requieren una gran cantidad de materiales a granel. Por lo tanto, macro-dureza no puede ser medido en muestras pequeñas. En cambio la microdureza se puede medir en probetas

pequeñas. La microdureza está relacionada a parámetros mecánicos relacionados con la estructura y composición del material. Esta prueba da una idea de las propiedades mecánicas, como las constantes elásticas, límite elástico, la plasticidad, anisotropía de la dureza, el comportamiento de fluencia, y el comportamiento de fractura [21]. Microdureza es más o menos constante con la carga, y está influenciado por los efectos de la solución sólida relacionada con la naturaleza química de los átomos, los defectos, regiones amorfas y defectos puntuales que pueden obstaculizar el movimiento de las dislocaciones [22]. Durante las pruebas de microdureza, la huella hecha por el indentador se encuentra en la escala del micrómetro, y por lo tanto no puede ser visto sin la ayuda de un microscopio óptico.

Las pruebas de microdureza se puede hacer de conformidad con las normas ASTM [23,24] utilizando o Knoop [25] o Vickers, los métodos de ensayo de dureza. El procedimiento es el mismo para ambos, pero la geometría del indentador varía. Por lo tanto, las correlaciones y estimaciones de error también pueden variar. La figura (8) muestra ejemplos de los dos penetradores [26].

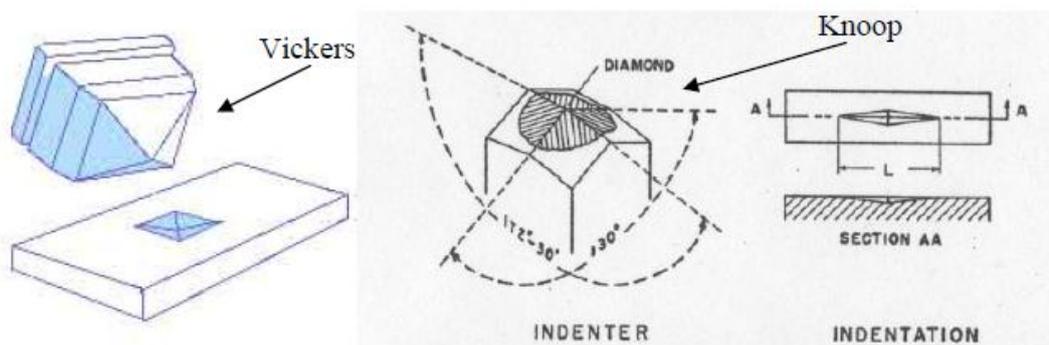


Fig. 8. Indentador Vickers y Knoop

Este trabajo utiliza la dureza Vickers porque la geometría del penetrador, específicamente la huella simétrica con bordes afilados, es mejor para inducir la formación de la grieta que la de un indentador Knoop. Este atributo será útil en el análisis de resistencia a la fractura. Por otra parte, trabajos anteriores se ha utilizado más a menudo pruebas Vickers [27], por lo que

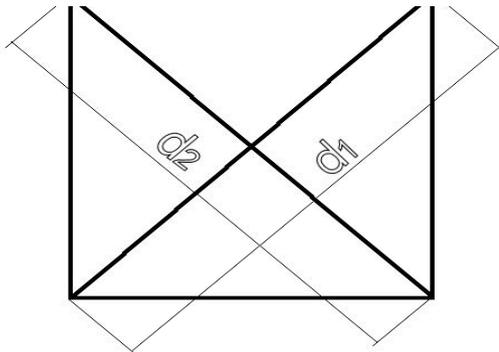
este método de ensayo permitirá la evaluación comparativa frente a otras pruebas realizadas.

La prueba de microdureza Vickers se lleva a cabo utilizando un indentador de diamante y la aplicación de una fuerza controlada de una cantidad controlada de tiempo, generalmente 10 a 15 segundos. La huella creada se mide y se aplica a las correlaciones, que tengan en cuenta la carga aplicada. Ciertas cantidades de datos estadísticos se recopilan también y puede dar cuenta de cierta incertidumbre en estas pruebas de dureza Vickers se realizan de conformidad con las normas ASTM <sup>[23,25]</sup>. La dureza está resultando en el MPa y se puede calcular mediante la ecuación.

$$H_v = 0.0018544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (1)$$

Donde P es la carga en newtons, y d es la longitud de la diagonal en mm

La diagonal (d) es el valor medio de las diagonales de la huella (d1) y (d2).



$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

El equipo para la prueba de dureza Vickers consiste generalmente de una máquina que soporta la probeta y permite un contacto gradual y suave entre esta y el penetrador, bajo una carga predeterminada que se aplica durante un periodo de tiempo dado. El diseño de la máquina debe ser tal que no tenga balanceos o movimientos laterales de la probeta y del penetrador, mientras se aplica o retira la carga, se utiliza un microscopio de medición que generalmente va montado en la máquina. El penetrador debe estar finamente pulido con aristas bien definidas. La base de la pirámide debe ser cuadrada y sus caras opuestas deben formar un ángulo de 136°. Las cuatro caras del penetrador deben estar inclinadas simétricamente con respecto al eje del mismo y terminar en un vértice afilado, o sea que la línea de unión entre las caras opuestas no deben ser mayor de 0.001 mm de longitud.

El buen estado de la punta del penetrador es de considerable importancia cuando la carga de prueba es pequeña y la huella también, por esta razón se recomienda verificar periódicamente la punta del penetrador para evitar fallas. La prueba de dureza Vickers es aplicada a un gran número probetas desde barras grandes y secciones laminadas hasta piezas diminutas en montajes metalográficos. Las probetas deben acondicionarse para que estas proporcionen un buen soporte de tal forma que no se muevan durante la prueba. La superficie de la probeta debe prepararse de tal manera que se definan claramente los extremos de las diagonales y puedan medirse. Al preparar la probeta debe tenerse cuidado de no reventar la superficie durante el rectificado de la misma o de no endurecerla por trabajo mecánico durante el pulido. Pueden usarse cargas de prueba desde 1.96 N hasta 980.7 N conforme con los requisitos de la prueba. El número de dureza Vickers es prácticamente independiente de la carga de prueba.

La carga de prueba debe aplicarse y retirarse suavemente sin golpes o vibraciones. El tiempo de aplicación de la carga de prueba completa debe ser de 10 a 15 segundos a menos que se especifique otra cosa. El centro de la huella no debe estar cercano a la orilla de la probeta u otra huella en una distancia igual a dos veces y media la longitud de la diagonal de la huella. Cuando se prueba material con recubrimiento, la superficie de unión debe considerarse como una orilla para el cálculo del espacio entre huellas. Deben medirse ambas diagonales de la huella y su valor promedio usarse como base para el cálculo del número de dureza Vickers. Se recomienda efectuar la medición con la huella centrada, tanto como sea posible, en el campo óptico del microscopio.

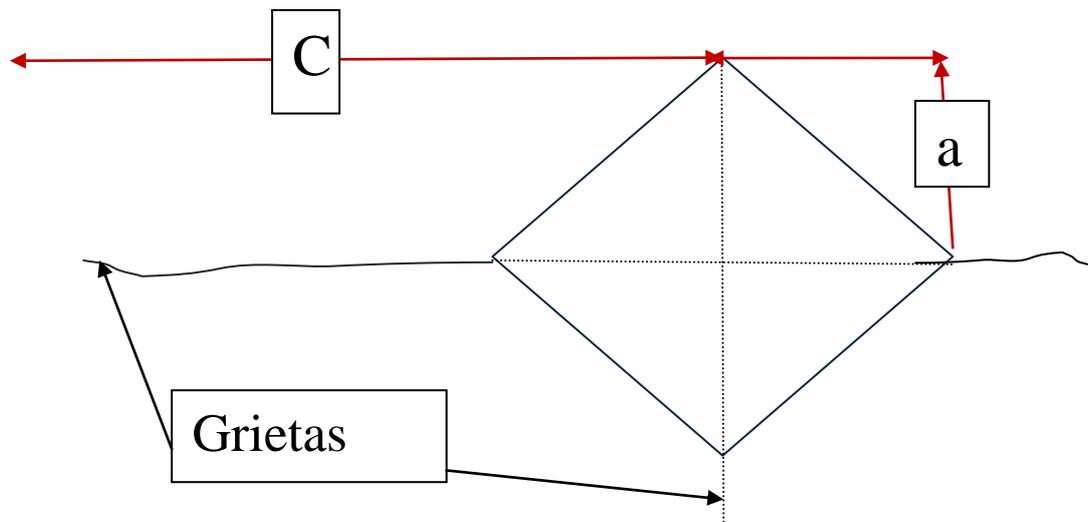
#### 2.3.4 Tenacidad a la Fractura

La Tenacidad a la Fractura mide la capacidad del material con defectos para resistir las fuerzas que se apliquen sin causar su fractura.

La resistencia a la fractura del material puede ser estimado utilizando las grietas producidas por el indentador durante la prueba de dureza. La dureza es una medida de la energía máxima que un material puede absorber antes de que la fractura exista <sup>[28]</sup>. La resistencia a la fractura está representado por el  $K_{IC}$  y se define como el valor crítico del factor de intensidad de tensiones en una punta de la grieta necesaria para producir falla catastrófica bajo carga uniaxial simple <sup>[29]</sup>. La “I” representa un modo de (Uniaxial) y la “C” es sinónimo de crítica. Una versión muy simple de la resistencia a la fractura fórmula es

$$K_{IC} = Y\sigma_f \sqrt{\pi b} \quad (2)$$

Al producirse una huella (Fig. 9) por presión tiene lugar una deformación elástica y una deformación plástica. A partir de la huella dejada en la superficie del material, se puede obtener el valor correspondiente a la microdureza del material.



*Fig. 9. Huella provocada por el indentador en la probeta de vidrio durante un ensayo de microdureza Vicker`s*

Existe una relación entre los valores obtenidos en un ensayo de microdureza Vickers y la tenacidad a la fractura tal como se ilustra en la Fig. 10. No sólo existe una fórmula para determinar la resistencia a la fractura por medio de la técnica de indentación debido a las condiciones de prueba y la respuesta de materiales juegan un papel importante ya que incluyen la dependencia de la geometría de la en la aplicación carga, Existen diversos relaciones que

han desarrollado para calcular la tenacidad a la fractura de acuerdo a las consideraciones.

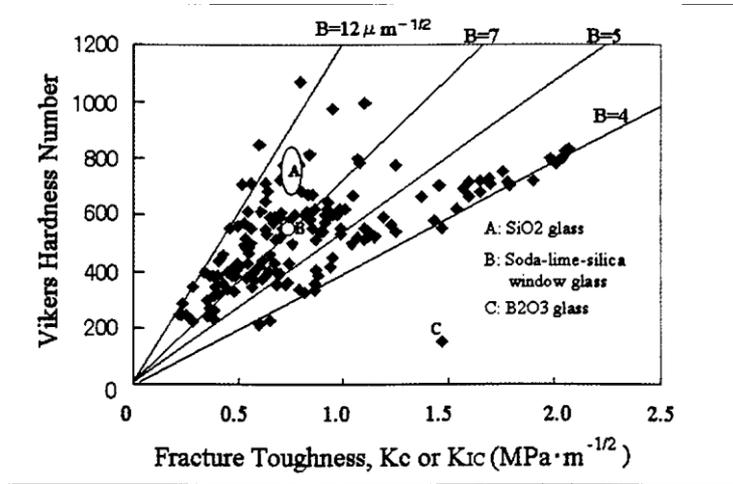


Fig. 10 Relación existente entre la tenacidad a la fractura y la dureza Vickers para diferentes tipos de vidrios.

Lawn<sup>[30]</sup> fue uno de los primeros en relacionar las grietas producidas por el indentador y el  $K_{IC}$

$$K_{IC} = \left( \frac{P}{\beta(c^{\frac{3}{2}})} \right) \quad (3)$$

Donde P es la carga aplicada por el indentador, c es la longitud de la grieta y  $\beta$  es una constante geométrica con un valor de 7 para indentador Vickers.

Charles<sup>[31]</sup> tomo en cuenta la dureza del material y la geometría de la huella después del ensayo llegando a la siguiente relación.

$$K_{IC} = 0.016Hv \left( \frac{a^2}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (4)$$

Anstis<sup>[32]</sup> y colaboradores introdujeron la relación entre el módulo elástico y la dureza del material para realizar el cálculo

$$K_{IC} = 0.016Hv \left( \frac{a^2}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Lankford <sup>[33]</sup> introdujo (ecuación 6) una nueva relación por ajuste geométrico y Niihara propuso dos ecuaciones para describir los mecanismos de Palmqvist y de half penny. Ecuación 7 y 8.

$$K_{IC} = 0.142 \left( \frac{H}{E\phi} \right)^{-4} \left( \frac{c}{a} \right)^{-1.56} \left( \frac{H\sqrt{a}}{\phi} \right) \quad (6)$$

$$K_{IC} = 0.035 \left( \frac{H}{E\phi} \right)^{-4} \left( \frac{l}{a} \right)^{-5} \left( \frac{H\sqrt{a}}{\phi} \right) \quad (7)$$

$$K_{IC} = 0.129 \left( \frac{H}{E\phi} \right)^{-4} \left( \frac{c}{a} \right)^{\frac{-3}{2}} \left( \frac{H\sqrt{a}}{\phi} \right) \quad (8)$$

## 2.4 Nanotecnología

### 2.4.1 Generalidades

El término “nano” viene del latín *nanus*, que significa enano. Científicamente, es una unidad de medida y equivale a una milmillonésima ( $10^{-9}$ ) parte. Un nanómetro es igual a 1/1000 micras. <sup>[34]</sup>

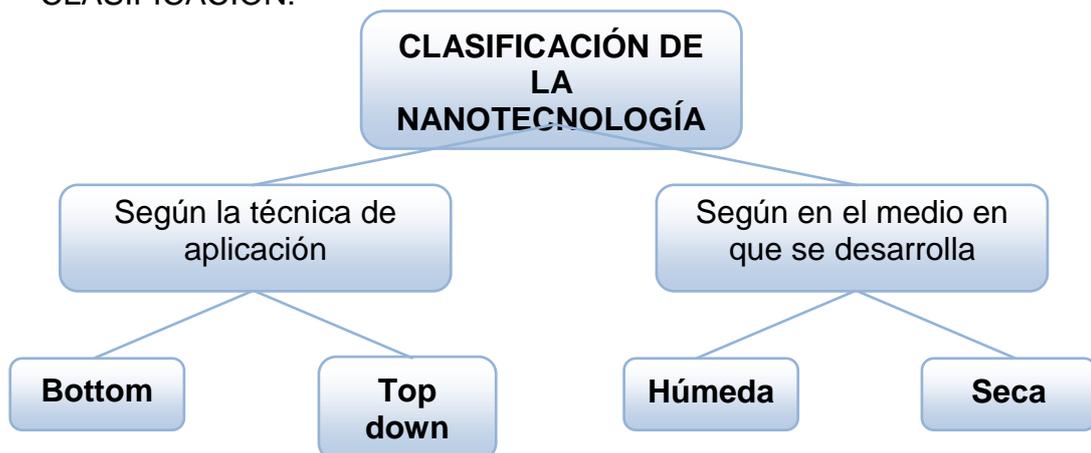
La nanotecnología promete soluciones vanguardistas y más eficientes para los problemas ambientales, así como muchos otros enfrentados por la humanidad. Las nanotecnologías prometen beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes a soluciones de problemas ambientales y muchos otros; sin embargo, el concepto de nanotecnología aún no es muy conocido en la sociedad. <sup>[35]</sup>

Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  metros). Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la

resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comporta de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. [36]

Aunque en las investigaciones actuales con frecuencia se hace referencia a la nanotecnología (en forma de motores moleculares, computación cuántica, etcétera), es discutible que la nanotecnología sea una realidad hoy en día. Los progresos actuales pueden calificarse más bien de nano-ciencia, cuerpo de conocimiento que sienta las bases para el futuro desarrollo de una tecnología basada en la manipulación detallada de las estructuras moleculares. [37]

CLASIFICACIÓN:



Según las técnicas de aplicación se divide la nanotecnología en dos:

**Top-Down:** Se trata de diseñar y miniaturizar el tamaño de estructuras para obtener a nano escala sistemas funcionales, algunas de sus aplicaciones se presentan de forma clara en la producción de nano electrónica (miniaturización de sistemas electrónicos a nano escala).

**Bottom up (nanotecnología molecular):** Se centra en la construcción de estructuras y objetos a partir de sus componentes atómicos y moleculares; este tipo de nanotecnología es acogida como el enfoque principal de la nanotecnología ya de que a de permitir que la materia pueda controlarse de manera extremadamente precisa.

Por otra parte se puede clasificar la nanotecnología según el medio en la cual se ve aplicada. De esta forma se divide como seca y húmeda.

**Nanotecnología Húmeda:** Va dirigida al desarrollo de sistemas biológicos para la manipulación de material genético, membranas, enzimas y componentes celulares, y todo sistema que necesite un medio acuoso.

**Nanotecnología Seca:** Va dirigida principalmente al campo de la electrónica y a todos aquellos elementos cuya funcionalidad se vean directamente alterados por la exposición a un medio húmedo, como por ejemplo el magnetismo, dispositivos ópticos y desarrollo de materiales inorgánicos.

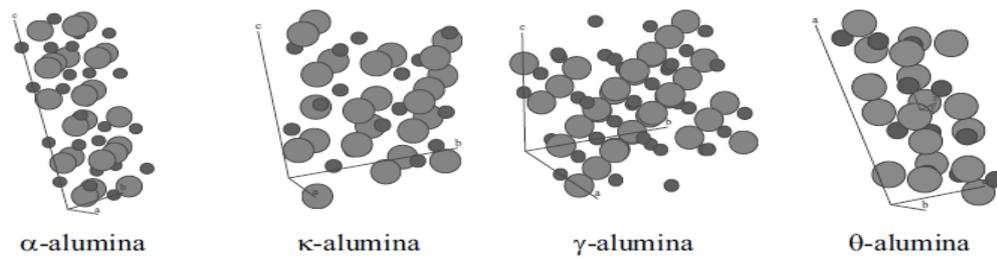
## 2.5 Cerámicas base óxido de circonio

Las cerámicas basadas en zircona tienen interés tecnológico por sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Por su alta conductividad iónica por iones  $O^{2-}$  a alta temperatura son aplicados como electrolito sólido en celdas de combustible, sensores de gases y bombas de oxígeno [38]. Además se usan como cerámicos estructurales por su gran estabilidad química, térmica y mecánica [39]. En este sentido, los materiales que presentan la fase tetragonal se destacan por su alta tenacidad a la fractura debido al mecanismo de “tenacidad por transformación”, descubierto por Garvie, Hannink y Pascoe en 1972 [40]. El óxido de circonio se presenta en tres formas (Fig. 11) cristalinas monoclinica estable hasta los 1700 grados centígrados, cambia a tetragonal a los 2300 grados centígrados y luego a cubica a partir de los 2680 grados centígrados



Fig. 11 Fases Cristalinas del  $ZrO_2$





*Fig.13 Fases cristalinas de la alúmina*

### α-alúmina

La fase pura, a temperatura ambiente de la alúmina es a la vez transparente e incolora. Esta fase es trigonal, comúnmente representada como una estructura hexagonal <sup>[42]</sup> Ninguna fase condensada estable existe que es más rica en oxígeno que la fase α-alúmina <sup>[43]</sup>.

### κ-alúmina

La fase de κ-alúmina es una fase metaestable que es común para recubrimientos resistentes al desgaste producida por la deposición de vapor químico. La fase cuenta con una estructura ortorrómbica con los iones de aluminio octaédricos y tetraédricos coordinada, el apilamiento en la estructura ABAC es la fase κ-alúmina es más grande que la de α-alúmina, por lo que es menos densa y un volumen más grande

### γ-alúmina

Se ha representado como un defecto de espinela, estructura cúbica, ampliamente usada como recubrimientos con fines de resistencia al desgaste e incorporada como superficie catalítica. Una ventaja importante de la γ-alúmina ha sido la capacidad para producir esta estructura a ~ 750 ° C, considerablemente inferior a la temperatura necesaria para producir películas cristalinas de alúmina de la κ-alúmina y α-alúmina fases. <sup>[44]</sup>

### θ-alúmina

θ-alúmina tiene una estructura monoclinica esta fase ha sido una intermedia para las transformaciones de γ a α.

## 2.7 Óxido de Titanio

El TiO<sub>2</sub> existe en tres formas cristalográficas anatasa, rutilo y brookita. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero en su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas por debajo de 600

grados centígrados, lo que explica su mayor superficie activa y su mayor densidad. En el caso del rutilo y la anatasa, cada átomo de titanio está en el centro de un octaedro de átomos de oxígeno. Cada oxígeno tiene tres átomos de titanio co-planares envolvente. En el rutilo, los átomos de oxígeno forman una red hexagonal compacta ligeramente distorsionada. Los tres ángulos Ti-O-Ti son iguales con un valor de  $120^\circ$  en contraparte en la anatasa un ángulo es de  $180^\circ$  y los otros dos de  $90^\circ$ .

El dióxido de titanio es una de las sustancias blancas que existen, refleja prácticamente toda radiación visible que le llega y mantiene el color de forma permanente, es una de las sustancias con índice de refracción más alto (2.4) esta propiedad sirve para proteger los objetos de la radiación ya que prácticamente refleja toda la luz.

El  $\text{TiO}_2$  se utiliza principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en el papel, otras aéreas de aplicación incluyen la industria cerámica, manufactura del cemento y el coloreado de hule, agente blanqueador y opacador de esmaltes de porcelana dando acabado final de gran brillo, dureza y resistencia a ácidos.

## CAPITULO 3

### Antecedentes

---

Por su amplio uso a nivel mundial, el vidrio como material, ha sido estudiado a través de los años con el principal objetivo de mejorar sus propiedades en todos los ámbitos y así lograr transformarlo en un material sustentable, útil y que satisfaga las necesidades del cliente final. Tomando en cuenta lo anterior, haremos una recapitulación de los estudios más relevantes que han aportado algunas materias primas a la fabricación del vidrio, mejorando sus propiedades mecánicas para que siga siendo un producto de vanguardia. La revisión bibliográfica está enfocada de acuerdo a nuestro objetivo en la fabricación de nanopartículas, al efecto que producen al ser incorporadas en la matriz vítrea y a las técnicas actualmente utilizadas para medir dichos efectos.

#### **3.1 Síntesis de nanopartículas de óxidos de Aluminio, Titanio y Zirconio**

Dentro de los objetivos de nuestro proyecto se encuentra la síntesis de nanopartículas para añadirlas al vidrio y estudiar el efecto que producen en la tenacidad a la fractura del vidrio, las técnicas que nosotros usemos para sintetizar las nanopartículas deben tener una característica en común poder ser escalables a nivel industrial.

Un punto a considerar es que en los últimos años se ha encontrado que las fases meta-estables de los óxidos de zirconio, alúmina y titanio producen nuevas características en las propiedades de los materiales a los cuales son incorporados estos óxidos por tal motivo nos enfocaremos a sintetizar nanopartículas de las fases meta-estables.

Referente a la síntesis de nanopartículas de óxido de titanio fase cristalográfica anatasa se tiene referencia del método de coprecipitación y sol-gel los cuales se basan en partir de una sal tal como acetatos o cloruros del elemento deseado con el fin de por medio de reacciones químicas llegar al óxido deseado<sup>(45 -46)</sup>. Un ejemplo de ello es Kornvalai Panpae quien en el 2007 obtuvo anatasa por medio de sol-gel partiendo de una solución acuosa de sulfato de titanio, precipitando con hidróxido de amonio a pH 7 con agitación constante por una hora logrando agregados de tamaño de 20 nm.<sup>[47]</sup>, otros investigadores han combinado técnicas tal es el caso Cruz-Yuta quien en el 2008 por técnica sol-gel acompañada de hidrotermal logró obtener nanotubos de óxido de titanio tanto amorfos como cristalinos y generalmente una mezcla de fases anatasa-rutilo predominando la fase anatasa de unos 20 nm de diámetro y entre 200 y 400 nm de longitud.<sup>[48]</sup> En el 2007 Ubonwan Chutipunphinyo, sintetizó nanopartículas de anatasa con un tamaño de 8 nm con un proceso hidrotermal de baja temperatura utilizando rutilo comercial a 120 grados y pH ácidos con un tiempo de reacción de 6 horas.<sup>[49]</sup>

En el caso de la síntesis de óxido de circonio en el 2003 Lascalea sintetizó nanopartículas de óxido de circonio estabilizadas con itrio por medio de la técnica de gelación-combustión llegando a obtener tamaños de partícula de 15 nm.<sup>[50]</sup> debido al uso de óxido de ytrio en el 2004 Lamas siguió el método anteriormente estudiado solo que sustituyó el óxido de ytrio por mezclas de  $ZrO_2-CeO_2$  y  $ZrO_2-CaO$  y mediante difracción de rayos X detectó líneas relacionadas con el desplazamiento de los iones  $O^{2-}$  en dicha fase, que corresponden a la fase cúbica.<sup>[51]</sup>, En el 2007 Jianyi Cui exploró otra técnica y sintetizó nanopartículas de 150 nm de óxido de circonio estructura cúbica

estabilizada con 7 % de itrio por medio de hidrotermal a 385 °C <sup>[52]</sup>, otra ruta de síntesis fue estudiada por José L. Narváez-Semanate el cual sintetizó zirconia dopada con itria utilizando tanto precipitación controlada (MPC) como el método de precursor polimérico (Pechini) obteniéndose polvos cerámicos nanométricos de ZrO<sub>2</sub> en fase cúbica. Este producto de síntesis se caracterizó adecuadamente utilizando Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier (FTIR) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).<sup>[53]</sup> En el año 2009 Latha Kumari sintetizó por técnica hidrotermal nanopartículas de óxido de circonio de 25 nm de tamaño de cristalita la cual se observó por medio de análisis estructural se determinó de la fase monoclinica pura <sup>[54]</sup>, En el 2010 Ceballos Campos, logró obtener ZrO<sub>2</sub> tetragonal, estabilizado con óxido de calcio (CaO), por dos métodos químicos: Precipitación Controlada y Precursor Polimérico (Pechini), los cuales garantizaron el control de la estequiometría, el tamaño de las partículas y la obtención de un material nanométrico y de alta pureza. Las muestras se caracterizaron utilizando análisis térmico ATD/TG, Difracción de Rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB). <sup>[55]</sup> este estudio lo hace de gran interés por la obtención de la fase tetragonal con ayuda de CaO material fácil de conseguir y de costo relativamente bajo en comparación con estudios anteriores.

En el caso de síntesis de nanopartículas de alúmina las rutas que más se acercan a lo que buscamos para este trabajo se encuentran la de coprecipitación estudiada por Xiulin Liu en el 2005 donde sintetizó nanopartículas de alúmina con un tamaño de partícula de 20 nm por medio de coprecipitación partiendo de cloruro de aluminio y amoníaco manteniendo la reacción a un pH básico. <sup>[56]</sup>

### 3.2 Medición de propiedades mecánicas en cerámicos y mejoras al vidrio

La determinación de la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de materiales frágiles, tales como los cerámicos y algunos materiales compuestos, a través de métodos convencionales, resulta muy laboriosa. De algunos años a la fecha se ha venido utilizando un método alternativo conocido como fractura por indentación <sup>[57]</sup>. Diversos autores han propuesto ecuaciones basadas en la teoría mecánica de la fractura lineal para determinar  $K_{IC}$ . Para calcular  $K_{IC}$  por este método se han desarrollado un sin número de ecuaciones, algunas de las cuales requieren los valores de los módulos de Young y Poisson para su utilización, además de los resultados del ensayo de dureza. Las ecuaciones se dividen en dos grupos: empíricas y experimentales. Una de las más usadas entre las empíricas es la ecuación propuesta por Evans <sup>[58]</sup>. Mientras que la ecuación propuesta por Niihara <sup>[59]</sup> es de las experimentales más utilizadas.

Un ejemplo del estudio de la tenacidad a la fractura por medio de las ecuaciones anteriores es Meza quien en el 2003 realizó la medición de la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  en materiales frágiles, utilizando como material de estudio Titanato de Bario  $BaTiO_3$ , para el cual al evaluar  $K_{IC}$  se obtuvo errores menores mediante indentación ( $IF$ ). Las ecuaciones derivadas de este método se fundamentan en la mecánica de la fractura elástica lineal y en el contacto de cuerpos elastoplásticos. <sup>[60]</sup> Otro estudio similar es el de García González (2004) que después de elaborar películas de TiAlN les midió sus propiedades mecánicas con ayuda en las ecuaciones de Lawn y Evans obteniendo resultados similares a los reportados por técnicas tradicionales. <sup>[61]</sup>, S. Deriano realizó pruebas al vidrio después de hacer un tratamiento térmico con acabado superficial de nitrógeno midió la tenacidad a la fractura por medio de indentación Vickers observando una gran mejora en relación con el vidrio sin tratamiento. <sup>[62]</sup> Un estudio más profundo lo realizó M. Szutkowska (2005) dado que realizó pruebas mecánicas para evaluar la tenacidad a la fractura a losetas cerámicas por flexión, y microdureza no encontrando diferencia significativa entre los métodos, <sup>[63]</sup>

En el 2007 Hinojosa Moisés Estudio las mejoras mecánicas en vidrio plano después de realizar un tratamiento de intercambio iónico que consta de la sustitución de iones sodio por iones potasio<sup>[64]</sup> y se ayudo para cuantificar las mejoras en cuanto a dureza en la técnica de indentación. J.M. Meza en el 2008 determinó del modulo de Young mediante indentación instrumentada y método de ultrasonido encontrando que para materiales amorfos los valores obtenidos son más reales comparados con los materiales cristalinos donde existe una mayor discrepancia entre datos experimentales y los valores teóricos.<sup>[65]</sup> También Determinó del modulo de Young mediante indentación instrumentada y método de ultrasonido encontrando que para materiales amorfos los valores obtenidos son más reales comparados con los materiales cristalinos donde existe una mayor discrepancia entre datos experimentales y los valores teóricos. Rocha Rangel realizó mediciones de la tenacidad a la fractura en cerámicos (alúmina y arena de circonio) mediante indentación Vickers logrando obtener valores muy similares a los reportados en la literatura con ayuda de ecuaciones teóricas como Evans y Niihara.<sup>[66]</sup>

Por lo tanto basándonos en los estudios realizados se demuestra que el uso de la técnica de indentación nos arrojará valores reales tal cual si lo hiciéramos por ensayos de flexión.

### **3.3 Efecto de adicionar nanoparticulas en vidrio**

En cuanto al uso de nanoparticulas en el vidrio para mejorar sus propiedades mecánicas se encuentra recientemente Gao quien en el 2006 aplicó una capa nanométrica de polímero (estireno-butadieno) a la superficie de vidrio obteniendo valores superiores en cuanto resistencia a la fractura debido a que los defectos superficiales del vidrio son cubiertos por la película polimérica.<sup>[67]</sup> En ese mismo año por su parte Lorenzo Martínez insertó nanoparticulas de oxido de cobre y circonio a un vidrio sódico cálcico con alto contenido de alúmina midiendo la tenacidad a la fractura por medio de indentación instrumentada donde encontraron que la tenacidad de fractura aumentó en un 17,4% y 29,5% para las muestras de

vidrio reforzada con CuO y ZrO<sub>2</sub>, respectivamente. La distribución de las partículas de refuerzo fue fuertemente influenciado por su tamaño promedio de 0.22 micras. <sup>[68]</sup> Otra forma de mejorar la resistencia es aumentando su resistencia al rayado tal como lo demostró Wang en el 2007 al agregar Películas delgadas de óxido de estaño dopado con antimonio se depositaron en vidrio por el método de sol-gel, las películas se caracterizaron por microscopia de fuerza atómica (AFM), Estas adiciones mejoraron la resistencia al rayado del material. <sup>[69]</sup>

En base a lo anterior el uso de nanopartículas en el vidrio ya sea dentro de la matriz o añadido superficialmente promete ser una nueva área de oportunidad para mejorar las propiedades de este material que es frágil por naturaleza

# CAPÍTULO 4

## Desarrollo Experimental

---

### 4.1 VIDRIO DE TRABAJO Y PROCESO DE FUSIÓN

El vidrio de trabajo se obtuvo de parte de la compañía Vidriera Monterrey, la cual nos proporcionó 34 kilos de vidrio cristalino estándar de su horno operativo número tres, la razón por la cual decidimos partir de un vidrio ya fabricado es tener una base de composición química conocida, con lo cual solo nos enfocaremos en las variaciones de los porcentajes de nanopartículas que agregaremos al vidrio. El vidrio proporcionado por la empresa fue cortado con corta vidrio convencional para su posterior molienda con ayuda de un molino de mortero de tungsteno hasta llevarlo a un tamaño de malla 200 ASTM.

#### 4.1.2 Proceso de fusión de vidrio

El vidrio molido se llevó a fusión con el objetivo de obtener los valores reales de composición química del vidrio a utilizar, así como fabricar las probetas para realizar ensayos mecánicos del vidrio cristalino que produce la compañía Vidriera Monterrey, los cuales servirían como valores de

referencia y punto de comparación para analizar el efecto que produjeran las inserciones de las partículas en la matriz vítrea.

La forma en la que se insertaron las partículas en el vidrio fue agregando la cantidad correspondiente a una concentración deseada dentro de la mezcla, con una posterior homogenización para asegurar la dispersión de las partículas en el “batch”.

El proceso de fusión comenzó colocando vidrio molido en un crisol de arcilla el cual fue introducido en un horno de alta temperatura Thermolyne modelo 46200 (Fig. 14), el calentamiento se llevó a cabo por etapas, la primera a 25°C/minuto hasta alcanzar 995°C con permanencia de un minuto, luego con un incremento de 10°C/minuto hasta alcanzar la temperatura de 1430°C para así asegurar la perfecta fusión del vidrio, a esta temperatura permaneció por 80 minutos, para posteriormente descender la temperatura hasta 1360°C a una razón de 10°C/minuto en donde permaneció 45 minutos. (Fig.15) En esta última etapa logramos refinar el vidrio para eliminar en gran parte la aparición de burbujas (gases en el vidrio) que son concentradores de esfuerzos.



*Fig. 14 Horno de alta temperatura thermolyne modelo 46200*

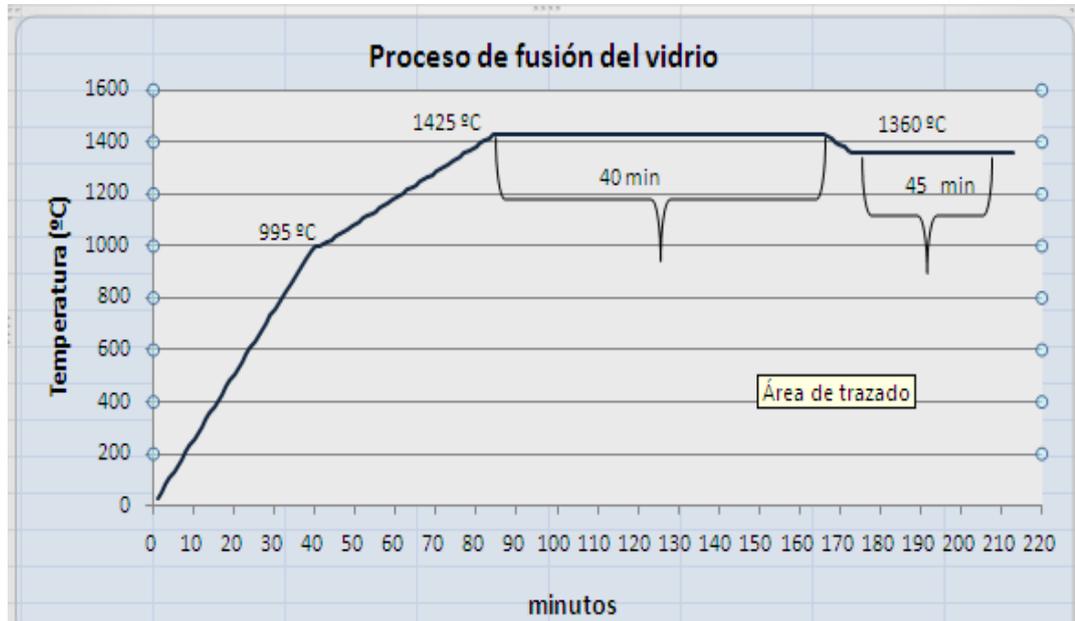


Fig.15. Proceso de Fusión del vidrio Trabajo de Horno

Ya una vez terminado el proceso de fusión del vidrio se vacía en un molde de acero (Fig. 16) el cual fue diseñado para elaborar las probetas para las pruebas mecánicas de flexión y microdureza. Las probetas formadas se colocaron a otro horno para realizar el recocido del vidrio a 600°C durante 2 horas para eliminar los esfuerzos generados durante el enfriamiento brusco del fundido.



Fig.16 Molde diseñado para vaciado del vidrio medidas 30 cm x 12cm x0.5 cm

Con el fin de evaluar el efecto de la inserción de las partículas de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$  se realizó un diseño de experimentos variando el óxido la fase y la cantidad de dopante dichos experimentos se resumen en la Tabla IV

Tabla IV Diseño de experimentos

Material	ppm de dopante			
Vidrio	0			
ZrO <sub>2</sub> tetragonal	500	1000	2500	5000
ZrO <sub>2</sub> Cúbico	500	1000	2500	5000
ZrO <sub>2</sub> monoclinico	500	1000	2500	5000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	1000	2500	5000
TiO <sub>2</sub> rutilo	500	1000	2500	5000
TiO <sub>2</sub> anatasa	500	1000	2500	5000

## 4.2 Técnicas de Caracterización

Con el fin de conocer la composición química de los materiales de estudio, de las fases cristalóquímicas de las nanopartículas y su morfología, así como el tamaño de su partícula, se emplearon las técnicas de caracterización que se describen a continuación:

### 4.2.1 Análisis Químico del Vidrio

Para realizar el análisis químico del vidrio se pesaron 20 gramos de vidrio molidos finamente en molino de tungsteno. Posteriormente, y con ayuda de una prensa hidráulica, se obtuvo una pastilla para ser analizada por fluorescencia de rayos X, en un equipo Diano serie 2000 (Fig. 17). En este aparato fueron analizados los principales componentes del vidrio como lo son los óxidos de silicio, calcio, magnesio, sodio, potasio y azufre. Por lo que se refiere a elementos como zirconio, aluminio y titanio éstos fueron analizados por medio de espectrofotometría de plasma de chispa inducida.



Fig. 17 Equipo de fluorescencia de rayos X Diano series 2000

#### 4.2.3 Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X nos permitió obtener la composición química de los vidrios que se obtuvieron durante el proyecto de tesis.

La muestra molida se colocó en un porta muestra la cual fue irradiada con 30 KeV y por medio de conteos de comparación directa con muestras de referencia se obtiene porcentajes de los óxidos.

El fundamento teórico consiste en irradiar la muestra con radiación gamma o X, provocando la expulsión de un electrón interno de los átomos presentes en la matriz. El electrón expulsado es sustituido por otro, de una capa superior y este proceso genera la emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento presente<sup>[70]</sup> (Ver Fig. 18).

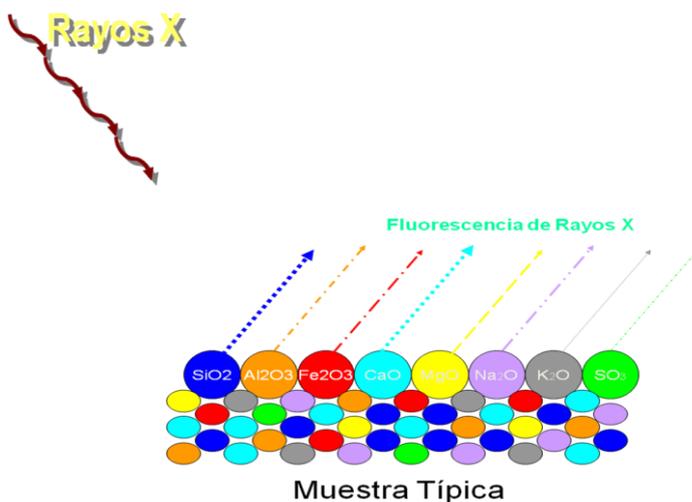


Fig. 18 Emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento presente

#### 4.2.3 Espectrofotometría de Plasma de chispa Inducido (ICP)

Las determinaciones realizadas por ICP fueron llevadas con ayuda de un equipo Thermo Jarrel (Fig. 19 ) con gas argón de ultra alta pureza, necesario para generar el plasma. ICP es una técnica instrumental que nos permitió realizar un análisis cuantitativo de zirconio, titanio y aluminio.

Para realizar estos análisis, la muestra se pesó en una balanza analítica y fue puesta en un crisol de grafito, al cual se le adicionó 10 mililitros de HF concentrado y 1 mililitro de  $\text{HClO}_4$  se llevó a sequedad en una plancha de calentamiento y el sólido obtenido se recuperó con unos mililitros de HCl, pasándolo a un matraz de aforación para su posterior lectura en el equipo de ICP. La espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma.

Durante el proceso de des-excitación de los átomos neutros e iones en el interior de un plasma, se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del UV-visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y finalmente se mide su intensidad. La selección de la longitud de onda nos permite determinar el metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporcionará la información para poder cuantificarlo. <sup>[71]</sup>



*Fig. 19 Espectrofotómetro de Plasma de chispa inducida*

### 4.3 Caracterización de las Síntesis de compuestos nano estructurados

#### 4.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. (Fig. 20) <sup>[72]</sup>

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal: <sup>[73]</sup>

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

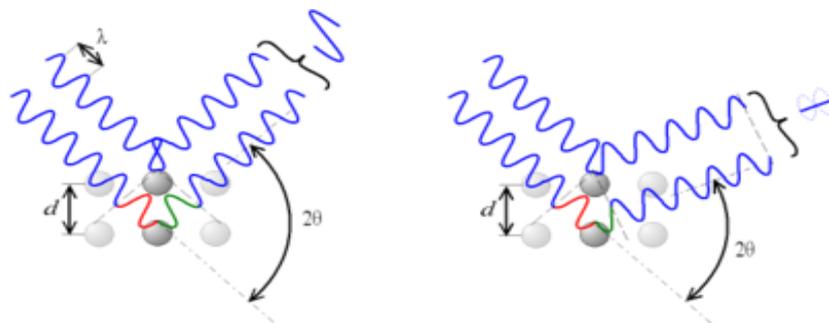
Donde

$n$  es un número entero,

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,

$d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,

$\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.



*Fig. 20. De acuerdo al ángulo de desviación ( $2\theta$ ), el cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva (figura izquierda) o destructiva (figura derecha).*

La difracción de rayos X en una muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

#### 4.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica basada en la interacción de un haz de electrones con la materia. Si se hace incidir un haz focalizado de electrones sobre un material, parte de esos electrones serán absorbidos o transmitidos por el material, pero otros darán lugar a la producción de diversas señales que aportan información relevante acerca de la microestructura y composición de esa zona de la muestra.<sup>[74]</sup>

Así, mediante el empleo de la microscopía electrónica se puede tener un conocimiento microestructural profundo de las muestras, siendo posible por ejemplo determinar la morfología de las fases cristalinas y amorfas, la proporción cuantitativa de las mismas, la magnitud de las cristalizaciones, su geometría y orientación, la distribución espacial de las fases mineralógicas y el gradiente de composición química y de fases, en masa y en superficie si se usan simultáneamente técnicas de microanálisis incorporadas al microscopio electrónico.<sup>[75]</sup>

#### 4.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se

pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

El microscopio electrónico de transmisión (Fig. 21) emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, transparente a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase.

En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar. Los electrones, en su comportamiento ondulatorio, pueden ser difractados al atravesar una muestra cristalina dando lugar a un patrón de difracción que contiene información acerca de la estructura cristalina de ésta. El indexado posterior de los patrones de difracción asocia cada punto con un plano cristalino (hkl) y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [UVW] a los cuales pertenecen los planos indexados. <sup>[76]</sup>



*Fig.21 Microscopio Electrónico de Transmisión*

#### 4.3.3.1 Preparación de muestras para observación en MEB y MET

Con la principal finalidad de conocer el tamaño de partícula de los óxidos sintetizados, las muestras se prepararon para ser observadas en los microscopios electrónicos, y pruebas con diversos solventes orgánicos (acetona, éter etílico, alcohol etílico e isopropanol) siendo el isopropanol el solvente con el que se obtuvo mejor resultado. El procedimiento para la dispersión de los polvos fue el siguiente:

- 1.- Se toma una pequeña muestra se pasa a un vaso de precipitado de 100 ml
- 2.- Se agregan aproximadamente 30 ml de isopropanol
- 3.- Se lleva a un ultrasonido y se coloca en agitación ultrasónica por 30 minutos a temperatura ambiente
- 4.- Se agrega con una pipeta Pasteur una gota de la dispersión a una rejilla de cobre lacey /carbón film
- 5.- Se deja evaporar el solvente para posterior análisis

## 4.4 Pruebas Mecánicas

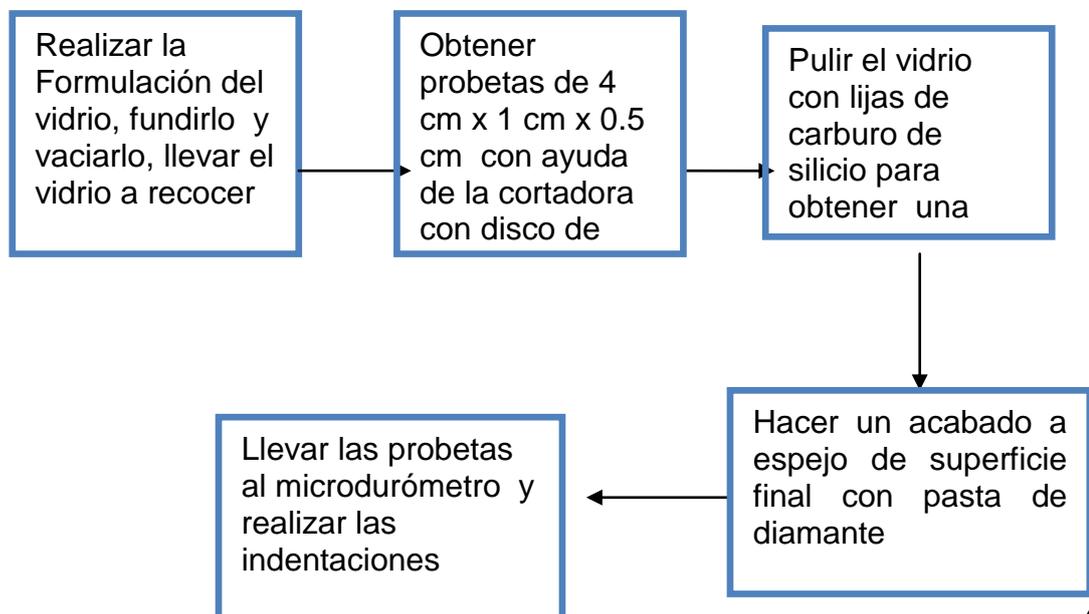
### 4.4.1 Microdureza Vickers

La dureza de un material puede definirse como la resistencia que opone un cuerpo a ser penetrado por otro. Desde el punto de vista físico, la dureza del vidrio proporciona una apreciable información acerca del grado de rigidez estructural de un material. Para medir la tenacidad a la fractura KIC en materiales cerámicos, hay varias técnicas experimentales. El uso de indentaciones de dureza Vickers, ha sido el método preferido debido a su simplicidad, y consiste en medir la longitud de las grietas que emanan de las indentaciones de la huella. Puesto que el trayecto tridimensional de las grietas no puede ser medido, el error es introducido en los cálculos y depende de las longitudes medidas de las grietas

Se procedió a realizar micro-durezas del vidrio base para tener referencia de su resistencia mecánica sin tratamiento y posteriormente las mediciones con nanopartículas insertadas.

El procedimiento se muestra a continuación (diagrama 1):

Diagrama 1. Procedimiento para realizar pruebas de microdureza en vidrio





*Fig.22 Cortadora con disco de diamante*

Para medir la microdureza se empleó el método estático en el cual se utilizó un microdurómetro Shimadzu HMV2 (Fig. 23) con un indentador de diamante piramidal con ángulos de inclinación perfectamente definidos.



*Fig.23 Microdurómetro HMV2 Shimadzu*

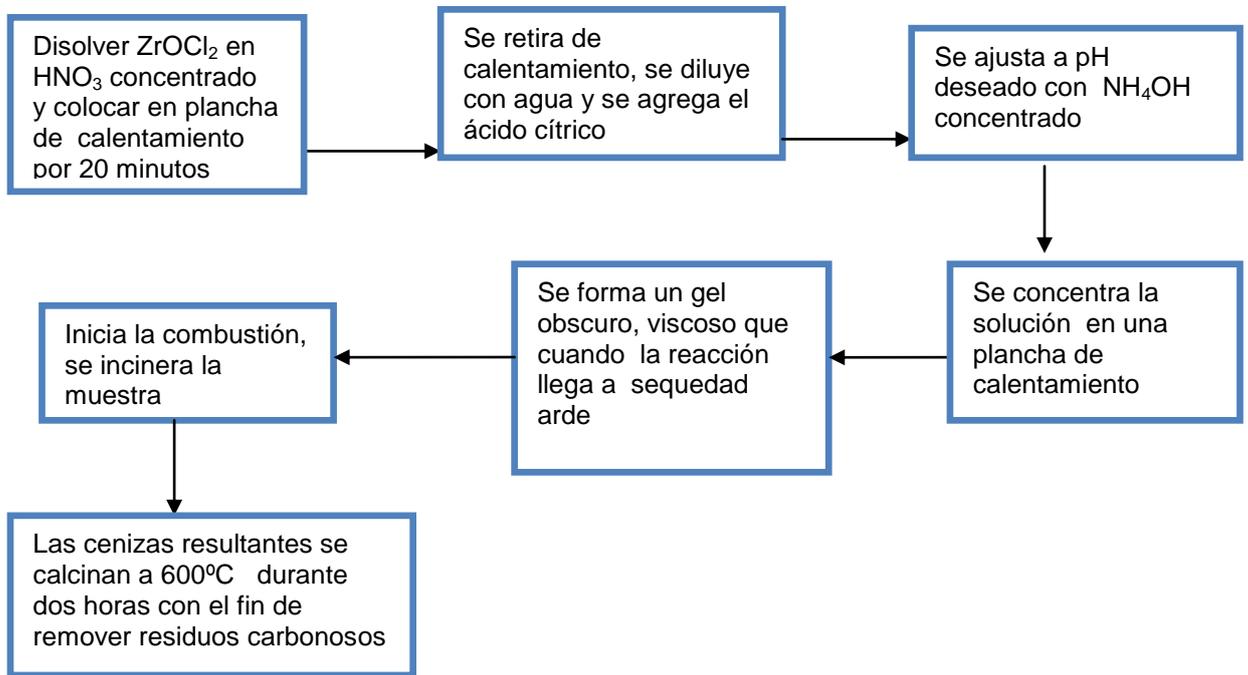
Para producir las impresiones, se aplicó una carga de 200 gF durante 15 seg, El valor de la microdureza se obtiene en función de la carga aplicada, de la diagonal, y de una constante que depende de los ángulos de la pirámide. Una vez hechas las indentaciones, se obtiene el valor de la microdureza, la longitud de la grieta y el valor medio de la longitud de la huella, dichos datos lo incorporamos a las ecuaciones (1, 2 y 3) para obtener el valor de tenacidad a la fractura

## 4.5 Síntesis de Nanopartículas

Para obtener las nanopartículas se buscaron métodos de síntesis que, durante su proceso no requirieran una gran cantidad de reactivos, que estos no fueran muy costosos, que no se requirieran condiciones especiales como atmósferas inertes o equipos muy sofisticados, con el objetivo de crear nanopartículas relativamente baratas, costeables para su utilización en la industria del vidrio, con la visión de su futuro escalamiento en la producción industrial, si los resultados fuesen satisfactorios. Por ello después de una larga revisión bibliográfica, se decidió por la técnica de síntesis de óxidos por gelación - combustión la cual se explica a continuación

### 4.4.1 Síntesis de Nanopartículas de $ZrO_2$

Se prepararon polvos de composiciones  $ZrO_2$  - 2.8 % molar CaO y  $ZrO_2$  - 4 % molar CaO partiendo de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  y  $CaCO_3$ . Las materias primas fueron disueltas en ácido nítrico concentrado y la solución resultante se concentró hasta la completa eliminación de los iones cloruro (lo cual se verificó mediante un análisis cualitativo de precipitación de cloruros con nitrato de plata). Luego se agregó ácido cítrico en una proporción de 2 moles por mol de metal y se ajustó el pH de la solución al deseado con hidróxido de amonio. La solución obtenida fue concentrada en una placa calefactora a  $200^\circ C$  hasta la formación de un gel oscuro y viscoso, el cual finalmente arde al producirse la combustión. Las cenizas resultantes fueron tratadas a  $600^\circ C$  para la eliminación de los residuos carbonosos durante 2 hs, obteniéndose un polvo blanco muy liviano y de aspecto esponjoso (ver diagrama 2).<sup>[77]</sup>

Diagrama 2. Síntesis de nanopartículas de  $ZrO_2$ 

Se realizó un diseño de experimentos con el fin de observar el cambio en la morfología de las partículas al variar las condiciones de reacción (Tabla V). En los cual se vario el pH debido al efecto que tiene en el crecimiento que tiene los cristales al momento de realizar la síntesis, el reactivo combustible se dejó constante al igual que la temperatura de calcinación, la otra variable fue los gramos de estabilizante debido a que en ellos se espera cambiar de estructura cristalográfica retenida.

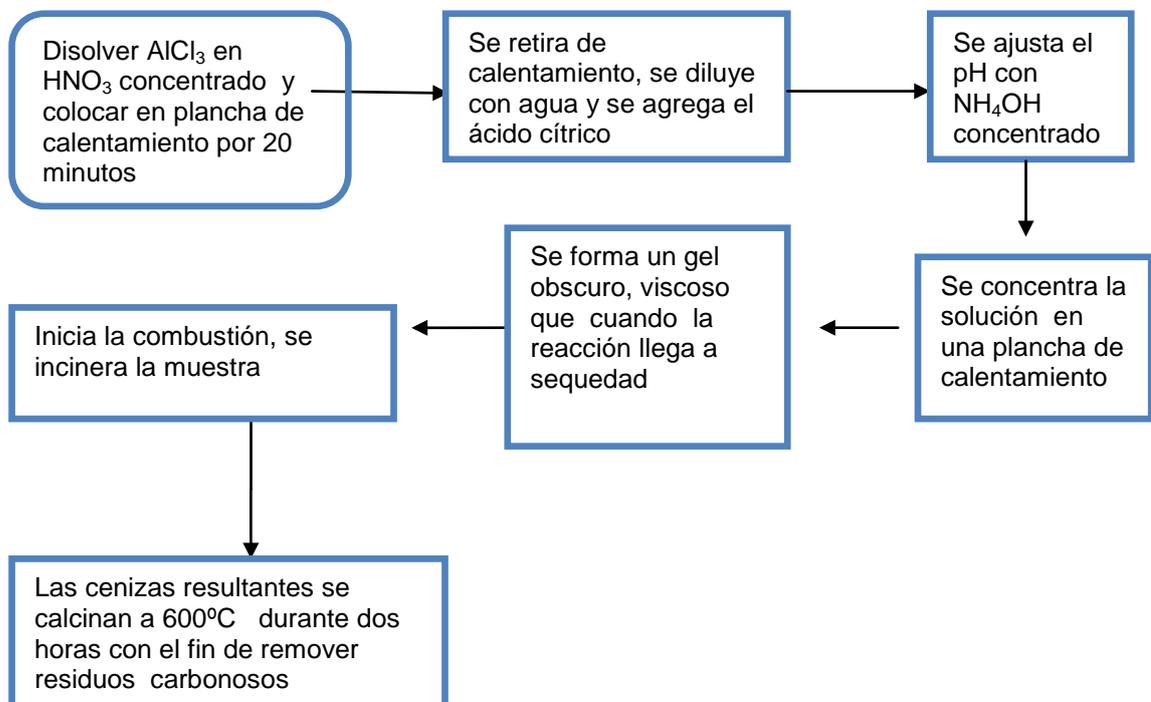
Tabla V Diseño de los experimentos para  $ZrO_2$ 

Reactivo de Partida	pH	Gramos de Combustible (ácido Cítrico)	Temperatura de sinterizado °C	%CaO
$ZrOCl_2$	7	120	600	1.25
$ZrOCl_2$	5	120	600	1.85
$ZrOCl_2$	3	120	600	1.85
$ZrOCl_2$	7	120	600	1.85

#### 4.4.2 Síntesis de Nanopartículas de $\text{Al}_2\text{O}_3$

La síntesis (diagrama 3) se inicio a partir de cloruro de aluminio el cual fue disuelto en ácido nítrico concentrado, la solución resultante y se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.4.1. <sup>[78]</sup>

Diagrama 3. Síntesis de nanoparticulas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$



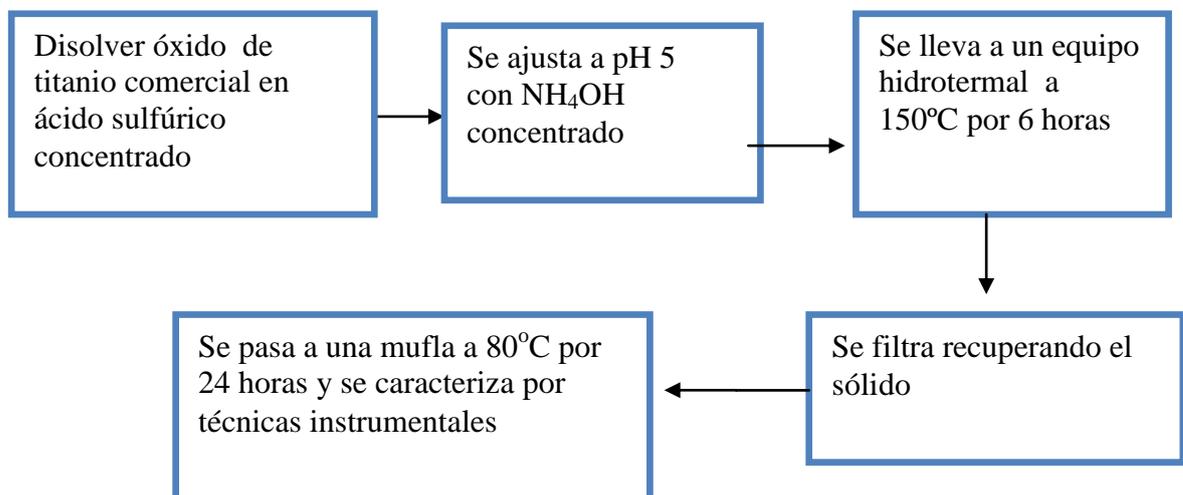
Se realizó un diseño de experimentos con el fin de observar el cambio en la morfología de las partículas al variar las condiciones de acidez de la reacción (Tabla VI).

Tabla VI Diseño de experimentos para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Reactivo de Partida	pH	Gramos de Combustible (ácido Cítrico)	Temperatura de sinterizado °C
$\text{AlCl}_3$	7	120	600
$\text{AlCl}_3$	5	120	600
$\text{AlCl}_3$	3	120	600

#### 4.4.3 Síntesis de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

El método elegido para la síntesis de nanopartículas de óxido de titanio es el hidrotermal debido a la alta pureza del producto de la reacción, una ventaja de la técnica hidrotermal es la baja temperatura a la cual se realiza la síntesis además de la ausencia de condiciones especiales tales como atmósferas inertes, reactivos especiales.<sup>[66]</sup> El método de síntesis se describe en el diagrama 4 donde se destaca una digestión ácida en medio acuoso y un elevado tiempo de reacción para lograr la completa dispersión del reactivo de partida en partículas de tamaño nanométrico.

Diagrama 4. Síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por método hidrotermal

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

### 5.1 Análisis de la composición química del vidrio

La composición química del vidrio fue obtenida con ayuda de un equipo de fluorescencia de rayos X Diano 2000 en el cual se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la Tabla (VII). En donde podemos observar que la composición corresponde a un vidrio silico-sódico-cálcico que entre sus componentes minoritarios se tiene la presencia de óxido de aluminio, óxido de titanio en menor proporción, así como la presencia de bario probablemente como contaminante de las materias primas, específicamente de la arena

Tabla (VII) Resultados obtenidos por FRX

Óxido	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	SO <sub>3</sub>
%	73.10	1.09	0.064	11.85	0.18	12.96	0.33	0.14	0.27
	dif								
Óxido	TiO <sub>2</sub>	FeO							
%	0.039	0.023							

## 5.2 Síntesis y caracterización de Nanopartículas de $ZrO_2$ estabilizadas con CaO

En la síntesis de nanopartículas de  $ZrO_2$  se puede observar el desarrollo de la reacción tal como lo muestra en la figura 24, en donde se observa la disolución de las sales con una pequeña cantidad de ácido nítrico, subsecuentemente al agregar el ácido cítrico y ajustar al pH deseado se observa una solución turbia de tintes blanquecina, al incrementar el tiempo de reacción en la plancha se observa la evaporación de la solución convirtiéndose en una pasta de color oscura, la cual al llegar a sequedad se forma una espuma que aumenta su volumen hasta presentar de manera espontánea una auto ignición, la cual se mantiene alrededor de un minuto, quedando como resultado unas cenizas las cuales ser llevan a una mufla por dos horas para eliminar sus residuos carbonosos provenientes del ácido cítrico, al final queda un polvo de aspecto liviano que coinciden con lo reportado por Lascalea <sup>[72]</sup> el cual coincide con el mismo comportamiento de la reacción y la forma y aspecto del producto final.

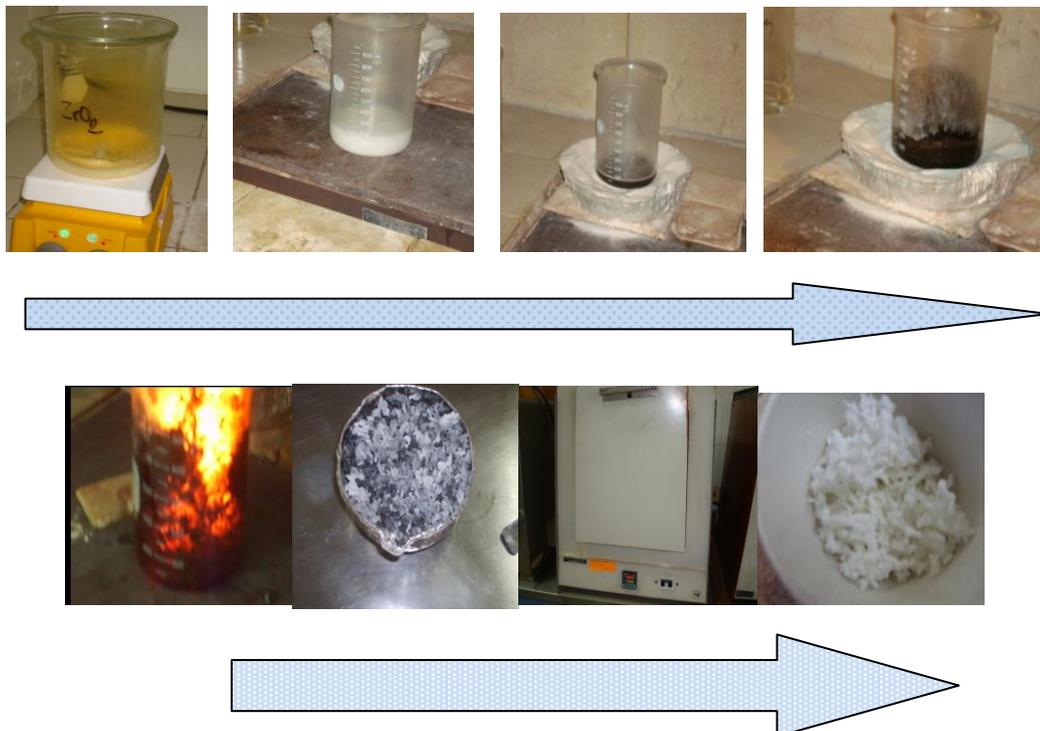


Fig. 24 desarrollo de la síntesis de nanopartículas de  $ZrO_2$

### 5.2.1 Análisis químico.

Los porcentajes en peso de los polvos sintetizados fueron obtenidos por Absorción atómica en el caso del CaO y por ICP para el ZrO<sub>2</sub> (ver Tabla VIII) por medio de una fusión con metaborato de litio en capsula de platino a 1000°C, para su posterior recuperación por vía ácida aforando a un matraz de 200 ml y haciendo una dilución de 100 veces.

Tabla VIII Análisis Químico de nanoparticulas de ZrO<sub>2</sub>

%Estabilizante	% ZrO <sub>2</sub>	%CaO
2.8% molar	98.43	1.25
4% molar	98.14	1.85

Los polvos obtenidos se prepararon para sus análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido y transmisión, la fase cristalológica obtenida en la síntesis se puede apreciar gracias a la técnica de DRX, mientras que, con ayuda de la Microscopía Electrónica de Transmisión pudimos observar las distribuciones en el tamaño de partícula del óxido sintetizado.

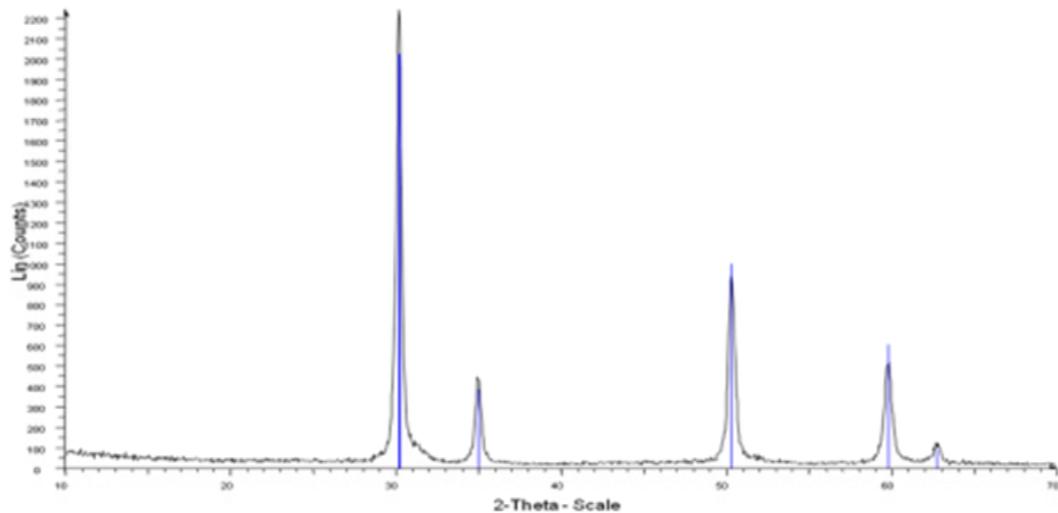
### 5.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X se llevó a cabo por el método de polvos con cátodo de cobre de una longitud de onda de 1.5406 nm, en un escaneo de 10° a 70°, los difractogramas se muestran en las Figuras 25 y 26.

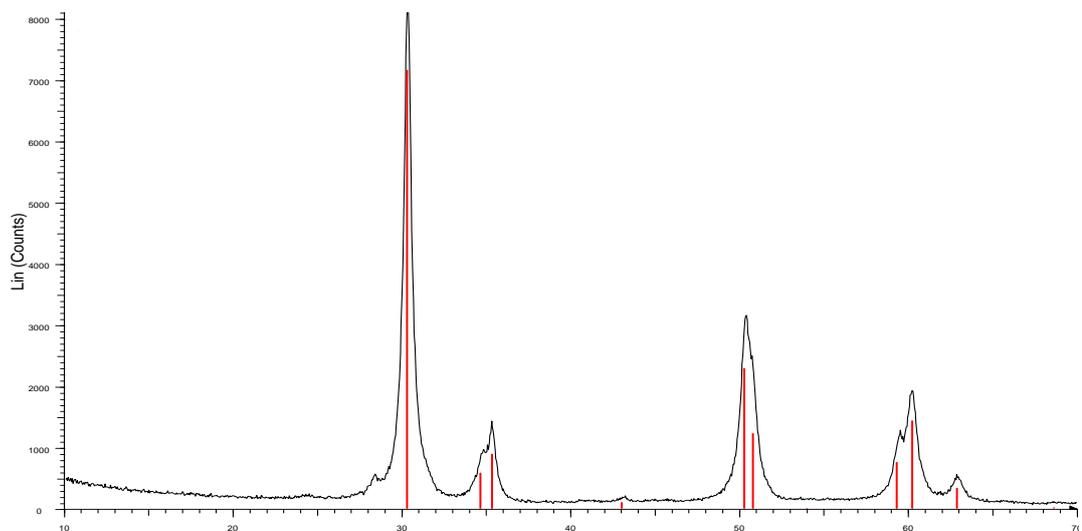
En la tabla IX y en las figuras podemos observar que, con solo una pequeña variación en el porcentaje de óxido de calcio se puede conseguir el cambio en las fases cristalográficas del ZrO<sub>2</sub>, el cambio de monoclinica ante la ausencia de óxido de calcio a cúbica y posteriormente a tetragonal, lo más destacado del cambio de fases antes mencionado es que la temperatura de la reacción es de solo 200°C y una calcinación de 600°C, mientras que para la obtención de estas fases del óxido de circonio se requieren temperaturas superiores a 1700°C<sup>[79]</sup>, el resultado en el cambio de la fase cristalográfica

por la variación del porcentaje de óxido estabilizador está de acuerdo a lo reportado por Lamas<sup>[59]</sup> quien en su estudio utilizó óxido de ytrio.

Otra diferencia respecto a lo reportado en la literatura<sup>[59,61]</sup> es que en esos casos se trabaja a un pH básico, mientras que, en nuestro caso se varió el valor del pH como parámetro importante en la síntesis.



*Fig. 25 Difractograma del ZrO<sub>2</sub>-2.8% molar CaO que corresponde a la fase cúbica*



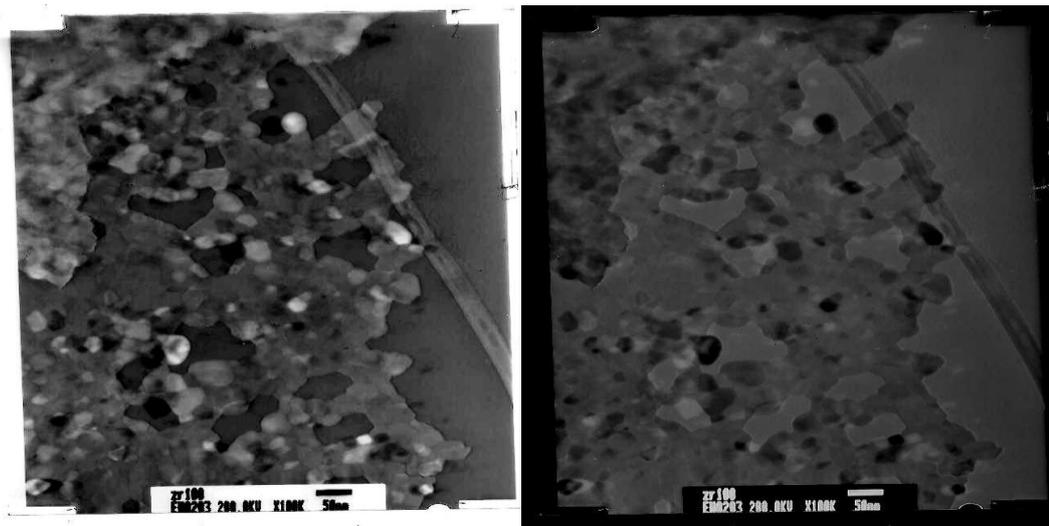
*Fig. 26 Difractograma de ZrO<sub>2</sub>-4% molar CaO que corresponde a la fase tetragonal*

Tabla IX Porcentaje en peso de los polvos sintetizados, fase cristalina estabilizada y parámetros de red.

% ZrO <sub>2</sub>	%CaO	Fase cristalológica obtenida	Parámetros de Red
98.43	1.25	cúbica	a =5.12700 b=5.12700 c =5.1270
98.14	1.85	Tetragonal	a= 3.59570 b =3.59570 c =5.18500

### 5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Para analizar el tamaño de partícula de los polvos, éstos fueron dispersados en solventes y colocados en una rejilla de cobre para su observación por medio de un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo JEM2010. Las siguientes imágenes corresponden a las dispersiones de las nanopartículas obtenidas en etanol (Fig.27), acetona (Fig.28a) e isopropanol (Fig.28b) respectivamente, observándose una mejor dispersión y separación de las partículas con el uso de isopropanol.



a)

b)

Fig. 27. Imágenes 100, 000x de polvos dispersos en etanol en donde se pueden observar aglomerados. a) campo claro b) campo oscuro

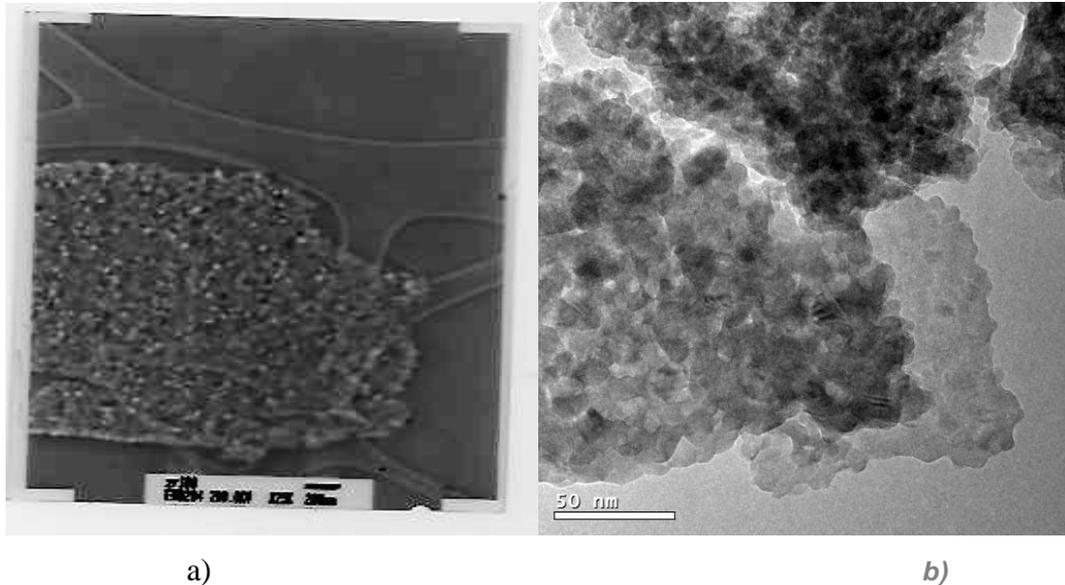
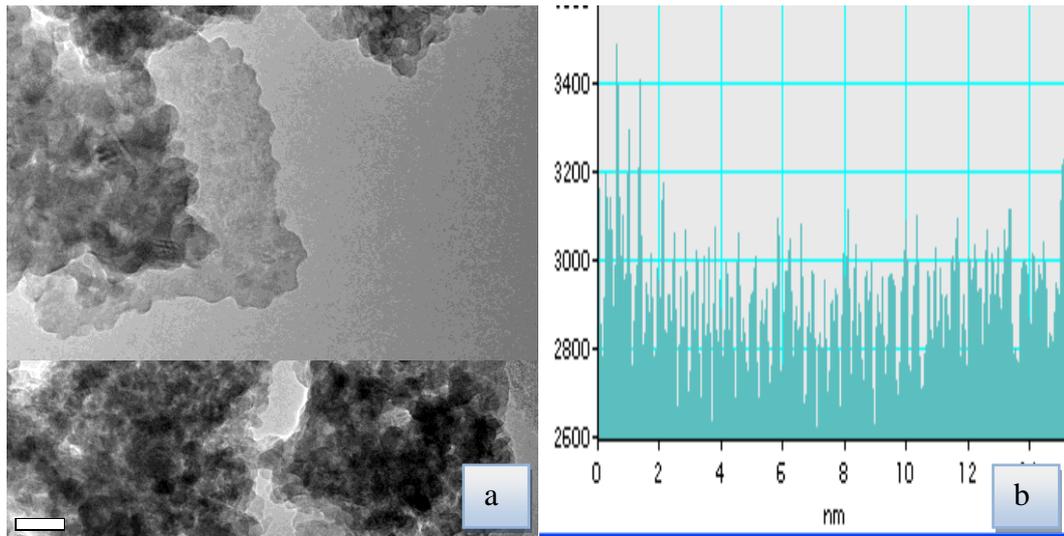


Fig. 28 Imágenes a 100,000x de polvos dispersados en a) acetona en donde se observan aglomerados y en b) isopropanol en donde se observan partículas con mejor dispersión

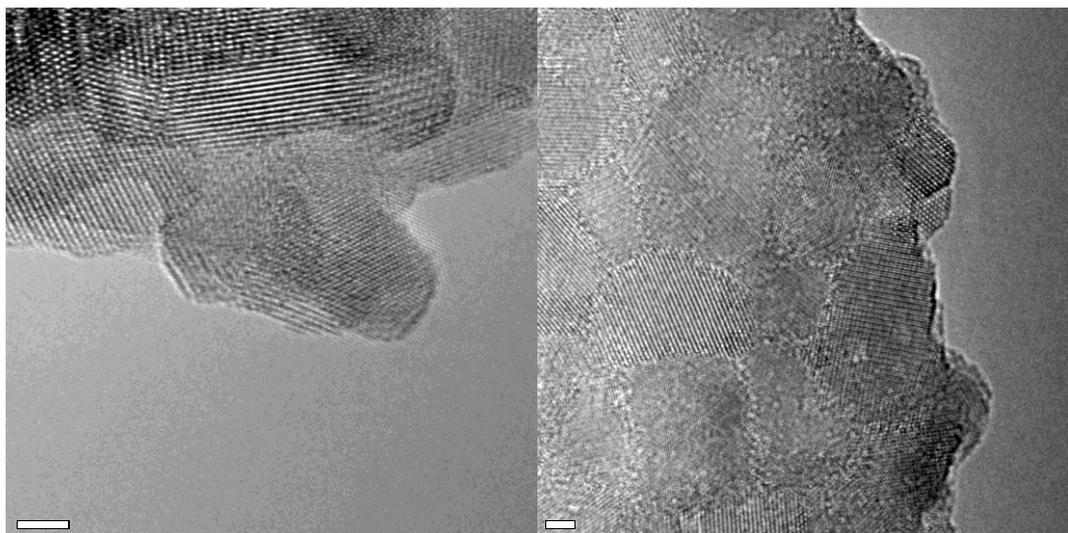
Una vez que se encontró el mejor dispersante de las nanopartículas para su estudio por microscopía electrónica de transmisión se procedió a su análisis. Por medio de microscopía observamos la presencia de partículas de tamaño menor a 20 nanómetros (Fig. 29) dispersadas en pequeños grupos, las mediciones se llevaron a cabo con ayuda del software Gatan Digital Micrograph.

Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura para el tamaño de partícula del óxido de zirconio, donde se reportan 15 nm como tamaño promedio, sin embargo la variación encontrada puede deberse al uso óxido de calcio en lugar de óxidos de ytrio y cerio, así como la diferencia en las temperaturas de calcinación que, en nuestras síntesis fue de 600°C en vez de los 400°C utilizados en los artículos consultados.



*Fig.29 a) Dispersión de Nanoparticulas  $ZrO_2$  tetragonal, b) Tamaño promedio de nanoparticulas de  $ZrO_2$  tetragonal*

A mayores ampliaciones se pueden observar patrones de distribución que se repiten dentro de las partículas (Fig. 30) los cuales pueden ser atribuidos a planos cristalográficos, cuya presencia se comprueba por difracción de electrones con lo cual podemos concluir que las partículas son cristalinas.



*Fig. 30 Ordenamiento de planos dentro de nanoparticulas de  $ZrO_2$  tetragonal*

### 5.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de Aluminio

El proceso de reacción es muy similar al desarrollado en la síntesis anterior solo cambiando el reactivo de partida que, para esta reacción, es el cloruro de aluminio; se observa la formación de un concentrado blanquecino y una vez llegando casi a sequedad, la formación de una espuma de color negra que tiene una auto ignición. Una vez que se lleva al proceso de calcinación, se obtiene un polvo ligero con características diferentes a las del óxido de aluminio comercial.

En el caso de esta ruta de síntesis para este óxido, no se encontró reportada en la literatura, la mayoría de las citas hablan de co-precipitación, tal como lo reportó Xiulin Liu <sup>[69]</sup>, en cuyo trabajo se hace referencia a un pH 8 y que, en nuestro diseño de experimentos, el rango de trabajo se encuentra hacia valores ácidos, con lo que se espera tener mayor control en la morfología de las partículas, además de que en nuestros experimentos la temperatura de calcinación fue de 600°C en vez de 1100°C que es la temperatura habitual de sinterización en el caso del óxido de aluminio, esto con el fin de explorar lo reportado en la literatura que nos indica que, a mayor temperatura de calcinación el tamaño de partícula se incrementa.

#### 5.3.1 Análisis químico.

El análisis químico del polvo se determinó por medio de ICP, el procedimiento que se utilizó fue el siguiente, se colocaron 0.200 gramos de polvo en una capsula de platino con 1 gramo de meta-borato de litio, se llevó a una mufla a 1000°C por 2 minutos, el fundido se recuperó con 30 ml de HCl 1:1 con agitación constante, para su posterior trasvase a un matraz de aforación de 200 ml y con ayuda de una dilución de 20 veces es analizada y comparada contra un estándar, obteniendo una pureza de 98.86% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.3.2 Difracción de rayos X.

En la figura Fig. 31 se presentan los resultados obtenidos de difracción de rayos X para el producto sintetizado, en donde podemos observar la presencia de un óxido de aluminio cuya fase cristalográfica es cúbica, por lo cual deducimos que el resultado de la síntesis es gamma alúmina ( $\gamma$ ), con un parámetro de red  $a=b=c$  15.79 Å lo cual hace más interesante la síntesis realizada ya que estamos ante la presencia de la formación del óxido a una temperatura alrededor de 600°C, este tipo de alúmina es interesante por sus propiedades en el recubrimiento de materiales por medio de capas delgadas.<sup>(85)</sup>

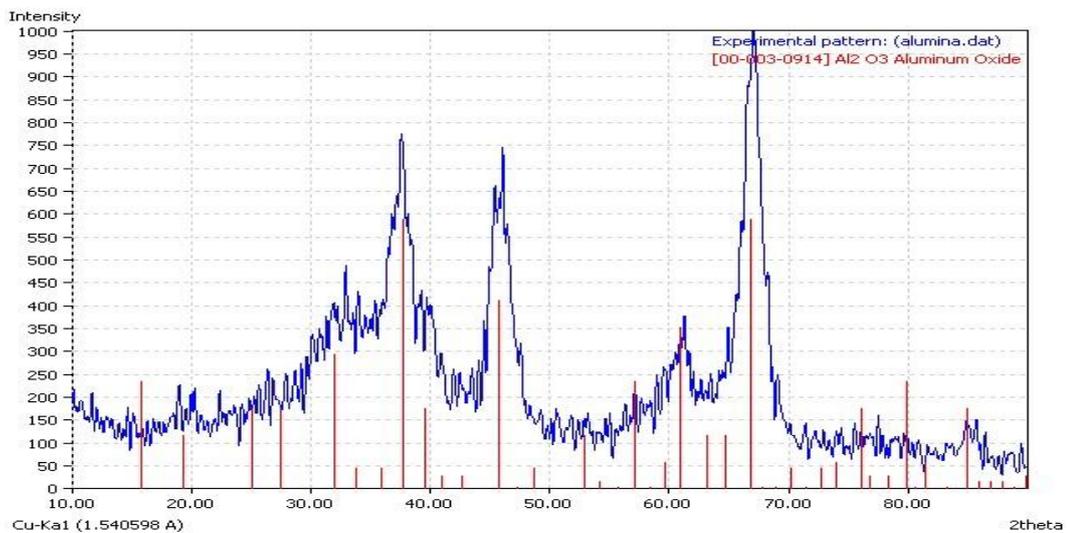
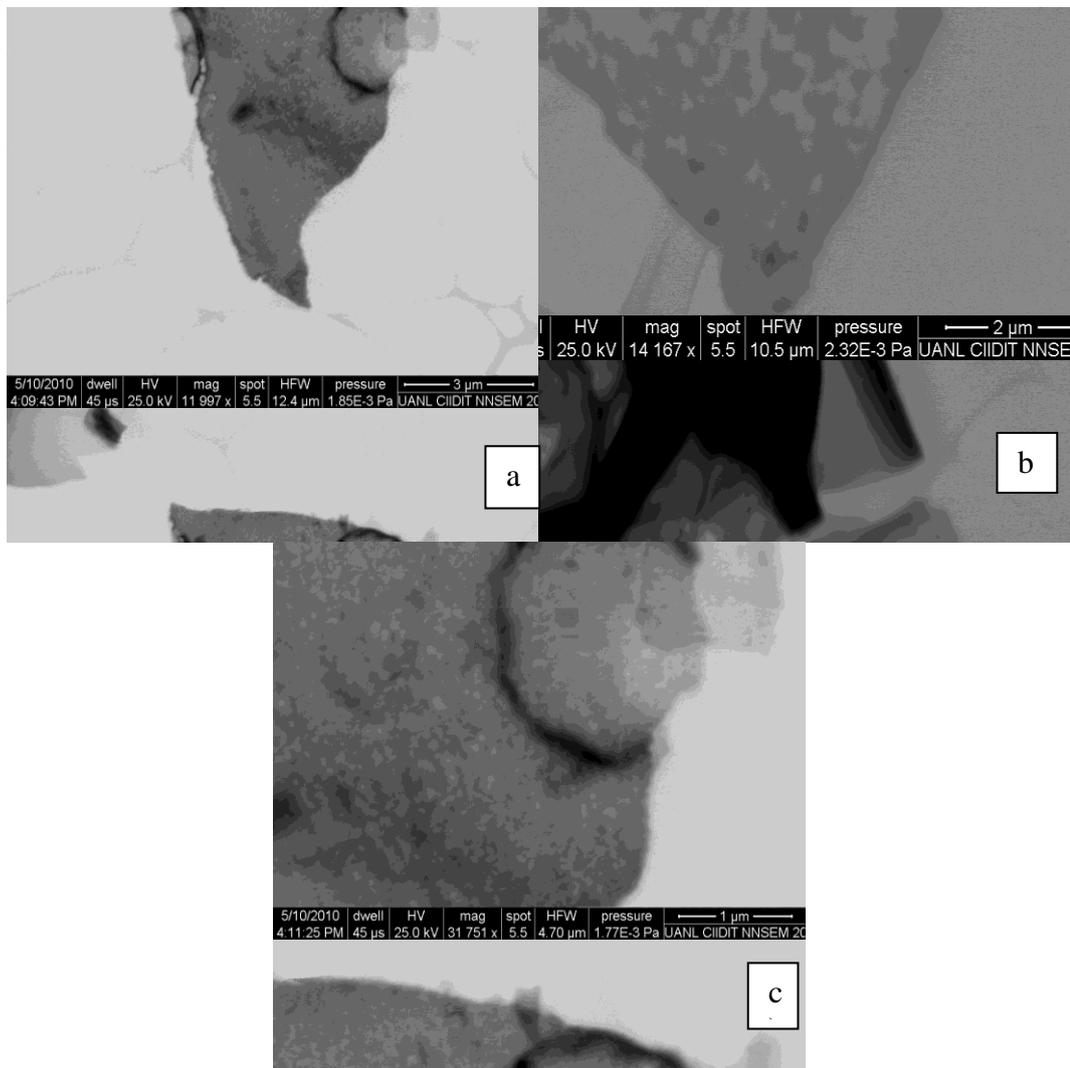


Fig. 31 Difractograma de alúmina

### 5.3.3 Microscopía electrónica STEM y TEM.

En cuanto a la observación de las nanopartículas sintetizadas a través del microscopio se pueden observar diferencias en el tamaño y morfología dependiendo de las condiciones de reacción a la cual se llevó la síntesis, teniendo una mayor influencia el pH. Realizando la síntesis a un pH neutro se puede observar que las partículas se muestran aglomeradas en islas de aproximadamente de 3  $\mu\text{m}$ , lo cual dificulta el estudio de su tamaño, cómo

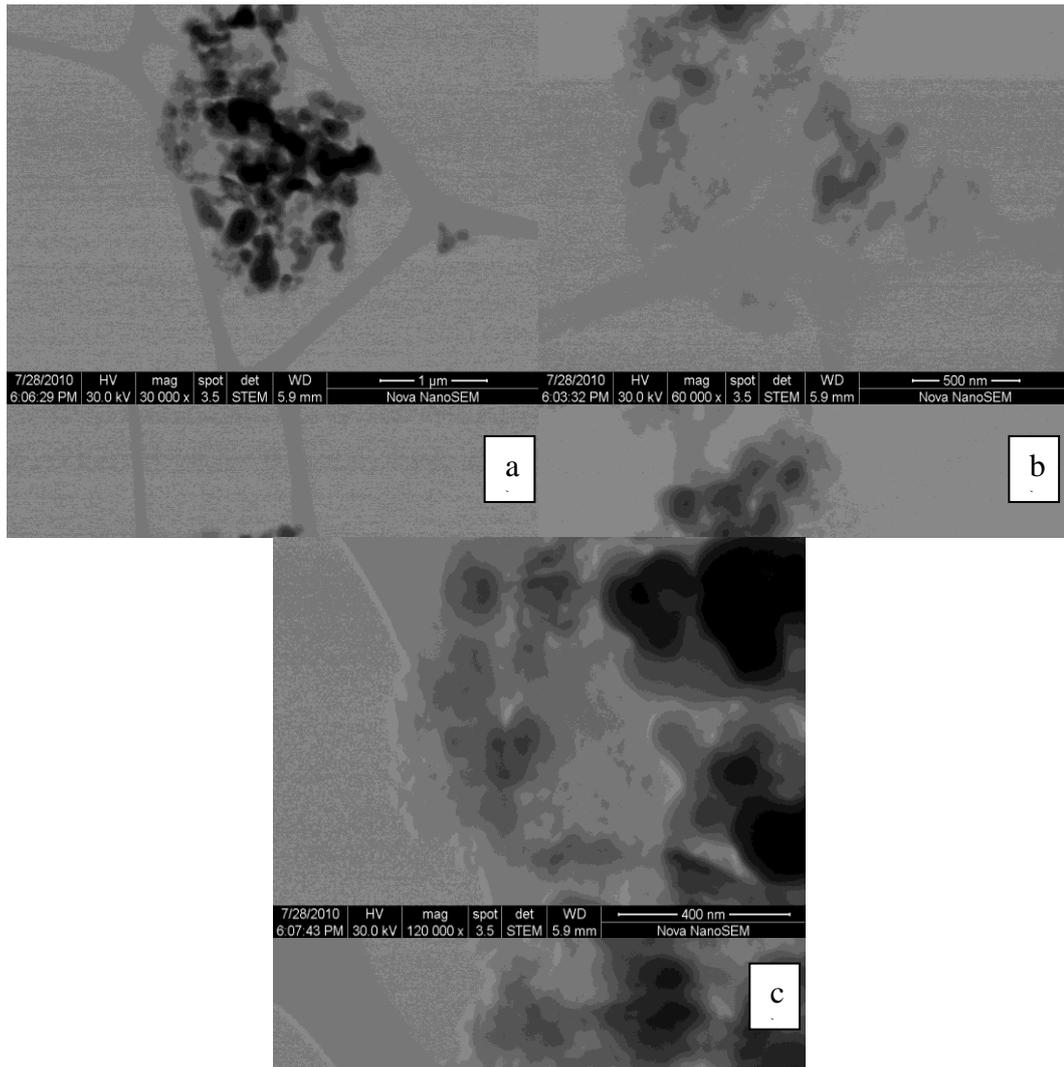
se muestra en las siguientes imágenes de microscopía electrónica de barrido (Fig. 32)



**Fig. 32** Partículas sintetizadas de oxido de aluminio a pH 7 a diferentes magnificaciones a)12000X, b)14000X y c)31000X

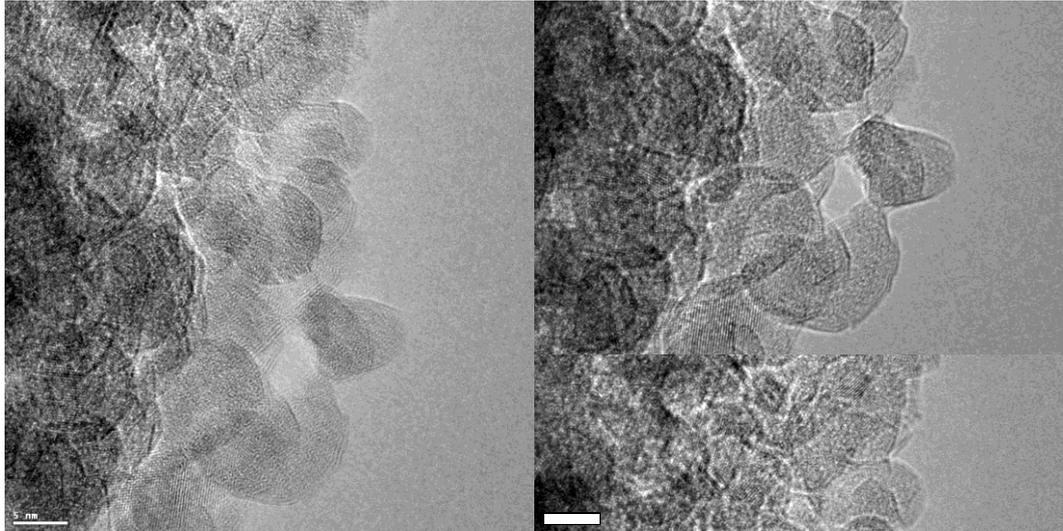
Con ayuda de microscopio electrónico de barrido podemos explorar a una mayor profundidad la morfología de las partículas obtenidas llegando a observar la presencia de partículas cuasi esféricas con un tamaño que oscila en un rango de 100 a 150 nanómetros. (Fig. 33)

En base a lo observado en el microscopio electrónico de barrido notamos que las síntesis a un pH neutro no se obtuvieron nanopartículas de un tamaño menor a 100 nanómetros.

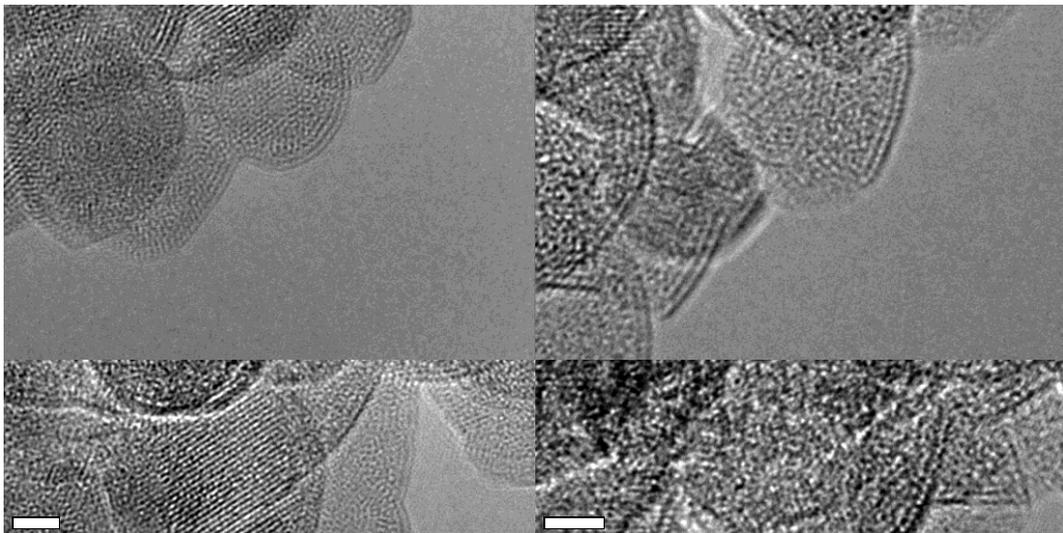


*Fig.33 Síntesis de partículas a pH 7 a) 30000X, b) 60000X, c) 120000X*

En base a diseño de experimentos se cambiaron las condiciones de reacción hacia un pH más ácido que, en este caso fue a un valor de 5, con lo cual buscábamos obtener partículas de un menor tamaño y una dispersión mejor, al realizar el estudio por medio de microscopía electrónica de transmisión pudimos observar una mayor dispersión de las partículas, además se observó que el tamaño de partícula se encuentra en un rango de 15 nanómetros (Fig. 34) de forma casi esférica y al tomar imágenes con mayores magnificaciones nos percatamos que dentro de las partículas existen ordenamientos repetitivos debido a la cristalinidad de las partículas sintetizadas (Fig. 35).

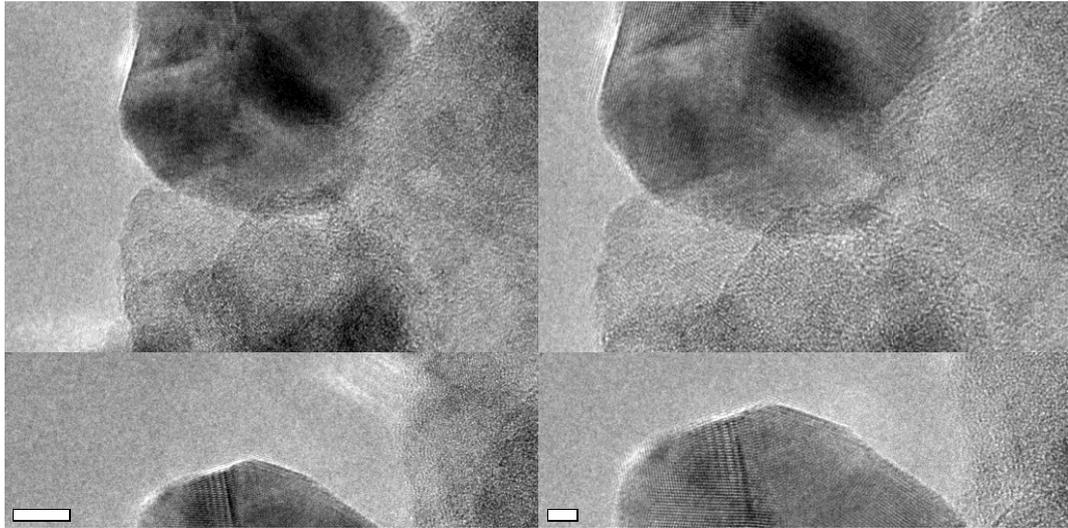


*Fig.34 Nanopartículas de óxido de aluminio sintetizadas a pH 5*



*Fig. 35 Ordenamiento de los planos cristalográficos dentro de las nanopartículas sintetizadas*

A mayores ampliaciones se observan nanopartículas aisladas, las cuales son presentadas en la Fig. 36, que al igual que como se mencionó anteriormente, la morfología es casi esférica y de un tamaño aproximado de 15 nm, ante estas observaciones se concluye que la mejores condiciones de reacción es a pH 5 debido a que el tamaño de partícula es menor al observado a un pH 7, además que existe una gran ventaja al querer escalar el proceso de producción industrial por la naturaleza de la síntesis, se utilizaría una cantidad menor de hidróxido de amonio, lo cual representa menor costo y por tanto, un ahorro económico.



*Fig.36 Morfología de nanopartículas de óxido de aluminio sintetizadas a pH5*

#### **5.4 Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de titanio**

La síntesis de nanopartículas de óxido de titanio se realizó a partir de rutilo comercial, uno de los detalles a considerar es la cantidad inicial que se utilizó para realizar la síntesis debido a la baja solubilidad del rutilo en ácido sulfúrico, con ayuda de temperatura en una plancha de agitación magnética, se disolvió una pequeña cantidad de polvo, se ajustó el pH con hidróxido de amonio teniendo como resultado una fuerte reacción exotérmica, el líquido resultante se llevó al equipo hidrotermal de acuerdo a lo descrito en el diagrama 5 (sección 4.3), el polvo obtenido se caracterizó mediante DRX y MET.

##### **5.4.1 Difracción de rayos X.**

En la figura 37 se presenta el difractograma obtenido mediante el análisis del polvo por DRX, en donde se observa la obtención de óxido de titanio en su fase anatasa, cuyos parámetros de red son  $a=3.776 \text{ \AA}$  y  $c=9.486 \text{ \AA}$ , con una estructura cristalográfica tetragonal, en el difractograma se puede observar un pico de gran intensidad en un ángulo  $2\theta= 25^\circ$  correspondiente a los índices de Miller  $[h, k, l, 101]$  característicos de la fase anatasa.

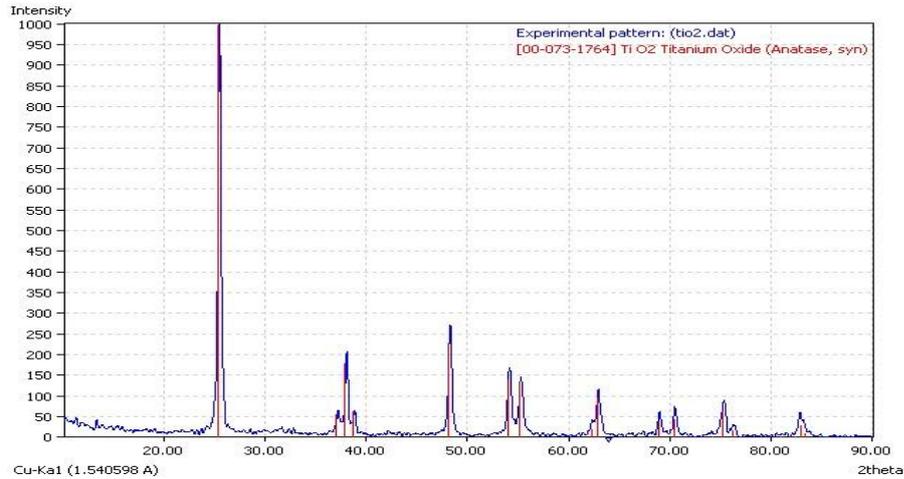


Fig.37 Difractograma de Rayos X del polvo sintetizado de óxido de titanio

#### 5.4.2 Microscopía electrónica STEM y TEM

Una vez determinada la fase cristalográfica del polvo obtenido, éste fue dispersado en isopropanol y colocado en una rejilla de cobre para determinar el tamaño de partícula, primeramente fue analizada en el microscopio electrónico de barrido (Fig. 38), donde se observa la presencia de una gran cantidad de partículas que se encuentran distribuidas en su mayoría en pequeñas islas, analizando a mayor amplificación estas pequeñas islas (Fig. 39) se puede estimar partículas con un tamaño menor a 100 nm; sin embargo, fue necesario utilizar el microscopio electrónico de transmisión para definir el tamaño de partícula y la morfología de estas.

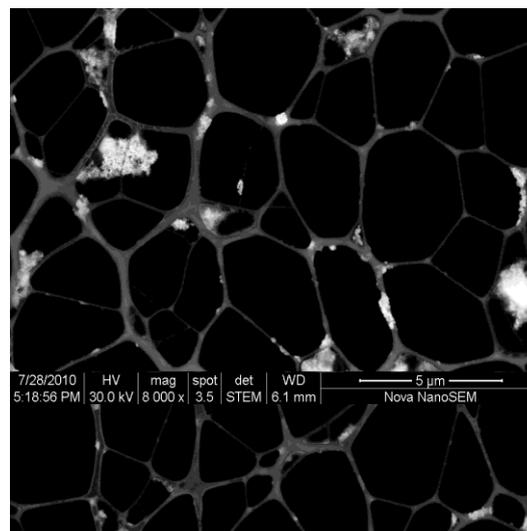
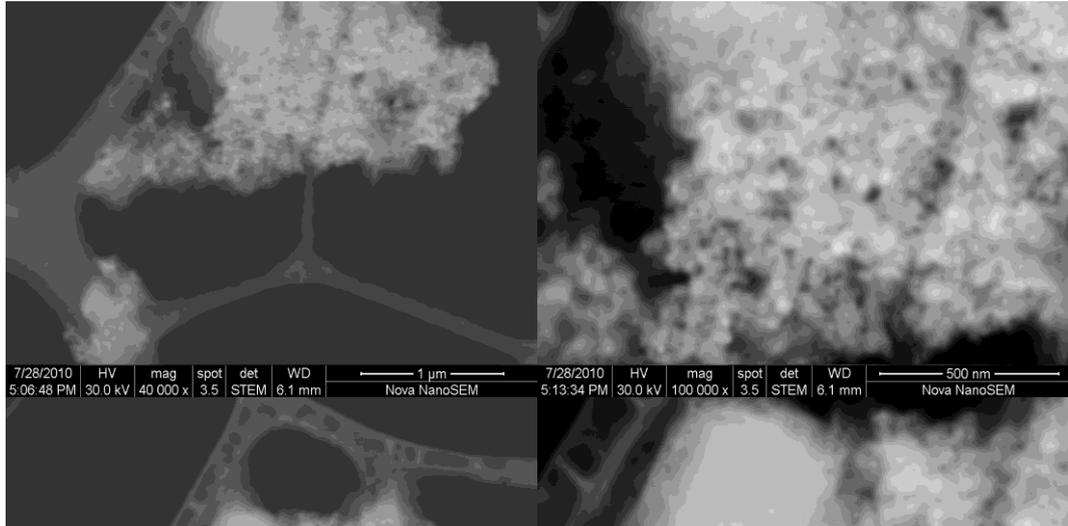
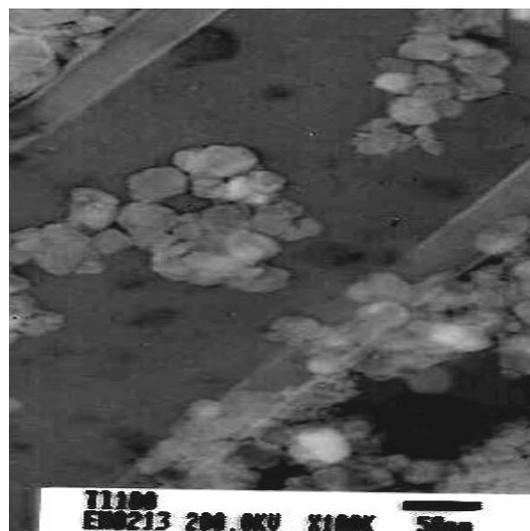


Fig. 38 Islas de polvo sintetizado de  $\text{TiO}_2$



*Fig.39 Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> observadas en SEM*

Una vez analizadas en el MET, se pueden observar tamaños de partícula que oscilan entre 30 y 50 nm con una morfología cuasi esférica (Fig. 40), con lo cual se puede coincidir con lo obtenido en el 2007 por Ubonwan Chutipunphinyo <sup>[69]</sup> en donde las diferencias en el tamaño de partícula pueden deberse a que el autor realizó las mediciones de las partículas por el método Deybe Scherreer.



*Fig. 40 Nanopartículas de anatasa observadas por MET*

### 5.5 Ensayos de Microdureza de las probetas realizadas

Los ensayos de microdureza en las probetas se realizaron en un microdurómetro marca Shimadzu, modelo HMV-2, todas las indentaciones se hicieron con una carga de 200 gramos-fuerza durante 15 segundos, con lo cual se midieron los siguientes datos: microdureza Vickers, diagonales, longitud de la grieta obtenida en el material al momento de realizar la indentación. Las mediciones de dureza obtenidas son llevadas a las ecuaciones de la sección 4.3 con las cuales se calculó la tenacidad a la fractura. En la literatura se ha reportado que, mediante la ecuación de Niihara, se han obtenido valores muy similares a los obtenidos en otras pruebas mecánicas tales como las de flexión <sup>[71, 73,74]</sup>.

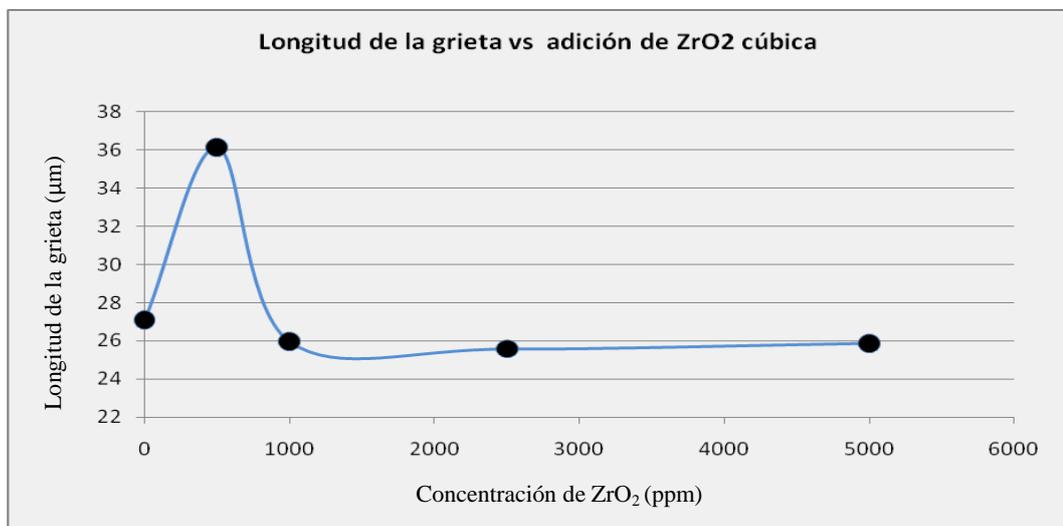
Se analizaron las muestras de acuerdo a la tabla VI, la muestra de vidrio de composición química tal como se produce en Vidriera Monterrey con el fin de tener referencia.

Los resultados de los ensayos de microdureza y los valores calculados de tenacidad a la fractura son mostrados en el apéndice número 1 (tablas XII – XXXVI) De las mediciones realizadas a todas las probetas se obtuvo un promedio de cada uno de los parámetros medidos los cuales se resumen en la siguiente tabla X. En el análisis de los datos obtuvimos un valor para el vidrio cristalino estándar producido actualmente en Vitro una longitud de grieta de 27.08 micras y una dureza de 534 KgF/mm<sup>2</sup> con una carga de 0.2Kg Fuerza con un tiempo de 15 segundos de indentación. En la siguiente tabla se muestra la dureza Vickers (HV), la media de la diagonal impresa por el indentador (a), y la longitud de la grieta después de la indentación (c)

Tabla X Resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de indentación.

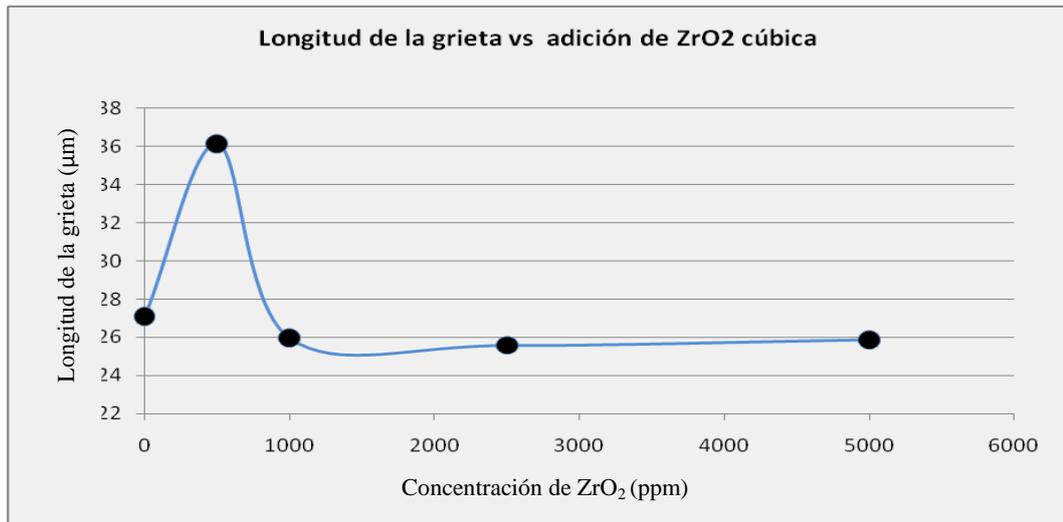
Probeta		HV(KgF/mm <sup>2</sup> )	a (μm)	c (μm)
<b>Vidrio</b>		534	13.151	27.081
<b>ZrO<sub>2</sub> tetragonal</b>	500 ppm	542	13.297	24.350
	1000 ppm	545	13.077	24.350
	2500 ppm	523	13.687	24.384
	5000 ppm	574	12.714	26.820
<b>ZrO<sub>2</sub> Cúbico</b>	500 ppm	541	15.662	36.145
	1000 ppm	542	13.201	25.960
	2500 ppm	541	13.427	25.576
	5000 ppm	532	13.642	25.875
<b>ZrO<sub>2</sub> monoclinico</b>	500 ppm	479	13.708	28.429
	1000 ppm	522	13.903	29.403
	2500 ppm	496	13.614	27.583
	5000 ppm	491	13.785	27.418
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	500 ppm	496	13.662	27.443
	1000 ppm	552	12.875	26.084
	2500 ppm	578	12.774	25.121
	5000 ppm	570	13.110	24.840
<b>TiO<sub>2</sub> rutilo</b>	500 ppm	599	12.163	25.476
	1000 ppm	600	12.271	25.196
	2500 ppm	602	12.367	24.941
	5000 ppm	604	12.413	24.735
<b>TiO<sub>2</sub> anatasa</b>	500 ppm	508	13.450	27.193
	1000 ppm	522	13.269	26.799
	2500 ppm	535	13.108	26.460
	5000 ppm	544	13.129	26.019

En el caso de la inserción de nanopartículas de  $ZrO_2$  tetragonal podemos observar que, la longitud de la grieta proveniente de la indentación es menor al obtenido para la muestra de referencia al ir aumentando el porcentaje de adición, el valor medido de la grieta alcanza una longitud casi constante (Fig. 41) de 24.35 micras, al añadir 0.25 % de  $ZrO_2$  y se obtiene un valor de dureza de 523 el cual es menor al valor del vidrio estándar, posteriormente se ve un incremento en el valor de la longitud de la grieta al adicionar 0.5% casi llegando al valor del vidrio cristalino estándar.



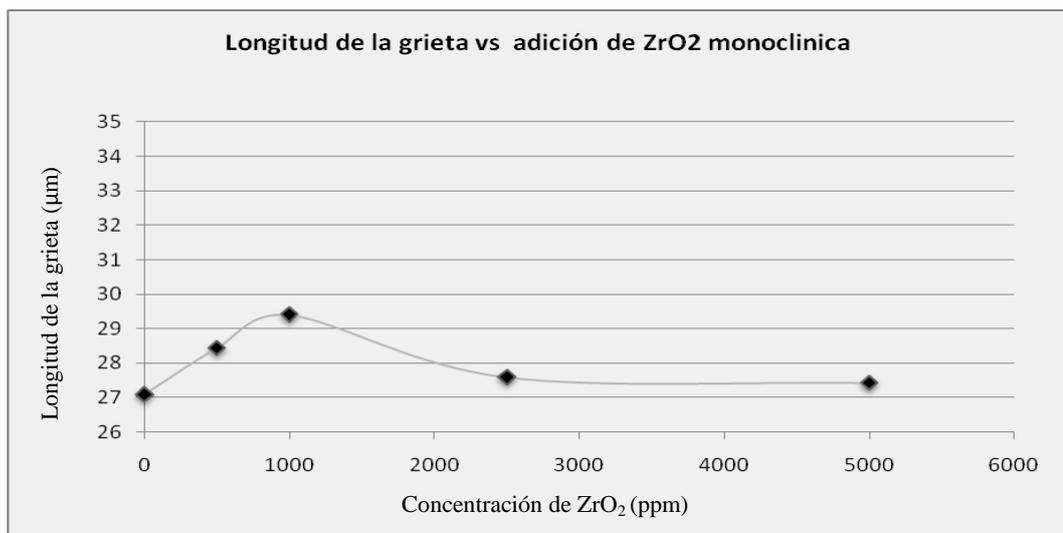
*Fig.41 Longitud de la grieta vs adición  $ZrO_2$  tetragonal*

Para el caso de la inserción de nanopartículas de  $ZrO_2$  cúbica se observa que, al principio el valor de la grieta es mayor al del vidrio de referencia, sin embargo, al ir aumentando la concentración, el valor de la grieta va disminuyendo hasta alcanzar un valor promedio de 25.7 (Fig. 42) para 0.25% y 0.5% de  $ZrO_2$  cúbica, el cual es mayor al obtenido para su contraparte de  $ZrO_2$  tetragonal.



*Fig.42 Longitud de la grieta vs adición ZrO<sub>2</sub> cúbica*

Para la inserción de ZrO<sub>2</sub> comercial el valor de grieta varia con la adición sin haber una gran diferencia con el valor de referencia. (Fig. 43)



*Fig.43 Longitud de la grieta vs adición ZrO<sub>2</sub> monoclinica*

En resumen, se observa que ante las diferentes adiciones de óxido de zirconio el valor más pequeño de longitud de grieta es para el óxido de zirconio en fase tetragonal en un rango desde 500 hasta 2500 ppm. (Fig. 44).

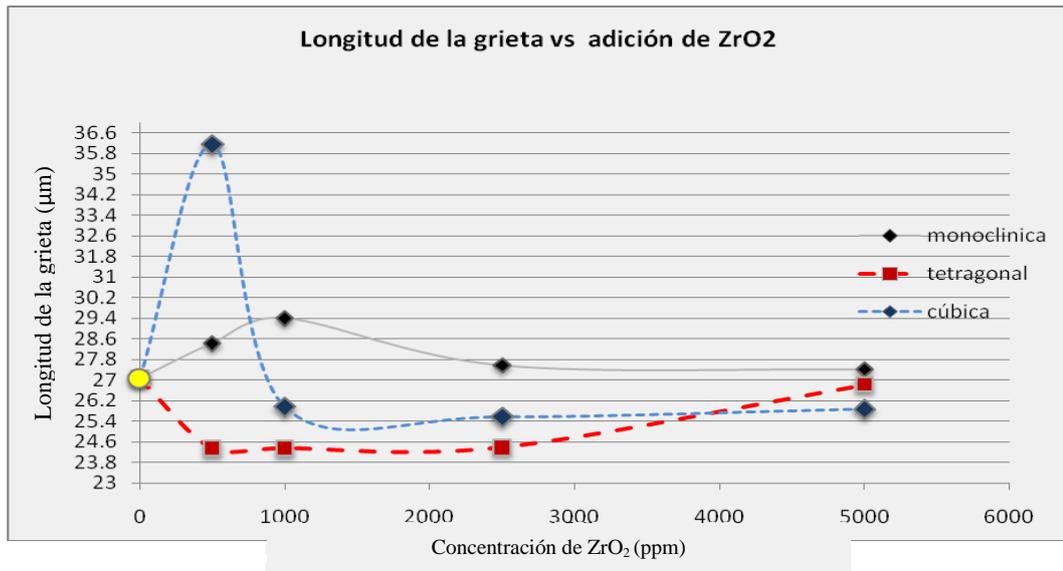


Fig.44 Longitud de la grieta vs adición ZrO<sub>2</sub>

Al adicionar nanoparticulas de alúmina notamos que la longitud de la grieta pasa de un valor similar al del vidrio estándar de 27.44 para 0.05% de adición, al usar 0.10% la longitud de la grieta disminuye a un valor de 26.08 hasta llegar a 24.84 con 0.5% de adición. (Fig. 45)

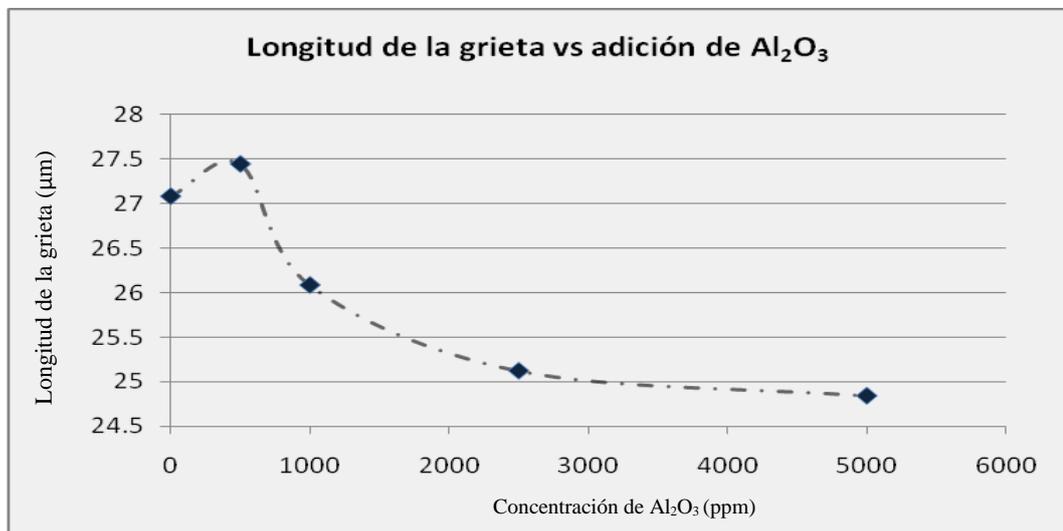
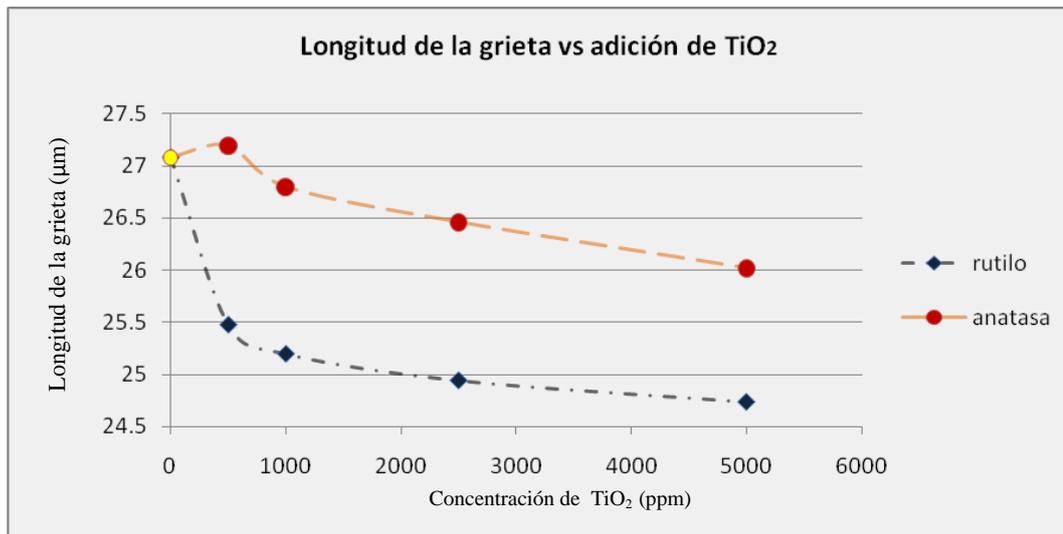


Fig.45 Longitud de la grieta vs adición Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En el caso de la adición del óxido de titanio comercial se observa que el valor de la dureza en el material se incrementa de 534 hasta 604 con un promedio de longitud de la grieta de 25 micras, caso contrario al adicionar nanoparticulas de óxido de titanio en la cual se observa un valor de dureza

parecido al vidrio de referencia, aunque una longitud de grieta que disminuye de 27.19 micras con un 0.05 % de adición hasta un valor de 26 micras al adicionar 0.5% de  $\text{TiO}_2$ . En resumen existe una menor propagación de grieta al adicionar rutilo y no anatasa al contrario del comportamiento que nosotros esperábamos. (Fig. 46)



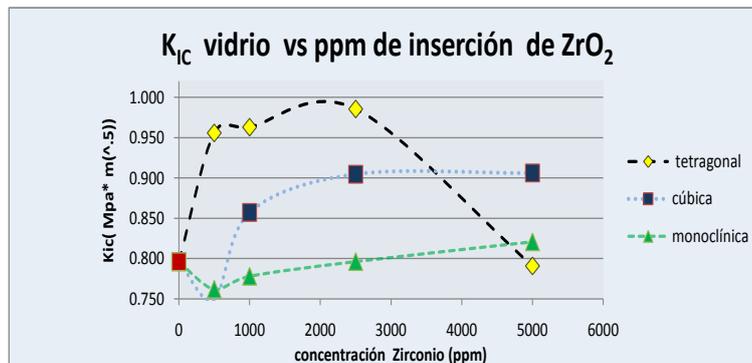
*Fig.46 Longitud de la grieta vs adición  $\text{TiO}_2$*

Dentro de las conclusiones que podemos resaltar de los valores obtenidos para el caso de la inserción de  $\text{ZrO}_2$  comercial es que, no existe una gran diferencia entre los valores obtenidos y la muestra de referencia, los cambios significativos se empiezan a observar a partir de agregar 5000 ppm lo cual indica que para obtener un valor que represente una mejora considerable tendríamos que agregar cantidades mayores, con lo cual podríamos correr el riesgo de la cristalización de este óxido formando defectos dentro de la matriz vítrea. En contraste, tenemos el caso de la inserción de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  en fase cúbica en la cual, al agregar 500 ppm no tenemos una mejora en la tenacidad a la fractura con respecto al vidrio de referencia ( $0.7959 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), sin embargo al duplicar la concentración de nanopartículas logramos obtener una mejora ( $0.85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) del 7.86 % en la tenacidad a la fractura en relación al vidrio de referencia, en el siguiente ensayo a 2500 ppm obtenemos una mejora de 13.67% ( $0.904 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) al seguir agregando nanopartículas para el ensayo de 5000 ppm obtuvimos un valor de tenacidad a la fractura igual al ensayo anterior, lo cual muestra que

el efecto en la mejora a las propiedades mecánicas de óxido de zirconio fase cúbica encuentran su máximo valor alrededor de las 2500 ppm para luego permanecer constante hasta una concentración correspondiente a 5000 ppm. En el caso del óxido de zirconio en fase tetragonal observamos que el efecto en la tenacidad en la fractura una vez que es insertado es evidente que existe un cambio favorable mejorando la tenacidad a la fractura, ya que al momento de ensayar la probeta correspondiente a 500 ppm se obtuvo un valor de  $0.956 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  lo cual representa una mejora del 20.11 % respecto a la muestra de vidrio cristalino estándar, en la siguiente concentración de nanopartículas insertadas (1000 ppm) se obtiene un valor de  $0.963 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  lo cual representa una mejora del 21%, un valor muy similar al obtenido en el ensayo anterior del diseño de experimentos, para la siguiente concentración estudiada de 2500 ppm se obtiene un valor de  $0.985 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , lo cual representa una mejora en la tenacidad a la fractura del 23.82%. Al realizar el ensayo en la siguiente concentración se obtuvo un valor de  $0.7907 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , el cual es un poco menor al valor del vidrio de referencia (0.62% menor a nuestra referencia), este comportamiento puede asociarse a la aglomeración de las partículas en la matriz vítrea ocasionando la aparición de pequeños esfuerzos dentro del vidrio ensayado ocasionando fragilidad extra en la probeta, tal resultado es algo inesperado debido a los resultados obtenidos en las concentraciones antes analizadas, podríamos concluir que en el caso de la inserción de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal lo más conveniente es usar bajas concentraciones (500 ppm y 1000 ppm) ya que desde el inicio las muestras presentan una gran mejora en cuanto a la tenacidad a la fractura la cual, al ir incrementando la concentración, se mantiene casi constante hasta el punto de mostrar una fragilidad extra. Todos los resultados son mostrados en la Fig. 47, donde observamos las diferencias en cuanto al uso del  $\text{ZrO}_2$  insertado, ya sea tal como se encuentra tradicionalmente (monoclínico) o en forma de nanopartículas (cúbico y tetragonal).

Estos resultados se pueden interpretar por la característica que tiene el óxido de zirconio tetragonal de ser un material de refuerzo por transformación lo que significa que tiene la propiedad de transformarse

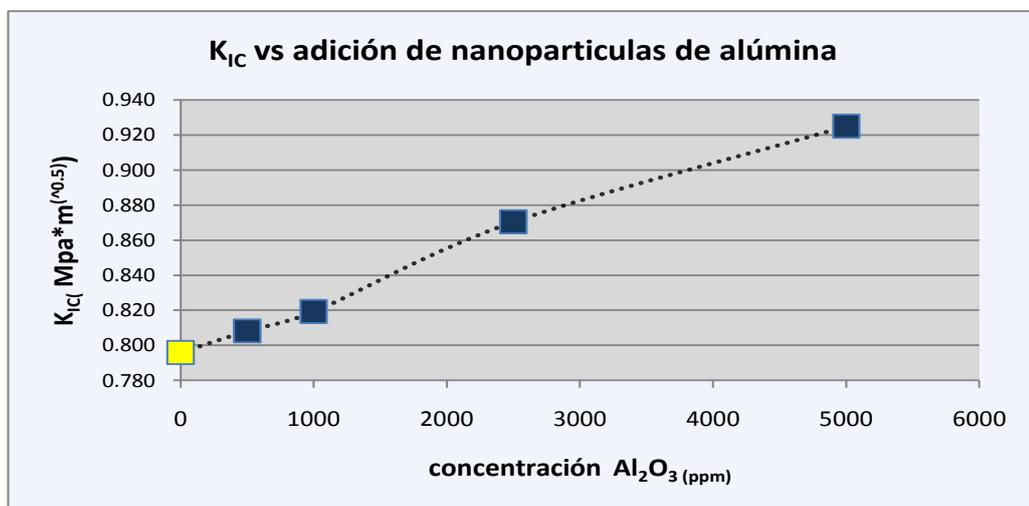
cuando le aplicamos una sobrecarga). Gracias a la transformación tetragonal/monoclónica, (aproximadamente un 3% de aumento del volumen), del óxido de zirconio se reduce tanto la energía de la grieta, que se interrumpe la expansión de la misma. Para el caso de la última concentración estudiada del óxido de zirconio tetragonal el efecto en la disminución de la grieta es el contrario, esto se puede deber a que al aumentar la concentración de óxido de zirconio dentro de la matriz vítrea las partículas de  $ZrO_2$  pueden aglomerarse provocando el crecimiento de micro cristales de zirconia nodular los cuales son concentradores de esfuerzo y por lo tanto se pierde la mejora en la tenacidad a la fractura. En cuanto a las pruebas de zirconia cúbica al ser un material de tenacidad a la fractura superior a la del vidrio ( $3 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) refuerza nuestro material elevando la tenacidad a la fractura hasta una concentración crítica a la cual después de superarla no existe un cambio significativo; sin embargo no presenta el cambio de fase que detiene el crecimiento de la grieta por lo cual los valores de  $K_{IC}$  no son tan altos como los de su homóloga tetragonal.



*Fig.47 Efecto de la inserción de zirconio en la tenacidad a la fractura vidrio*

En cuanto a la inserción de nanopartículas de alúmina notamos que al indentar las probetas correspondientes a la concentración de 500 ppm (0.80

MPa\*m<sup>1/2</sup>) no existe una diferencia con respecto al valor de referencia, al realizar el ensayo a la siguiente concentración se obtuvo un valor de 0.819 MPa\*m<sup>1/2</sup> con un incremento en la tenacidad a la fractura de 2.90%, en el caso de la adición de 2500 ppm se observa un cambio importante en la tenacidad del material pasando a 0.87 MPa\*m<sup>1/2</sup> lo cual representa un 9.79% de mejora, este incremento continúa en la última concentración estudiada ya que al duplicar la cantidad de inserción obtuvimos un valor de 0.925 MPa\*m<sup>1/2</sup> con un incremento en la tenacidad del 19.6%, estos resultados se resumen en la Fig. 48. Los datos obtenidos podrían esperarse debido a que la alúmina es un compuesto que se usa intencionalmente en la fabricación del vidrio para mejorar resistencia mecánica, sin embargo el uso en exceso conlleva incrementos en las temperaturas de fusión e incluso formación de piedras debido a la no fusión completa de este material; sin embargo los resultados obtenidos dan oportunidad de agregar nuestras nanopartículas al vidrio sin necesidad de tener que agregar una concentración tal, que ocasione los problemas ya mencionados.



*Fig.48 Efecto de la inserción de alúmina en la tenacidad a la fractura vidrio*

En cuanto a la inserción de óxido de titanio contamos con dos tipos de materiales, el comercial, rutilo, con el cual al realizar los experimentos obtuvimos un valor de 0.792 MPa\*m<sup>1/2</sup> para 500 ppm de adición, valor que no representa ningún cambio con respecto a la referencia, para el siguiente ensayo obtuvimos un valor de 0.819 MPa\*m<sup>1/2</sup>, el cual representa una

mejora en la tenacidad a la fractura del 2.90%; al realizar los ensayos en la tercera concentración obtuvimos un valor de  $0.844 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  representando un incremento del 6%, al duplicar la cantidad de óxido de titanio añadida el material alcanza un valor de  $0.87 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , un incremento del 9%. En el caso de la inserción de nanopartículas de óxido de titanio fase anatasa al realizar los ensayos en las probetas correspondientes a la primera inserción obtenemos valores de  $0.806 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  lo cual no implica mejora significativa, al duplicar la concentración de nanopartículas de anatasa, obtenemos un valor de  $0.81 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  y un valor de  $0.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para 2500 ppm, para la última concentración (5000 ppm) añadida al vidrio encontramos un incremento en la tenacidad a la fractura de  $0.846 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  valor que representa un 6.29%. En resumen el efecto de añadir nanopartículas de óxido de titanio no representa ninguna ventaja en comparación a añadir este óxido en tamaño de micras, Fig. 49; aunque al final se presenta una mejora del 9% con la adición de  $\text{TiO}_2$ , este efecto no es representativo ya que la cantidad que tendría que añadirse sería muy grande en comparación con la cantidad que se tendría que agregar de nanopartículas de zirconia. Los resultados anteriores se resumen en la tabla XI.

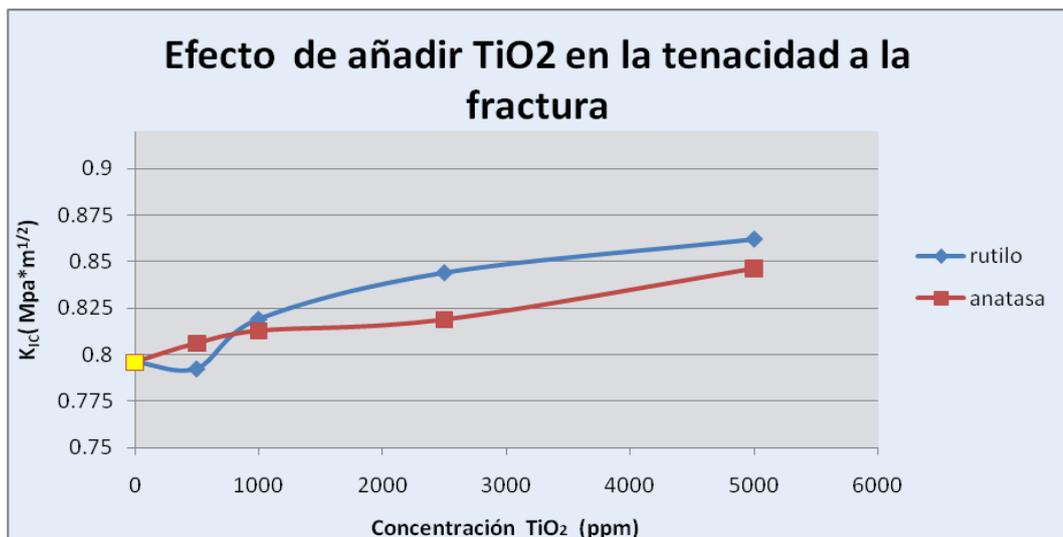
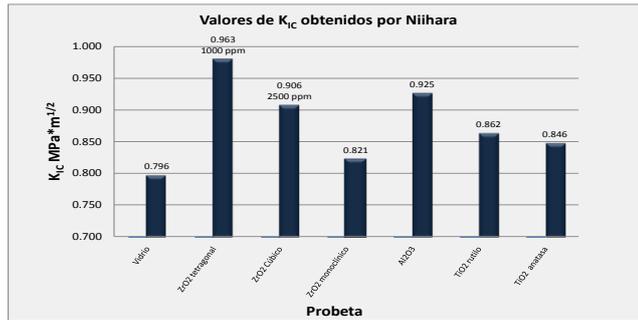


Fig.49 Efecto de la inserción de  $\text{TiO}_2$  en la tenacidad a la fractura vidrio

Tabla XI Valores obtenidos de KIC por la ecuación de Niihara

Material	ppm de dopante			
	500	1000	2500	5000
Vidrio	<b>0.7959</b> ± 0.015			
ZrO <sub>2</sub> tetragonal	<b>0.9558</b> ± 0.027	<b>0.9633</b> ± 0.025	<b>0.9855</b> ± 0.029	<b>0.7907</b> ± 0.048
ZrO <sub>2</sub> Cúbico	<b>0.7489</b> ± 0.0250	<b>0.8585</b> ± 0.039	<b>0.9047</b> ± 0.038	<b>0.906</b> ± 0.0149
ZrO <sub>2</sub> monoclinico	<b>0.7619</b> ± 0.012	<b>0.7782</b> ± 0.029	<b>0.7964</b> ± 0.019 8	<b>0.8263</b> ± 0.0235
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0.8058</b> ± 0.0171	<b>0.819</b> ± 0.019	<b>0.8704</b> ± 0.018	<b>0.925</b> ± 0.034
TiO <sub>2</sub> rutilo	<b>0.7924</b> ± 0.018	<b>0.8190</b> ± 0.021	<b>0.8440</b> ± 0.022	<b>0.8700</b> ± 0.020
TiO <sub>2</sub> anatasa	<b>0.8061</b> ± 0.022	<b>0.8128</b> ± 0.020	<b>0.82</b> ± 0.019	<b>0.8462</b> ± 0.0215

Los mejores resultados, en la mayoría de los casos, se observan al ir añadiendo mayor cantidad de dopantes, la comparación entre los mejores resultados de la inserción de los diversos óxidos en la tenacidad a la fractura se muestran en la siguiente grafica comparativa Fig. 50, donde observamos que, el mejor resultado lo arroja la adición de nanoparticulas de ZrO<sub>2</sub> tetragonal tanto a 500 como a 1000 ppm, en el caso de ZrO<sub>2</sub> cúbico se obtiene a 2500 ppm, para la alúmina la tenacidad a la fractura se incrementa en función de la cantidad agregada de nanoparticulas, para el óxido de titanio los mejores resultados son a 5000 ppm para ambos casos tanto para nanoparticulas como para óxido comercial.



*Fig.50 Comparación del efecto de la inserción de los diferentes óxidos en el  $K_{Ic}$  del vidrio*

En el caso de los tres óxidos se sabe que son óxidos intermediarios dentro de la matriz vítrea que sustituyen en lazos silicio-oxígeno favoreciendo la estabilidad del vidrio, el comportamiento de la inserción de alúmina se puede explicar a la alta tenacidad a la fractura de dicho óxido que a su vez transfiere al vidrio al estar incorporado dentro de la matriz, en el caso del óxido de titanio refuerza la matriz sin embargo la estabilidad del óxido de titanio no presenta ningún cambio de fase que detenga el crecimiento de la grieta como en el caso de la zirconia tetragonal lo que impide un cambio en la tenacidad a la fractura tan elevado como en el caso anteriormente mencionado.

## CAPÍTULO 6

# CONCLUSIONES

---

De este trabajo de investigación se concluye lo siguiente:

La adición de nanopartículas a matriz vítrea mejora la tenacidad del vidrio a la fractura obteniéndose los mejores resultados al agregar nanopartículas de alúmina y de óxido de zirconio fase tetragonal.

Para no encarecer los trabajos de investigación, se decidió producir en el laboratorio las nanopartículas que se utilizarían en el proyecto teniendo como un “plus” los siguientes resultados:

Se logró realizar la síntesis de nanopartículas de óxido de zirconio de 30 a 14 nm por el método de gelación-combustión, obteniendo fases meta-estables con solo hacer una pequeña variación en la cantidad de óxido de calcio.

El pH, la temperatura de combustión (200°C) y la temperatura de calcinación son factores determinantes en el tamaño de partícula obtenido con la síntesis.

Las condiciones recomendables para sintetizar nanopartículas de óxido de zirconio fueron a un pH de 3 y una temperatura de calcinación de 600°C.

Se logró sintetizar nanopartículas de alúmina en fase gamma de 15 nm, a temperaturas relativamente más bajas que las tradicionales para fases meta-estables de óxido de aluminio, donde las mejores condiciones son a pH 5 y 600°C utilizando una adaptación del método tradicional para la síntesis de nanopartículas de alúmina.

Se sintetizaron nanopartículas de anatasa de 30-50 nm por vía hidrotermal partiendo de rutilo a una temperatura de 150°C y pH 5.

La adición de 1kg nanopartículas de óxido de zirconio tetragonal por tonelada de vidrio, mejorará 21% la tenacidad a la fractura de dicho vidrio.

La adición de 5kg nanopartículas de óxido de aluminio por tonelada de vidrio, mejorará 16% la tenacidad a la fractura de este vidrio.

El efecto de añadir óxido de titanio no representa un cambio significativo en la tenacidad a la fractura, ya sea como nanopartículas o como óxido comercial (en tamaño de micras), ya que la cantidad que tendría que añadirse sería muy superior a la cantidad de zirconia dosificada

## Recomendaciones

Se recomienda profundizar en el estudio de los mecanismos por los cuales se observan los cambios en la tenacidad a la fractura del vidrio al realizar las inserciones de  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ , con el apoyo de técnicas de caracterización como Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de Fuerza Atómica.

## Anexo 1 Resultados Pruebas de Dureza Vickers

Tabla XII Vidrio Cristalino Estándar Vitro

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
30.40	26.41	462	4526	1.52E-05	3.37E-05	0.8568	0.7198	0.6585
30.92	25.79	465	4557	1.55E-05	3.18E-05	0.9718	0.8065	0.7146
24.46	26.08	581	5696	1.22E-05	2.61E-05	1.0236	0.7631	0.8606
26.34	27.09	520	5093	1.32E-05	2.71E-05	1.0023	0.7869	0.8598
26.75	26.35	526	5155	1.34E-05	2.64E-05	1.0909	0.8468	0.8908
25.63	25.79	561	5498	1.28E-05	2.58E-05	1.1029	0.8312	0.8909
25.50	26.21	555	5437	1.28E-05	2.62E-05	1.0539	0.8007	0.8744
25.68	27.46	526	5153	1.28E-05	2.75E-05	0.9446	0.7407	0.8375
26.51	26.79	522	5117	1.33E-05	2.68E-05	1.0373	0.8107	0.8722
26.70	25.88	537	5259	1.34E-05	2.59E-05	1.1390	0.8737	0.9061

---

---

26.61	26.62	523	5130	1.33E-05	2.66E-05	1.0579	0.8248	0.8794
25.45	26.61	548	5366	1.27E-05	2.66E-05	1.0127	0.7761	0.8604
25.54	26.76	543	5317	1.28E-05	2.68E-05	1.0021	0.7717	0.8571
24.46	26.08	581	5696	1.22E-05	2.61E-05	1.0236	0.7631	0.8606
26.34	27.09	520	5093	1.32E-05	2.71E-05	1.0023	0.7869	0.8598
26.75	26.35	526	5155	1.34E-05	2.64E-05	1.0909	0.8468	0.8908
25.63	25.79	561	5498	1.28E-05	2.58E-05	1.1029	0.8312	0.8909
25.50	26.21	555	5437	1.28E-05	2.62E-05	1.0539	0.8007	0.8744
25.68	27.46	526	5153	1.28E-05	2.75E-05	0.9446	0.7407	0.8375
26.51	26.79	522	5117	1.33E-05	2.68E-05	1.0373	0.8107	0.8722
26.61	26.62	523	5130	1.33E-05	2.66E-05	1.0579	0.8248	0.8794
25.45	26.61	548	5366	1.27E-05	2.66E-05	1.0127	0.7761	0.8604

Tabla XIII Vidrio con 0.05 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
30.68	31.24	387	3791	1.53E-05	3.12E-05	0.8175	0.7429	0.8046
27.1	28.49	480	4706	1.36E-05	2.85E-05	0.9092	0.7444	0.8292
32.02	32.64	355	3477	1.60E-05	3.26E-05	0.7647	0.7257	0.7868
27.29	29.53	460	4509.193	1.36E-05	2.95E-05	0.8371	0.7027	0.8028
27.21	28.15	484	4744.155	1.36E-05	2.82E-05	0.9407	0.7657	0.8410
25.13	29.79	495	4854.034	1.26E-05	2.98E-05	0.7541	0.6168	0.7637
26.89	28.66	481	4715.186	1.34E-05	2.87E-05	0.8888	0.7283	0.8211
27.52	28.45	474	4641.251	1.38E-05	2.85E-05	0.9265	0.7624	0.8368
27.16	28.55	478	4686.298	1.36E-05	2.86E-05	0.9064	0.7438	0.8284
27.28	28.59	475	4659.156	1.36E-05	2.86E-05	0.9073	0.7463	0.8291
26.61	28.7	486	4758.160	1.33E-05	2.87E-05	0.8765	0.7160	0.8157
26.09	27.22	522	5116.861	1.30E-05	2.72E-05	0.9810	0.7697	0.8516
27.68	26.73	501	4911.349	1.38E-05	2.67E-05	1.0892	0.8641	0.8932
27.69	27.86	481	4710.443	1.38E-05	2.79E-05	0.9824	0.7998	0.8572
26.63	26.53	525	5143.484	1.33E-05	2.65E-05	1.0677	0.8309	0.8827

27.82	27.83	479	4693.485	1.39E-05	2.78E-05	0.9897	0.8066	0.8601
28.55	31.22	416	4076.869	1.43E-05	3.12E-05	0.7620	0.6735	0.7767
27.79	27.94	478	4680.054	1.39E-05	2.79E-05	0.9789	0.7995	0.8563
27.05	27.6	497	4867.315	1.35E-05	2.76E-05	0.9825	0.7882	0.8552
26.51	26.97	519	5082.474	1.33E-05	2.70E-05	1.0201	0.8006	0.8664
27.38	27.88	486	4760.358	1.37E-05	2.79E-05	0.9697	0.7864	0.8517
27.18	28.17	484	4746.019	1.36E-05	2.82E-05	0.9380	0.7635	0.8399
26.23	26.3	538	5267.588	1.31E-05	2.63E-05	1.0748	0.8271	0.8837

Tabla XIV Vidrio con 0.1 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
25.43	26.81	544	5329.944	1.566E-05	3.44E-05	1.0361	0.8014	0.5871
24.2	26.77	572	5609.215	1.376E-05	2.59E-05	1.2899	0.9546	0.8768
25.95	26.61	537	5262.396	1.352E-05	2.60E-05	1.1589	0.8879	0.8980
24.68	25.93	579	5678.297	1.248E-05	2.53E-05	1.1100	0.8239	0.9005
26.06	24.22	587	5757.279	1.243E-05	2.69E-05	1.0230	0.7598	0.8195

24.68	25.93	579	5678.297	1.248E-05	2.53E-05	1.1100	0.8239	0.9005
25.67	26.84	538	5274.210	1.596E-05	3.47E-05	1.0498	0.8153	0.5818
31.32	31.32	378	3704.438	1.566E-05	3.38E-05	0.7389	0.6841	0.7225
27.52	27.52	490	4798.096	1.376E-05	2.97E-05	0.8971	0.7298	0.7708
27.04	27.04	507	4969.955	1.352E-05	2.92E-05	0.9210	0.7363	0.7776
24.96	24.96	595	5832.794	1.248E-05	2.70E-05	1.0385	0.7663	0.8093
24.86	24.86	600	5879.814	1.243E-05	2.68E-05	1.0448	0.7679	0.8110
24.96	24.96	595	5832.794	1.248E-05	2.70E-05	1.0385	0.7663	0.8093
31.92	31.92	364	3566.482	1.596E-05	3.45E-05	0.7181	0.6776	0.7157
31.92	31.92	364	3566.482	1.596E-05	3.45E-05	0.7181	0.6776	0.7157
26.15	26.80	529	5184.464	1.352E-05	2.60E-05	1.1417	0.8813	0.9047
24.87	26.11	571	5594.028	1.248E-05	2.53E-05	1.0935	0.8178	0.9073
26.23	24.40	579	5677.222	1.243E-05	2.69E-05	1.0087	0.7545	0.8252
24.87	26.11	571	5594.028	1.248E-05	2.53E-05	1.0935	0.8178	0.9073
25.85	27.02	531	5202.215	1.596E-05	3.47E-05	1.0355	0.8098	0.5858
31.32	31.45	376	3689.459	1.566E-05	3.38E-05	0.7359	0.6827	0.7240
27.52	27.67	487	4771.331	1.376E-05	2.97E-05	0.8920	0.7278	0.7729
27.04	27.20	504	4940.991	1.352E-05	2.92E-05	0.9157	0.7341	0.7799

Tabla XV Vidrio con 0.25 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
24.53	27.4	551	5406.518	1.23E-05	2.74E-05	0.9073	0.6982	0.8203
30.88	29.03	413	4053.605	1.54E-05	2.903E-05	0.9885	0.8605	0.8687
26.95	28.23	487	4776.350	1.35E-05	2.823E-05	0.9251	0.7516	0.8346
27.17	26.96	506	4960.852	1.36E-05	2.696E-05	1.0464	0.8288	0.8774
27.43	27.74	487	4775.662	1.37E-05	2.774E-05	0.9838	0.7959	0.8568
27.51	27.42	491	4817.345	1.38E-05	2.742E-05	1.0157	0.8167	0.8681
28.03	27.72	477	4676.807	1.4E-05	2.772E-05	1.0071	0.8212	0.8668
27.77	27.87	479	4695.188	1.39E-05	2.787E-05	0.9844	0.8025	0.8581
25.32	27.11	540	5293.862	1.27E-05	2.711E-05	0.9618	0.7441	0.8423
26.52	26.27	532	5215.935	1.33E-05	2.627E-05	1.0898	0.8416	0.8896
27.39	27.3	495	4859.719	1.37E-05	2.73E-05	1.0224	0.8186	0.8700
27.24	27.95	487	4772.840	1.36E-05	2.795E-05	0.9587	0.7772	0.8474
24.49	27.45	551	5405.713	1.22E-05	2.74495E-05	0.9017	0.6942	0.8182
30.84	29.09	413	4050.794	1.54E-05	2.90876E-05	0.9824	0.8558	0.8664

26.91	28.28	487	4774.661	1.35E-05	2.82817E-05	0.9196	0.7475	0.8324
27.13	27.02	505	4957.826	1.36E-05	2.70197E-05	1.0390	0.8235	0.8748
27.39	27.80	487	4773.286	1.37E-05	2.77957E-05	0.9774	0.7913	0.8545
27.47	27.48	491	4814.611	1.37E-05	2.74779E-05	1.0088	0.8118	0.8656
27.99	27.78	476	4674.085	1.4E-05	2.77775E-05	1.0004	0.8163	0.8643
27.73	27.93	478	4692.747	1.39E-05	2.79259E-05	0.9780	0.7978	0.8557
25.28	27.16	540	5292.229	1.26E-05	2.71633E-05	0.9555	0.7397	0.8400
26.47	26.33	531	5212.503	1.32E-05	2.63322E-05	1.0815	0.8359	0.8868
27.35	27.36	495	4856.930	1.37E-05	2.73582E-05	1.0154	0.8135	0.8675

Tabla XVI Vidrio con 0.5 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
27.84	27.97	476	4665.829	1.39E-05	2.80E-05	0.9780	0.7999	0.8561
29.16	27.96	455	4456.738	1.46E-05	2.80E-05	1.0257	0.8535	0.8766

---

---

27.48	26.75	504	4943.076	1.37E-05	2.68E-05	1.0786	0.8539	0.8891
27.60	27.40	490	4804.522	1.38E-05	2.74E-05	1.0211	0.8218	0.8703
27.50	27.81	485	4750.632	1.38E-05	2.78E-05	0.9800	0.7950	0.8558
28.10	27.04	488	4782.255	1.40E-05	2.70E-05	1.0736	0.8629	0.8895
28.43	28.59	456	4469.850	1.42E-05	2.86E-05	0.9453	0.7900	0.8463
28.41	26.74	488	4783.488	1.42E-05	2.67E-05	1.1166	0.8949	0.9045
27.31	27.96	485	4757.868	1.37E-05	2.80E-05	0.9601	0.7794	0.8482
28.11	26.58	496	4863.617	1.41E-05	2.66E-05	1.1215	0.8919	0.9051
26.21	28.05	504	4942.921	1.31E-05	2.80E-05	0.9146	0.7323	0.8284
27.35	26.96	503	4929.527	1.37E-05	2.70E-05	1.0535	0.8364	0.8804
27.09	27.23	503	4925.393	1.35E-05	2.72E-05	1.0179	0.8103	0.8675
27.01	26.07	527	5160.534	1.35E-05	2.61E-05	1.1311	0.8755	0.9046
26.47	27.54	509	4983.560	1.32E-05	2.75E-05	0.9665	0.7681	0.8478
27.97	26.75	496	4856.706	1.40E-05	2.68E-05	1.0981	0.8751	0.8971
27.95	27.40	484	4744.517	1.40E-05	2.74E-05	1.0342	0.8363	0.8758
28.21	26.59	494	4844.595	1.41E-05	2.66E-05	1.1245	0.8957	0.9064
28.01	28.27	468	4588.219	1.40E-05	2.83E-05	0.9580	0.7905	0.8496
26.51	27.99	500	4897.608	1.33E-05	2.80E-05	0.9301	0.7469	0.8350

27.59	28.22	476	4666.181	1.38E-05	2.82E-05	0.9477	0.7768	0.8446
27.20	25.95	525	5148.390	1.36E-05	2.60E-05	1.1525	0.8918	0.9121
27.05	26.02	527	5163.896	1.35E-05	2.60E-05	1.1385	0.8805	0.9071

Tabla XVII Vidrio con 0.05 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
25.15	26.82	550	5387.274	1.29E-05	2.58E-05	1.0990	0.8359	0.8989
27.99	26.15	507	4964.679	1.29E-05	2.18E-05	1.2942	1.0052	1.2096
27.79	25.98	514	5033.130	1.45E-05	2.50E-05	1.3513	1.0449	0.9773
26.14	26.41	537	5263.708	1.39E-05	2.68E-05	1.1731	0.8988	0.8609
27.41	26.35	513	5031.253	1.27E-05	2.24E-05	1.2321	0.9550	1.1520
25.87	27.07	529	5188.969	1.43E-05	2.45E-05	1.4039	1.0680	0.9903
27.1	27.61	496	4856.575	1.46E-05	2.45E-05	1.3677	1.0729	1.0237
27.33	26.58	510	5002.317	1.41E-05	2.62E-05	1.1933	0.9334	0.9121
26.22	25.62	552	5409.461	1.25E-05	2.32E-05	1.2048	0.9067	1.0512
23.99	24.84	622	6097.951	1.14E-05	2.14E-05	1.2661	0.8991	1.1159

---

---

23.49	24.75	638	6250.397	1.28E-05	2.63E-05	1.2172	0.8624	0.8104
22.95	25	646	6333.490	1.30E-05	2.43E-05	1.4183	0.9875	0.9058
25.54	26.67	544	5334.846	1.26E-05	2.58E-05	1.0299	0.7897	0.9059
27.93	26.68	498	4876.509	1.28E-05	2.15E-05	1.2787	1.0015	1.2392
28.08	26.23	503	4933.674	1.42E-05	2.52E-05	1.2593	0.9867	0.9730
25.97	27.08	527	5167.080	1.38E-05	2.65E-05	1.1449	0.8854	0.8802
25.67	25.54	566	5542.670	1.31E-05	2.34E-05	1.3399	0.9916	1.0246
26.09	27.07	525	5145.214	1.39E-05	2.43E-05	1.3355	1.0226	1.0068
26.82	27.45	504	4935.881	1.43E-05	2.50E-05	1.2953	1.0128	0.9863
25.56	26.43	549	5379.077	1.41E-05	2.59E-05	1.3085	0.9856	0.8970
25.15	26.82	550	5387.274	1.29E-05	2.58E-05	1.0990	0.8359	0.8989
27.99	26.15	507	4964.679	1.29E-05	2.18E-05	1.2942	1.0052	1.2096
27.79	25.98	514	5033.130	1.45E-05	2.50E-05	1.3513	1.0449	0.9773

Tabla XVIII Vidrio con 0.10 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
25.85	25.25	568	5567.016	1.29E-05	2.32E-05	1.3304	0.9828	1.0362
27.61	25.74	522	5112.172	1.38E-05	2.18E-05	1.5358	1.1656	1.1920
27.39	25.56	530	5190.882	1.37E-05	2.50E-05	1.2487	0.9570	0.9623
27.04	25.97	528	5174.819	1.35E-05	2.24E-05	1.4297	1.0848	1.1359
25.43	26.65	547	5360.346	1.27E-05	2.45E-05	1.1438	0.8684	0.9744
26.68	27.20	511	5007.034	1.33E-05	2.45E-05	1.1758	0.9183	1.0082
26.97	26.21	525	5140.887	1.35E-05	2.62E-05	1.1153	0.8655	0.8997
25.85	25.25	568	5567.016	1.29E-05	2.32E-05	1.3304	0.9828	1.0362
23.59	24.46	643	6297.056	1.18E-05	2.14E-05	1.4125	0.9825	1.0982
25.21	26.36	558	5467.990	1.26E-05	2.58E-05	1.0635	0.8051	0.8948
27.55	26.28	512	5018.027	1.38E-05	2.15E-05	1.5241	1.1664	1.2216
27.71	25.83	518	5076.576	1.39E-05	2.52E-05	1.2317	0.9544	0.9592
25.26	25.13	584	5723.986	1.26E-05	2.34E-05	1.2884	0.9423	1.0082
25.68	26.67	541	5306.283	1.28E-05	2.43E-05	1.1682	0.8895	0.9914

26.42	27.06	519	5082.460	1.32E-05	2.50E-05	1.1367	0.8843	0.9719
25.85	25.25	568	5567.016	1.29E-05	2.32E-05	1.3304	0.9828	1.0362
27.00	25.98	529	5180.587	1.35E-05	2.18E-05	1.4878	1.1247	1.1841
26.88	25.75	536	5248.597	1.34E-05	2.50E-05	1.2161	0.9290	0.9570
26.46	26.19	535	5244.634	1.32E-05	2.24E-05	1.3870	1.0481	1.1283
24.94	26.83	554	5432.263	1.25E-05	2.45E-05	1.1142	0.8423	0.9679
26.18	27.38	517	5069.754	1.31E-05	2.45E-05	1.1462	0.8917	1.0019
25.30	25.45	576	5642.988	1.27E-05	2.32E-05	1.2914	0.9500	1.0292
22.99	24.67	654	6407.758	1.15E-05	2.14E-05	1.3643	0.9437	1.0886

Tabla XIX Vidrio con 0.25 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
28.08	26.76	493.465	4835.959	1.293E-05	2.581E-05	0.9865	0.7919	0.9487
28.47	28.47	457.472	4483.228	1.286E-05	2.176E-05	1.1687	0.9552	1.2729

---

---

25.64	27.17	532.270	5216.247	1.447E-05	2.497E-05	1.4005	1.0637	0.9600
23.72	26.98	579.406	5678.180	1.389E-05	2.677E-05	1.2655	0.9336	0.8289
25.11	26.73	552.451	5414.023	1.273E-05	2.238E-05	1.3259	0.9907	1.1105
26.85	27.32	505.493	4953.827	1.432E-05	2.450E-05	1.3403	1.0435	1.0136
25.18	27.27	540.006	5292.062	1.461E-05	2.450E-05	1.4904	1.1200	0.9806
28.32	27.01	484.664	4749.702	1.293E-05	2.581E-05	0.9690	0.7848	0.9573
28.76	28.76	448.373	4394.052	1.286E-05	2.176E-05	1.1455	0.9457	1.2857
26.00	27.51	518.591	5082.189	1.447E-05	2.497E-05	1.3645	1.0500	0.9726
24.06	27.28	565.077	5537.752	1.389E-05	2.677E-05	1.2342	0.9219	0.8393
25.45	27.05	538.714	5279.400	1.273E-05	2.238E-05	1.2929	0.9783	1.1246
27.18	27.65	493.391	4835.233	1.432E-05	2.450E-05	1.3082	1.0310	1.0259
25.56	27.62	525.180	5146.763	1.461E-05	2.450E-05	1.4495	1.1045	0.9944
28.32	27.01	484.664	4749.702	1.293E-05	2.581E-05	0.9690	0.7848	0.9573
28.76	28.76	448.373	4394.052	1.286E-05	2.176E-05	1.1455	0.9457	1.2857
26.00	27.51	518.591	5082.189	1.447E-05	2.497E-05	1.3645	1.0500	0.9726
24.06	27.28	565.077	5537.752	1.389E-05	2.677E-05	1.2342	0.9219	0.8393
25.45	27.05	538.714	5279.400	1.273E-05	2.238E-05	1.2929	0.9783	1.1246
27.18	27.65	493.391	4835.233	1.432E-05	2.450E-05	1.3082	1.0310	1.0259

25.56	27.62	525.180	5146.763	1.461E-05	2.450E-05	1.4495	1.1045	0.9944
27.18	27.65	493.391	4835.233	1.432E-05	2.450E-05	1.3082	1.0310	1.0259
25.56	27.62	525.180	5146.763	1.461E-05	2.450E-05	1.4495	1.1045	0.9944

Tabla XX Vidrio con 0.50 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.11	26.93	527	5168.001	1.18E-05	2.49E-05	0.9271	0.7247	0.9674
25.23	25.42	578	5665.953	1.17E-05	2.57E-05	0.9509	0.7134	0.8821
25.23	25.46	577	5657.052	1.27E-05	2.80E-05	0.9786	0.7353	0.7747
26.04	25.62	556	5446.854	1.29E-05	2.72E-05	1.0292	0.7833	0.8268
25.37	25.53	572	5610.409	1.27E-05	2.71E-05	1.0251	0.7702	0.8178
23.86	25.53	609	5965.468	1.33E-05	2.35E-05	1.4903	1.0611	0.9857
25.47	25.38	574	5621.410	1.37E-05	3.04E-05	1.0076	0.7598	0.6877
25.36	25.7	569	5575.495	1.31E-05	2.84E-05	1.0151	0.7663	0.7647

---

---

25.68	24.02	601	5891.119	1.25E-05	2.61E-05	1.0968	0.8024	0.8448
26.11	26.93	527	5168.001	1.18E-05	2.49E-05	0.9271	0.7247	0.9674
25.23	25.42	578	5665.953	1.17E-05	2.57E-05	0.9509	0.7134	0.8821
25.23	25.46	577	5657.052	1.27E-05	2.80E-05	0.9786	0.7353	0.7747
26.04	25.62	556	5446.854	1.29E-05	2.72E-05	1.0292	0.7833	0.8268
25.37	25.53	572	5610.409	1.27E-05	2.71E-05	1.0251	0.7702	0.8178
23.86	25.53	609	5965.468	1.33E-05	2.35E-05	1.4903	1.0611	0.9857
25.47	25.38	574	5621.410	1.37E-05	3.04E-05	1.0076	0.7598	0.6877
25.36	25.7	569	5575.495	1.31E-05	2.84E-05	1.0151	0.7663	0.7647
25.68	24.02	601	5891.119	1.25E-05	2.61E-05	1.0968	0.8024	0.8448
23.86	25.53	609	5965.468	1.33E-05	2.35E-05	1.4903	1.0611	0.9857
28.12	28.04	470	4610.175	1.37E-05	3.04E-05	0.8264	0.6881	0.7594
28.04	28.34	467	4572.211	1.31E-05	2.84E-05	0.8324	0.6939	0.8444
28.45	26.98	483	4733.514	1.25E-05	2.61E-05	0.8813	0.7193	0.9425
26.11	26.93	527	5168.001	1.18E-05	2.49E-05	0.9271	0.7247	0.9674

Tabla XXI Vidrio con 0.05 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
25.15	26.82	550	5387.274	1.54E-05	4.13E-05	0.7696	0.6702	0.4438
27.79	25.98	514	5033.130	2.08E-05	4.44E-05	1.1770	0.8509	0.4127
26.14	26.41	537	5263.708	1.52E-05	3.37E-05	0.9964	0.7640	0.6106
26.61	25.79	540	5295.044	1.55E-05	3.18E-05	1.1292	0.8155	0.6630
25.87	27.07	529	5188.969	1.78E-05	3.92E-05	1.0734	0.8001	0.4895
24.46	26.08	581	5696.417	1.82E-05	4.33E-05	1.0560	0.7759	0.4027
26.75	26.35	526	5155.388	1.28E-05	3.00E-05	0.8156	0.6925	0.7329
25.63	25.79	561	5497.508	1.21E-05	2.86E-05	0.8444	0.6935	0.7612
25.68	27.46	526	5153.120	1.47E-05	3.67E-05	0.8050	0.6903	0.5423
25.15	26.82	550	5387.274	1.54E-05	4.13E-05	0.7696	0.6702	0.4438
27.79	25.98	514	5033.130	2.08E-05	4.44E-05	1.1770	0.8509	0.4127
26.14	26.41	537	5263.708	1.52E-05	3.37E-05	0.9964	0.7640	0.6106
26.61	25.79	540	5295.044	1.55E-05	3.18E-05	1.1292	0.8155	0.6630
25.87	27.07	529	5188.969	1.78E-05	3.92E-05	1.0734	0.8001	0.4895

24.46	26.08	581	5696.417	1.82E-05	4.33E-05	1.0560	0.7759	0.4027
26.75	26.35	526	5155.388	1.28E-05	3.00E-05	0.8156	0.6925	0.7329
25.63	25.79	561	5497.508	1.21E-05	2.86E-05	0.8444	0.6935	0.7612
25.68	27.46	526	5153.120	1.47E-05	3.67E-05	0.8050	0.6903	0.5423
26.61	25.79	540	5295.044	1.55E-05	3.18E-05	1.1292	0.8155	0.6630
25.87	27.07	529	5188.969	1.78E-05	3.92E-05	1.0734	0.8001	0.4895
24.46	26.08	581	5696.417	1.82E-05	4.33E-05	1.0560	0.7759	0.4027
26.75	26.35	526	5155.388	1.28E-05	3.00E-05	0.8156	0.6925	0.7329
25.63	25.79	561	5497.508	1.21E-05	2.86E-05	0.8444	0.6935	0.7612

Tabla XXII Vidrio con 0.1 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
27.47	27.1	498	4881.326	1.37E-05	2.71E-05	1.0444	0.8333	0.8777
26.26	25.35	557	5458.749	1.31E-05	2.54E-05	1.1797	0.8878	0.9174
27.91	25.23	527	5160.464	1.40E-05	2.52E-05	1.2688	0.9743	0.9503
26.2	25.21	561	5501.634	1.31E-05	2.52E-05	1.1934	0.8942	0.9214
27.04	25.98	528	5172.732	1.35E-05	2.60E-05	1.1424	0.8827	0.9083

26.25	26.25	538	5273.600	1.31E-05	2.63E-05	1.0808	0.8310	0.8858
26.99	25.11	547	5361.869	1.35E-05	2.51E-05	1.2417	0.9386	0.9389
25.7	26.2	551	5396.739	1.29E-05	2.62E-05	1.0632	0.8099	0.8781
25.88	25.16	569	5580.728	1.29E-05	2.52E-05	1.1847	0.8825	0.9176
24.73	25.75	582	5706.429	1.24E-05	2.58E-05	1.0683	0.7935	0.8764
23.4	26.35	601	5893.446	1.17E-05	2.64E-05	0.9543	0.7041	0.8331
26.56	26.49	527	5164.827	1.33E-05	2.65E-05	1.0689	0.8302	0.8829
27.01	25.38	541	5300.900	1.35E-05	2.54E-05	1.2098	0.9209	0.9293
25.83	25.92	554	5427.582	1.29E-05	2.59E-05	1.0976	0.8322	0.8898
24.8	26.55	563	5518.863	1.24E-05	2.66E-05	0.9925	0.7521	0.8512
25.14	25.75	573	5613.365	1.26E-05	2.58E-05	1.0860	0.8117	0.8837
27.82	26.88	496	4859.364	1.39E-05	2.69E-05	1.0795	0.8611	0.8905
25.77	26.77	537	5267.481	1.29E-05	2.68E-05	1.0102	0.7808	0.8606
27.26	26.08	522	5111.312	1.36E-05	2.61E-05	1.1407	0.8862	0.9085
27.47	27.1	498	4881.326	1.37E-05	2.71E-05	1.0444	0.8333	0.8777
26.02	26.43	539	5283.982	1.30E-05	2.64E-05	1.0531	0.8105	0.8759
27.07	25.95	528	5172.973	1.35E-05	2.60E-05	1.1470	0.8860	0.9099
27.78	25.97	514	5036.880	1.39E-05	2.60E-05	1.1748	0.9168	0.9210

Tabla XXIII Vidrio con 0.25 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
28.06	23.93	552.216	5411.721	1.403E-05	2.393E-05	1.4560	1.0842	1.0046
26.26	25.35	557.015	5458.749	1.313E-05	2.535E-05	1.1797	0.8878	0.9174
27.91	25.23	526.578	5160.464	1.396E-05	2.523E-05	1.2688	0.9743	0.9503
26.2	25.21	561.391	5501.634	1.310E-05	2.521E-05	1.1934	0.8942	0.9214
27.04	25.98	527.830	5172.732	1.352E-05	2.598E-05	1.1424	0.8827	0.9083
26.25	26.25	538.122	5273.600	1.313E-05	2.625E-05	1.0808	0.8310	0.8858
24.47	26.32	575.731	5642.167	1.224E-05	2.632E-05	1.0008	0.7505	0.8529
27.73	23.77	562.549	5512.984	1.387E-05	2.377E-05	1.4632	1.0802	1.0054
26.99	25.11	547.129	5361.869	1.350E-05	2.511E-05	1.2417	0.9386	0.9389
25.7	26.2	550.688	5396.739	1.285E-05	2.62E-05	1.0632	0.8099	0.8781
25.88	25.16	569.462	5580.728	1.294E-05	2.516E-05	1.1847	0.8825	0.9176
27.01	25.38	540.908	5300.900	1.351E-05	2.538E-05	1.2098	0.9209	0.9293
25.83	25.92	553.835	5427.582	1.292E-05	2.592E-05	1.0976	0.8322	0.8898
27.82	26.88	495.853	4859.364	1.391E-05	2.688E-05	1.0795	0.8611	0.8905

27.26	26.08	521.562	5111.312	1.363E-05	2.608E-05	1.1407	0.8862	0.9085
27.47	27.1	498.095	4881.326	1.374E-05	2.71E-05	1.0444	0.8333	0.8777
26.02	26.43	539.182	5283.982	1.301E-05	2.643E-05	1.0531	0.8105	0.8759
27.07	25.95	527.854	5172.973	1.354E-05	2.595E-05	1.1470	0.8860	0.9099
27.78	25.97	513.967	5036.880	1.389E-05	2.597E-05	1.1748	0.9168	0.9210
27.35	24.95	543.390	5325.224	1.368E-05	2.495E-05	1.2785	0.9675	0.9512
28.36	24.03	544.101	5332.192	1.418E-05	2.403E-05	1.4563	1.0916	1.0057
27.07	25.95	527.854	5172.973	1.354E-05	2.595E-05	1.1470	0.8860	0.9099
27.78	25.97	513.967	5036.880	1.389E-05	2.597E-05	1.1748	0.9168	0.9210

Tabla XXIV Vidrio con 0.5 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
28.79	26.58	486	4762.800	1.4393E-05	2.6579E-05	1.152	0.923	0.915
27.37	25.61	531	5203.800	1.3684E-05	2.5606E-05	1.203	0.924	0.926
27.23	25.71	533	5223.400	1.3616E-05	2.5714E-05	1.188	0.912	0.918
27.98	25.67	515	5047.000	1.3992E-05	2.567E-05	1.216	0.946	0.936
28.59	26.22	494	4841.200	1.4296E-05	2.6224E-05	1.179	0.936	0.926

---

---

27.12	26.69	520	5096.000	1.356E-05	2.6692E-05	1.087	0.849	0.879
28.08	25.71	512	5017.600	1.404E-05	2.5713E-05	1.214	0.947	0.937
27.22	25.81	532	5213.600	1.3608E-05	2.5809E-05	1.178	0.905	0.914
26.81	25.57	546	5350.800	1.3404E-05	2.5565E-05	1.190	0.903	0.915
26.05	26.01	558	5468.400	1.3024E-05	2.6006E-05	1.119	0.845	0.882
25.79	24.39	590	5782.000	1.2896E-05	2.4389E-05	1.277	0.932	0.945
28.14	25.74	510	4998.000	1.4068E-05	2.5735E-05	1.212	0.947	0.937
27.18	25.36	539	5282.200	1.3591E-05	2.5357E-05	1.223	0.931	0.932
28.26	26.87	545	5341.000	1.4129E-05	2.687E-05	1.225	0.930	0.850
26.07	25.34	569	5576.200	1.3034E-05	2.5335E-05	1.189	0.886	0.908
27.76	25.28	530	5194.000	1.388E-05	2.528E-05	1.260	0.965	0.944
26.90	25.87	535	5243.000	1.345E-05	2.5875E-05	1.153	0.885	0.908
25.34	26.61	553	5419.400	1.2672E-05	2.6613E-05	1.014	0.774	0.856
27.74	26.59	505	4949.000	1.387E-05	2.6587E-05	1.111	0.878	0.897
28.01	25.65	515	5047.000	1.4003E-05	2.5652E-05	1.219	0.948	0.937
28.61	26.21	494	4841.200	1.4307E-05	2.6207E-05	1.182	0.938	0.927
27.14	26.68	520	5096.000	1.357E-05	2.6676E-05	1.090	0.851	0.880
28.10	25.69	512	5017.600	1.4051E-05	2.5695E-05	1.217	0.949	0.938

Tabla XXV Vidrio con 0.05 % de alúmina

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.17	26.46	535	5247.739	1.31E-05	2.65E-05	1.0562	0.8152	0.8774
27.27	27.11	502	4915.313	1.36E-05	2.71E-05	1.0358	0.8244	0.8742
27.55	27.18	495	4852.826	1.38E-05	2.72E-05	1.0397	0.8320	0.8764
27.38	27.41	494	4841.984	1.37E-05	2.74E-05	1.0118	0.8120	0.8663
26.18	26.4	536	5257.657	1.31E-05	2.64E-05	1.0626	0.8191	0.8796
28.7	27.83	464	4549.574	1.44E-05	2.78E-05	1.0210	0.8421	0.8736
27.05	27.65	496	4858.513	1.35E-05	2.77E-05	0.9780	0.7855	0.8536
27.82	27.3	488	4784.604	1.39E-05	2.73E-05	1.0384	0.8363	0.8768
28.37	27.83	470	4602.494	1.42E-05	2.78E-05	1.0093	0.8287	0.8686
27.26	26.62	511	5007.626	1.36E-05	2.66E-05	1.0838	0.8527	0.8901
26.08	26.65	534	5228.306	1.30E-05	2.67E-05	1.0339	0.8005	0.8696
27.97	27.92	475	4653.266	1.40E-05	2.79E-05	0.9870	0.8077	0.8596
26.15	27.21	521	5106.997	1.31E-05	2.72E-05	0.9842	0.7726	0.8529

---

---

26.43	27.19	516	5056.610	1.32E-05	2.72E-05	0.9966	0.7852	0.8581
25.9	27.1	528	5177.222	1.30E-05	2.71E-05	0.9847	0.7683	0.8522
27	28.07	489	4794.680	1.35E-05	2.81E-05	0.9401	0.7616	0.8401
28.01	28.13	471	4611.933	1.40E-05	2.81E-05	0.9701	0.7980	0.8538
30.06	28	441	4317.365	1.50E-05	2.80E-05	1.0532	0.8874	0.8886
28.59	27.05	479	4698.772	1.43E-05	2.71E-05	1.0920	0.8836	0.8971
27.91	28.49	466	4569.972	1.40E-05	2.85E-05	0.9364	0.7753	0.8415
26.46	28.11	499	4885.569	1.32E-05	2.81E-05	0.9180	0.7387	0.8305
26.8	28.04	493	4835.629	1.34E-05	2.80E-05	0.9357	0.7554	0.8379
26.15	27.21	521	5106.997	1.31E-05	2.72E-05	0.9842	0.7726	0.8529

Tabla XXVI Vidrio con 0.1 % de alúmina

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.03	26.13	545	5342.595	1.30E-05	2.61E-05	1.0841	0.8285	0.8861
24.98	25.99	571	5597.152	1.25E-05	2.60E-05	1.0544	0.7907	0.8727
26.54	26.14	534	5237.925	1.33E-05	2.61E-05	1.1042	0.8504	0.8944
26.32	26	542	5310.147	1.32E-05	2.60E-05	1.1099	0.8492	0.8955
26.5	25.63	546	5350.216	1.33E-05	2.56E-05	1.1582	0.8806	0.9115
25.63	24.87	582	5700.874	1.28E-05	2.49E-05	1.2078	0.8899	0.9238
25.12	25.66	575	5637.538	1.26E-05	2.57E-05	1.0947	0.8162	0.8864
26.06	25.87	550	5390.077	1.30E-05	2.59E-05	1.1128	0.8456	0.8955
25.4	25.72	568	5562.386	1.27E-05	2.57E-05	1.1005	0.8251	0.8893
24.73	26.8	559	5482.857	1.24E-05	2.68E-05	0.9667	0.7361	0.8421
25.09	26.12	566	5544.878	1.25E-05	2.61E-05	1.0459	0.7881	0.8703
28.45	29.6	440	4315.109	1.42E-05	2.96E-05	0.8675	0.7409	0.8178
26.53	26.85	521	5101.340	1.33E-05	2.69E-05	1.0323	0.8082	0.8706
25.62	25.45	569	5573.126	1.28E-05	2.55E-05	1.1397	0.8517	0.9026
24.97	26.47	561	5497.855	1.25E-05	2.65E-05	1.0068	0.7635	0.8567

26.02	25.38	561	5502.587	1.30E-05	2.54E-05	1.1655	0.8747	0.9121
25.55	25.62	566	5551.314	1.28E-05	2.56E-05	1.1178	0.8380	0.8954
26.12	26	546	5350.807	1.31E-05	2.60E-05	1.1015	0.8403	0.8921
25.42	25.23	578	5665.953	1.27E-05	2.52E-05	1.1556	0.8564	0.9069
25.47	26.12	557	5462.151	1.27E-05	2.61E-05	1.0617	0.8046	0.8769
24.99	26.07	552	5409	1.25E-05	2.61E-05	1.0150	0.7746	0.8837
24.96	26.12	552	5412	1.25E-05	2.61E-05	1.0103	0.7710	0.8809
26.42	26.99	520	5094.661	1.32E-05	2.70E-05	1.0144	0.7956	0.8642

Tabla XXVII Vidrio con 0.25 % de alúmina

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.43	26.25	534	5237.684	1.32E-05	2.63E-05	1.0882	0.8389	0.8888
26.06	25.56	557	5455.450	1.30E-05	2.56E-05	1.1468	0.8649	0.9064
24.74	24.26	618	6054.459	1.24E-05	2.43E-05	1.2405	0.8881	0.9305
25.76	24.28	593	5809.935	1.29E-05	2.43E-05	1.2890	0.9375	0.9487
25.34	24.82	590	5777.732	1.27E-05	2.48E-05	1.2001	0.8794	0.9204

---

---

25.39	25.89	564	5528.038	1.27E-05	2.59E-05	1.0821	0.8145	0.8833
25.75	25.24	571	5591.125	1.29E-05	2.52E-05	1.1694	0.8712	0.9124
25.27	25.7	571	5595.352	1.26E-05	2.57E-05	1.0970	0.8205	0.8877
24.97	25.4	585	5729.458	1.25E-05	2.54E-05	1.1162	0.8251	0.8928
24.72	24.93	602	5896.510	1.24E-05	2.49E-05	1.1579	0.8428	0.9051
24.39	25.09	606	5938.180	1.22E-05	2.51E-05	1.1243	0.8174	0.8933
25.97	24.44	584	5725.226	1.30E-05	2.44E-05	1.2783	0.9365	0.9463
25.32	25.09	584	5720.071	1.27E-05	2.51E-05	1.1672	0.8607	0.9102
25.59	24.44	593	5810.243	1.28E-05	2.44E-05	1.2596	0.9176	0.9393
26.11	25.11	566	5542.583	1.31E-05	2.51E-05	1.2012	0.8967	0.9235
26.31	25.13	561	5496.073	1.32E-05	2.51E-05	1.2080	0.9048	0.9263
25.16	25.24	584	5722.237	1.26E-05	2.52E-05	1.1426	0.8437	0.9019
26.07	25.71	553	5421.540	1.30E-05	2.57E-05	1.1306	0.8559	0.9013
26.07	24.71	576	5640.947	1.30E-05	2.47E-05	1.2485	0.9222	0.9377
25.59	24.48	592	5802.157	1.28E-05	2.45E-05	1.2546	0.9147	0.9378
25.62	25.59	566	5544.019	1.28E-05	2.56E-05	1.1245	0.8431	0.8977
25.99	24.91	573	5613.658	1.30E-05	2.49E-05	1.2202	0.9047	0.9289
25.50	25.39	573	5612.169	1.28E-05	2.54E-05	1.1409	0.8499	0.9025

Tabla XXVIII Vidrio con 0.5 % de alúmina

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.95	25.67	536	5254.070	1.347E-05	2.5667E-05	1.1736	0.8987	0.9178
26.60	24.95	559	5475.960	1.33E-05	2.495E-05	1.2434	0.9310	0.9381
25.20	27.24	540	5294.369	1.26E-05	2.7241E-05	0.9456	0.7324	0.8362
26.26	26.11	541	5300.348	1.313E-05	2.6111E-05	1.0955	0.8396	0.8906
25.84	25.91	554	5426.772	1.292E-05	2.5914E-05	1.0987	0.8330	0.8902
25.91	25.32	565	5538.633	1.295E-05	2.5323E-05	1.1671	0.8732	0.9122
26.30	24.62	573	5612.421	1.315E-05	2.4622E-05	1.2706	0.9396	0.9452
25.50	24.82	586	5740.856	1.275E-05	2.482E-05	1.2078	0.8872	0.9234
25.27	24.33	603	5910.476	1.263E-05	2.4332E-05	1.2576	0.9092	0.9375
24.93	24.51	607	5946.552	1.246E-05	2.4514E-05	1.2178	0.8800	0.9243
26.55	23.76	588	5760.059	1.327E-05	2.3762E-05	1.4022	1.0179	0.9841
25.87	24.50	585	5733.931	1.293E-05	2.45E-05	1.2655	0.9270	0.9421
26.14	24.51	579	5671.724	1.307E-05	2.4511E-05	1.2773	0.9397	0.9466
26.66	24.61	565	5538.940	1.333E-05	2.4608E-05	1.2900	0.9585	0.9522
26.84	25.10	550	5393.196	1.342E-05	2.51E-05	1.2363	0.9324	0.9368

---

---

27.68	24.00	558	5468.971	1.384E-05	2.4004E-05	1.4252	1.0578	0.9947
25.74	23.60	610	5981.595	1.287E-05	2.3603E-05	1.3823	0.9876	0.9755
26.66	23.59	590	5779.406	1.333E-05	2.3586E-05	1.4342	1.0380	0.9934
25.20	27.24	540	5294.369	1.26E-05	2.7241E-05	0.9456	0.7324	0.8362
26.72	25.48	545	5336.606	1.336E-05	2.5479E-05	1.1854	0.9009	0.9208
26.31	25.28	557	5462.493	1.316E-05	2.5283E-05	1.1899	0.8946	0.9207
26.40	24.65	570	5584.236	1.32E-05	2.4646E-05	1.2726	0.9431	0.9461
26.82	23.87	579	5675.049	1.341E-05	2.3875E-05	1.3997	1.0231	0.9844

Tabla XXIX Vidrio con 0.05 % de Rutilo

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
24.80	25.84	579	5671.744	1.24E-05	2.58E-05	1.0620	0.7913	0.8746
25.02	25.05	592	5798.520	1.25E-05	2.51E-05	1.1576	0.8490	0.9061
23.65	25.16	623	6107.437	1.18E-05	2.52E-05	1.0823	0.7790	0.8771
24.13	25.01	614	6020.120	1.21E-05	2.50E-05	1.1213	0.8104	0.8914
23.68	25.98	603	5906.579	1.18E-05	2.60E-05	1.0009	0.7353	0.8502
24.53	26.33	574	5625.775	1.23E-05	2.63E-05	1.0021	0.7523	0.8536
25.07	25.22	586	5745.298	1.25E-05	2.52E-05	1.1404	0.8407	0.9009
24.28	25.35	602	5903.580	1.21E-05	2.54E-05	1.0904	0.7965	0.8820
24.05	25.96	594	5819.670	1.20E-05	2.60E-05	1.0176	0.7517	0.8572
22.74	25.06	651	6376.605	1.14E-05	2.51E-05	1.0516	0.7439	0.8637
23.78	26.19	595	5833.746	1.19E-05	2.62E-05	0.9845	0.7281	0.8449
24.10	25.45	605	5924.830	1.20E-05	2.55E-05	1.0715	0.7824	0.8752
24.10	25.73	598	5861.155	1.20E-05	2.57E-05	1.0433	0.7669	0.8659
25.50	24.98	582	5706.572	1.27E-05	2.50E-05	1.1889	0.8766	0.9175

24.11	25.02	615	6022.993	1.21E-05	2.50E-05	1.1194	0.8090	0.8907
24.80	24.75	604	5920.631	1.24E-05	2.47E-05	1.1835	0.8586	0.9133
24.75	25.65	584	5725.661	1.24E-05	2.56E-05	1.0800	0.8004	0.8803
24.80	25.84	579	5671.744	1.24E-05	2.58E-05	1.0620	0.7913	0.8746
24.61	24.92	605	5924.936	1.23E-05	2.49E-05	1.1533	0.8379	0.9032
24.36	25.57	595	5833.645	1.22E-05	2.56E-05	1.0712	0.7876	0.8761
23.07	24.65	652	6389.331	1.15E-05	2.47E-05	1.1111	0.7824	0.8842
24.09	25.81	596	5844.110	1.20E-05	2.58E-05	1.0342	0.7617	0.8629

Tabla XXX Vidrio con 0.10% de Rutilo

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
25.01	25.56	580	5684.541	1.25E-05	2.56E-05	1.1001	0.8168	0.8878
25.24	24.75	594	5817.811	1.26E-05	2.47E-05	1.2042	0.8794	0.9213
23.86	24.88	624	6119.484	1.19E-05	2.49E-05	1.1230	0.8056	0.8909
24.36	24.72	616	6035.628	1.22E-05	2.47E-05	1.1652	0.8389	0.9060
23.89	25.72	603	5913.846	1.19E-05	2.57E-05	1.0347	0.7580	0.8623

---

---

24.73	26.08	575	5634.694	1.24E-05	2.61E-05	1.0354	0.7751	0.8655
25.30	24.93	588	5763.491	1.26E-05	2.49E-05	1.1854	0.8703	0.9157
24.50	25.07	604	5917.317	1.22E-05	2.51E-05	1.1314	0.8235	0.8959
24.26	25.70	595	5828.603	1.21E-05	2.57E-05	1.0525	0.7752	0.8695
22.96	24.79	651	6384.642	1.15E-05	2.48E-05	1.0904	0.7690	0.8771
23.98	25.94	596	5840.319	1.20E-05	2.59E-05	1.0169	0.7500	0.8567
24.31	25.18	606	5937.052	1.22E-05	2.52E-05	1.1109	0.8084	0.8887
24.31	25.46	599	5871.669	1.22E-05	2.55E-05	1.0803	0.7915	0.8788
25.72	24.66	585	5728.601	1.29E-05	2.47E-05	1.2382	0.9088	0.9334
24.34	24.73	616	6038.347	1.22E-05	2.47E-05	1.1632	0.8374	0.9053
25.03	24.43	606	5941.475	1.25E-05	2.44E-05	1.2328	0.8904	0.9292
24.96	25.36	586	5739.490	1.25E-05	2.54E-05	1.1197	0.8268	0.8939
25.01	25.56	580	5684.541	1.25E-05	2.56E-05	1.1001	0.8168	0.8878
24.02	25.90	596	5841.614	1.20E-05	2.59E-05	1.0222	0.7536	0.8586
24.34	25.13	606	5939.316	1.22E-05	2.51E-05	1.1174	0.8127	0.8909
24.34	25.42	599	5873.634	1.22E-05	2.54E-05	1.0864	0.7956	0.8809
25.76	24.61	585	5732.512	1.29E-05	2.46E-05	1.2464	0.9141	0.9360
25.01	25.56	580	5684.541	1.25E-05	2.56E-05	1.1001	0.8168	0.8878

Tabla XXXI Vidrio con 0.25% de Rutilo

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
25.19	25.31	581	5698.095	1.26E-05	2.53E-05	1.1360	0.8408	0.8999
25.44	24.47	596	5837.857	1.27E-05	2.45E-05	1.2487	0.9083	0.9355
24.06	24.63	626	6132.778	1.20E-05	2.46E-05	1.1616	0.8306	0.9038
24.55	24.45	618	6052.209	1.23E-05	2.45E-05	1.2069	0.8658	0.9196
24.07	25.49	604	5922.287	1.20E-05	2.55E-05	1.0664	0.7791	0.8734
24.91	25.84	576	5644.454	1.25E-05	2.58E-05	1.0667	0.7962	0.8765
25.49	24.65	590	5782.396	1.27E-05	2.47E-05	1.2282	0.8982	0.9295
24.69	24.81	605	5932.030	1.23E-05	2.48E-05	1.1702	0.8488	0.9088
24.44	25.47	596	5838.563	1.22E-05	2.55E-05	1.0853	0.7970	0.8809
23.15	24.55	652	6394.352	1.16E-05	2.45E-05	1.1270	0.7925	0.8895
24.16	25.72	597	5848.020	1.21E-05	2.57E-05	1.0473	0.7704	0.8675
24.50	24.93	607	5950.312	1.23E-05	2.49E-05	1.1482	0.8328	0.9012
24.50	25.22	600	5883.202	1.22E-05	2.52E-05	1.1152	0.8146	0.8908

25.93	24.37	587	5751.251	1.30E-05	2.44E-05	1.2854	0.9394	0.9482
24.53	24.46	618	6054.779	1.23E-05	2.45E-05	1.2048	0.8642	0.9189
25.24	24.15	608	5963.199	1.26E-05	2.41E-05	1.2801	0.9207	0.9441
25.15	25.11	587	5754.102	1.26E-05	2.51E-05	1.1573	0.8517	0.9064
25.19	25.31	581	5698.095	1.26E-05	2.53E-05	1.1360	0.8408	0.8999
25.57	24.54	591	5790.424	1.28E-05	2.45E-05	1.2455	0.9094	0.9350
24.76	24.71	606	5938.375	1.24E-05	2.47E-05	1.1858	0.8590	0.9139
24.51	25.37	596	5842.940	1.23E-05	2.54E-05	1.0985	0.8057	0.8854
23.22	24.45	653	6398.786	1.16E-05	2.45E-05	1.1418	0.8019	0.8944
25.19	25.31	581	5698.095	1.26E-05	2.53E-05	1.1360	0.8408	0.8999

Tabla XXXII Vidrio con 0.5 % de Rutilo

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
24.3	25.52	598	5859.747	1.22E-05	2.55E-05	1.0736	0.7877	0.8766
25.6	24.21	598	5863.151	1.28E-05	2.42E-05	1.2903	0.9346	0.9484

24.21	24.4	628	6151.502	1.21E-05	2.44E-05	1.1966	0.8527	0.9152
24.71	24.21	620	6074.328	1.24E-05	2.42E-05	1.2454	0.8900	0.9318
24.21	25.29	606	5935.020	1.21E-05	2.53E-05	1.0941	0.7971	0.8829
25.05	25.64	577	5657.702	1.25E-05	2.56E-05	1.0938	0.8142	0.8859
25.65	24.4	592	5806.155	1.28E-05	2.44E-05	1.2678	0.9234	0.9420
24.84	24.58	607	5951.581	1.24E-05	2.46E-05	1.2054	0.8713	0.9202
24.58	25.26	597	5852.623	1.23E-05	2.53E-05	1.1141	0.8158	0.8907
23.3	24.33	654	6410.144	1.17E-05	2.43E-05	1.1599	0.8131	0.9004
24.3	25.52	598	5859.747	1.22E-05	2.55E-05	1.0736	0.7877	0.8766
24.65	24.7	609	5968.318	1.23E-05	2.47E-05	1.1817	0.8543	0.9122
24.64	25	602	5899.091	1.23E-05	2.50E-05	1.1461	0.8346	0.9011
26.09	24.1	590	5779.293	1.30E-05	2.41E-05	1.3300	0.9676	0.9618
24.69	24.22	620	6076.739	1.23E-05	2.42E-05	1.2431	0.8884	0.9310
25.4	23.88	611	5990.979	1.27E-05	2.39E-05	1.3249	0.9487	0.9578
25.3	24.88	589	5772.912	1.27E-05	2.49E-05	1.1910	0.8735	0.9175
25.34	25.09	583	5715.557	1.27E-05	2.51E-05	1.1681	0.8617	0.9105
25.15	25.51	578	5664.596	1.26E-05	2.55E-05	1.1125	0.8267	0.8923
25.76	24.24	594	5818.992	1.29E-05	2.42E-05	1.2941	0.9404	0.9502

24.95	24.43	608	5961.850	1.25E-05	2.44E-05	1.2291	0.8865	0.9278
24.68	25.12	598	5859.797	1.23E-05	2.51E-05	1.1338	0.8288	0.8974
23.41	24.19	655	6417.674	1.17E-05	2.42E-05	1.1822	0.8272	0.9077

Tabla XXXIII Vidrio con 0.05 % de Anatasa

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.18	28.4	499	4887.399	1.31E-05	2.84E-05	0.8853	0.7140	0.8176
27.71	26.93	497	4869.596	1.39E-05	2.69E-05	1.0702	0.8534	0.8871
28.99	29.61	432	4233.301	1.45E-05	2.96E-05	0.8832	0.7599	0.8252
27.07	26.25	522	5113.853	1.35E-05	2.63E-05	1.1145	0.8670	0.8995
26	26.51	538	5272.089	1.30E-05	2.65E-05	1.0444	0.8050	0.8729
26.65	27.23	511	5007.500	1.33E-05	2.72E-05	1.0012	0.7920	0.8604
28.58	27.29	475	4659.079	1.43E-05	2.73E-05	1.0678	0.8686	0.8890
26.5	27.23	514	5035.844	1.33E-05	2.72E-05	0.9955	0.7859	0.8579
26.45	26.85	522	5116.769	1.32E-05	2.69E-05	1.0292	0.8048	0.8693

---

---

27.9	28.19	471	4620.261	1.40E-05	2.82E-05	0.9612	0.7905	0.8503
26.98	26.77	513	5031.245	1.35E-05	2.68E-05	1.0577	0.8318	0.8806
25.75	27.54	523	5124.183	1.29E-05	2.75E-05	0.9404	0.7394	0.8362
27.05	26.22	523	5123.489	1.35E-05	2.62E-05	1.1169	0.8680	0.9002
26.34	26.21	537	5263.602	1.32E-05	2.62E-05	1.0886	0.8373	0.8886
26.76	26.55	522	5114.641	1.34E-05	2.66E-05	1.0709	0.8353	0.8842
26.01	27.34	521	5110.071	1.30E-05	2.73E-05	0.9673	0.7601	0.8466
25.75	27.54	523	5124.183	1.29E-05	2.75E-05	0.9404	0.7394	0.8362
26.07	25.66	554	5432.105	1.30E-05	2.57E-05	1.1361	0.8591	0.9030
26.15	27.21	521	5106.997	1.31E-05	2.72E-05	0.9842	0.7726	0.8529
27.9	28.19	471	4620.261	1.40E-05	2.82E-05	0.9612	0.7905	0.8503
26.49	26.08	537	5259.885	1.32E-05	2.61E-05	1.1085	0.8518	0.8956
26.18	28.4	499	4887.399	1.31E-05	2.84E-05	0.8853	0.7140	0.8176
29.26	27.24	465	4559.155	1.46E-05	2.72E-05	1.0982	0.9004	0.9012

Tabla XXXIV Vidrio con 0.10 % de Anatasa

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.03	28.12	507	4964.509	1.30E-05	2.81E-05	0.9023	0.7217	0.8234
27.32	26.73	508	4976.066	1.37E-05	2.67E-05	1.0750	0.8487	0.8874
26.54	26.13	535	5239.930	1.33E-05	2.61E-05	1.1053	0.8510	0.8947
26.4	26.31	534	5231.678	1.32E-05	2.63E-05	1.0808	0.8340	0.8863
26.16	27.15	522	5116.326	1.31E-05	2.72E-05	0.9900	0.7763	0.8549
27.63	27.04	496	4863.828	1.38E-05	2.70E-05	1.0563	0.8435	0.8822
26.32	26.98	522	5117.266	1.32E-05	2.70E-05	1.0118	0.7921	0.8630
26.08	26.35	540	5287.831	1.30E-05	2.64E-05	1.0636	0.8177	0.8795
27.39	27.85	486	4763.746	1.37E-05	2.79E-05	0.9726	0.7884	0.8528
26.54	26.77	522	5114.657	1.33E-05	2.68E-05	1.0404	0.8131	0.8733
26.48	25.98	539	5282.125	1.32E-05	2.60E-05	1.1188	0.8576	0.8989
26.02	26.15	545	5340.560	1.30E-05	2.62E-05	1.0816	0.8269	0.8853
26.54	26.31	531	5204.081	1.33E-05	2.63E-05	1.0865	0.8401	0.8886
25.65	27.23	531	5202.724	1.28E-05	2.72E-05	0.9636	0.7513	0.8441
25.71	27.42	526	5154.615	1.29E-05	2.74E-05	0.9492	0.7439	0.8392

26.12	25.36	560	5485.843	1.31E-05	2.54E-05	1.1723	0.8806	0.9146
25.32	27.09	541	5297.770	1.27E-05	2.71E-05	0.9635	0.7452	0.8430
27.52	27.99	481	4717.528	1.38E-05	2.80E-05	0.9651	0.7861	0.8506
26.12	25.87	549	5377.695	1.31E-05	2.59E-05	1.1153	0.8482	0.8966
28.87	27.15	473	4636.061	1.44E-05	2.72E-05	1.0926	0.8894	0.8981
26.20	25.24	561	5493.625	1.31E-05	2.52E-05	1.1894	0.8920	0.9202
25.39	27.00	541	5300.679	1.27E-05	2.70E-05	0.9745	0.7529	0.8470
27.59	27.90	482	4721.358	1.38E-05	2.79E-05	0.9756	0.7939	0.8545

Tabla XXXV Vidrio con 0.25 % de Anatasa

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.47	26.45	530	5190.225	1.32E-05	2.65E-05	1.0693	0.8287	0.8827
25.35	26.82	545	5344.771	1.27E-05	2.68E-05	0.9891	0.7606	0.8520
26.73	26.28	528	5172.988	1.34E-05	2.63E-05	1.0974	0.8502	0.8928
26.74	26.12	531	5202.729	1.34E-05	2.61E-05	1.1147	0.8605	0.8984
25.03	26.55	558	5468.150	1.25E-05	2.66E-05	1.0017	0.7617	0.8552

---

---

26.63	25.36	549	5380.782	1.33E-05	2.54E-05	1.1952	0.9044	0.9235
24.94	25.76	577	5656.184	1.25E-05	2.58E-05	1.0764	0.8022	0.8798
26.51	25.87	541	5298.582	1.33E-05	2.59E-05	1.1320	0.8658	0.9032
25.47	25.76	565	5538.485	1.27E-05	2.58E-05	1.0992	0.8258	0.8891
25	26.67	556	5450.079	1.25E-05	2.67E-05	0.9893	0.7540	0.8508
25.14	26.77	551	5399.483	1.26E-05	2.68E-05	0.9855	0.7545	0.8500
30.04	29.4	420	4114.514	1.50E-05	2.94E-05	0.9317	0.8089	0.8460
26.95	27.03	509	4988.397	1.35E-05	2.70E-05	1.0313	0.8156	0.8716
25.84	25.73	558	5465.545	1.29E-05	2.57E-05	1.1185	0.8443	0.8966
26.22	26.93	525	5146.320	1.31E-05	2.69E-05	1.0127	0.7907	0.8629
25.5	25.92	561	5497.821	1.28E-05	2.59E-05	1.0836	0.8176	0.8841
25.87	25.43	564	5523.610	1.29E-05	2.54E-05	1.1531	0.8645	0.9077
25.05	25.95	570	5590.115	1.25E-05	2.60E-05	1.0614	0.7960	0.8753
26.4	25.43	552	5412.719	1.32E-05	2.54E-05	1.1767	0.8890	0.9169
25.5	25.95	560	5491.465	1.28E-05	2.60E-05	1.0805	0.8158	0.8831
26.4	26.34	543	5317	1.32E-05	2.63E-05	1.0964	0.8394	0.8777
25.5	25.86	543	5323	1.28E-05	2.59E-05	1.0528	0.8071	0.9017
25.38	26.13	559	5480.718	1.27E-05	2.61E-05	1.0569	0.7999	0.8749

Tabla XXXVI Vidrio con 0.50 % de Anatasa

L1 (micras)	L2 (micras)	HV (KgF/mm <sup>2</sup> )	HV (MPa)	a (m)	C (m)	KIC (Evans)	KIC (Nihara)	KIC (lawn)
26.40	25.91	542	5312.588	1.32E-05	2.59E-05	1.1235	0.9817	0.9002
27.38	25.20	538	5267.940	1.37E-05	2.52E-05	1.2489	1.9872	0.9425
26.38	25.77	545	5345.858	1.32E-05	2.58E-05	1.1370	1.0593	0.9044
26.43	25.83	543	5321.274	1.32E-05	2.58E-05	1.1328	1.0465	0.9032
26.24	26.75	528	5176.156	1.31E-05	2.68E-05	1.0302	0.3581	0.8689
27.45	26.57	508	4982.751	1.37E-05	2.66E-05	1.0962	1.0359	0.8948
26.39	26.48	530	5198.364	1.32E-05	2.65E-05	1.0629	0.5981	0.8804
26.48	25.81	543	5317.533	1.32E-05	2.58E-05	1.1369	1.0810	0.9047
27.33	27.51	493	4832.697	1.37E-05	2.75E-05	1.0009	0.3923	0.8625
26.67	26.24	530	5192.209	1.33E-05	2.62E-05	1.0988	0.8845	0.8931
26.47	25.23	555	5439.836	1.32E-05	2.52E-05	1.2033	1.4924	0.9254
26.35	25.74	547	5358.215	1.32E-05	2.57E-05	1.1391	1.0657	0.9049

---

---

26.40	25.91	542	5312.588	1.32E-05	2.59E-05	1.1235	0.9817	0.9002
25.77	26.75	538	5271.502	1.29E-05	2.68E-05	1.0120	0.1449	0.8612
25.75	26.81	537	5263.587	1.29E-05	2.68E-05	1.0054	0.0985	0.8589
26.22	24.99	566	5546.833	1.31E-05	2.50E-05	1.2210	1.5404	0.9299
25.43	26.71	546	5349.324	1.27E-05	2.67E-05	1.0021	0.0116	0.8567
26.21	27.05	523	5125.683	1.31E-05	2.71E-05	1.0007	0.1627	0.8588
26.33	25.06	562	5508.251	1.32E-05	2.51E-05	1.2174	1.5445	0.9293
26.66	26.90	517	5066.702	1.33E-05	2.69E-05	1.0323	0.4587	0.8710
27.40	26.64	508	4978.918	1.37E-05	2.66E-05	1.0876	0.8585	0.8918
26.35	26.55	530	5195.158	1.32E-05	2.65E-05	1.0547	0.8156	0.8775
26.43	25.88	542	5313.317	1.32E-05	2.59E-05	1.1273	0.8625	0.9014

---

---

## Referencias

- [1]. American Glass Industry, "Glass: A Clear Vision for Bright future", January 2008.
- [2]. López Tessy, Martínez Ana, "El mundo mágico del Vidrio". 2003, pág. 7-1
- [3]. Martín Cano Juan, HISTORIA DEL VIDRIO (envases, embalajes...), Anfeni 2008.
- [4]. De la Peña Héctor. "Revitalizando el vidrio", diciembre 2008.
- [5]. Sánchez Conde M.C., "Fundamentos Físico-Químicos de la Fabricación del Vidrio", Madrid (1962).
- [6]. Eyzaguirre Nuñez. "El vidrio" pág. 20 (2001)
- [7]. Reyes Melo, Hinojosa Moisés, Estructura de sólidos amorfos. Ingenierías, octubre- diciembre 2000 Vol III, No. 9
- [8]. W. Voguel "Chemistry of Glass". The American Ceramic Society, Inc. Columbus Ohio 1985
- [9]. Guajardo Martínez Hugo. "Reingeniería de la descarga de vidrio". (1997).
- [10]. Navarro, M. Materias Primas para la Fabricación de Vidrio. In: C.S.I.C., editor. "El Vidrio, Constitución, Fabricación, Propiedades"; Instituto de Cerámica y Vidrio, 128-147, Madrid 1985
- [11]. Callan, Louise; Looking into Glass; New Zealand Geographic; Jan-Mar 1989.
- [12]. Navarro, op. cit.
- [13]. Garza Montoya Bellanira, "Estudio de las Reacciones en fase sólida dentro de la región formadora de vidrio en el sistema silico-sódico -cálcico", 2004.
- [14]. Mendoza Resendez, María Elena, "Ingeniería y Ciencia. Estudio de las transformaciones térmicas en la elaboración de un vidrio sódico-cálcico para envases", Universidad EAFIT, Colombia, Núm. 006, diciembre, 2007, pp. 91-105

- [15]. A. Smekal, "The Nature of the Mechanical Strength of Glass," J. Soc. Glass Tec., 20 (1936) 430 – 448.
- [16]. Ruperto M. Palazón, UNA TEORÍA DE LA ELABORACIÓN DEL VIDRIO, 2007.
- [17]. James F. Shackelford "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros". Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998)
- [18]. V. D. Fréchette, Failure Analysis of Brittle Materials, Advances in Ceramics, Vol. 28, American Ceramic Society, Westerville, OH 1990
- [19]. E. B. Shand, "Experimental Study of Fracture of Glass: II, Experimental Data," J. Amer. Ceram. Soc., 37 [12] (1954) 559 – 572. .
- [20]. Brearleyw and Hollowady, G, Phys. Chem. Glasses, 4, 69, 1963
- [21]. Glebov, Leonid B. and Glebova, Larissa; "Swelling of photo-thermo-refractive glass resulted from thermal development"; glasstech. Ber. Glass sci technol, 75 c 2(2002).
- [22]. Minor, Joseph E. et.al., "Failure strengths of laminated glass", The journal of structural engineering; vol. 116; No. 4, (1990).
- [23]. ASTM C158-02(2007): Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)
- [24]. ASTM. 2005. ASTM E 384-99. Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.
- [25]. ASTM 2008 C730-98 Standard Test Method for Knoop Indentation Hardness of Glass
- [26]. ASTM. 2005. ASTM 1327-03 Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.
- [27]. Quim George "Fractures Toughness of Ceramics by the Vickers Indentation Crack Length Method" Ceramic Engineering and Science Proceedings Cocoa Beach, Jan. 2006
- [28]. Bamzai, K.K., Kotru, P.N., and Wanklyn, B.M. 2000, "Fracture mechanics, crack propagation and microhardness studies on

- flux grown  $\text{ErAlO}_3$  single crystals”, *Journal of Materials Science & Technology* 16: 405-10.
- [29]. Gong, J., Wang, J., and Guan, Z. 200, “A comparison between Knoop and Vickers hardness of silicon nitride ceramics”, *Mater Lett* 56: 941-944.
- [30]. Lawn, B.R. and Marshall, D.B., “Hardness, toughness, and brittleness: An indentation analysis”, *J Am Ceram Soc.*, 62: 347-51. 1979.
- [31]. Evans, A.G. and Charles, E.A. “Fracture toughness determinations by indentation”, *J Am Ceram Soc.* 59: 371-2, 1976.
- [32]. Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., and Marshall, D.B., “A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I. Direct crack measurements”, *J Am Ceram Soc.*, 64: 533-8, 1981.
- [33]. Lankford, J., “Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method”, *J. Mater. Sc Lett.* 1: 493-5, 1982
- [34]. H. Gleiter. *Nanocrystalline Materials*, *Progress in Materials Science*, 33, 1-315, 1990.
- [35]. Guozhong Cao *Nanostructures and Nanomaterials*, Synthesis, Properties and Applications cap 1
- [36]. H. Gleiter, *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*, *Nanostructured Materials*, 6, 22-36, 1995.
- [37]. K.P. Jayadevan, T.Y. Tseng, *Oxide Nanoparticles*, *Encyclopedia of Nanomaterials*, 8, 333-376, 2004
- [38]. R. H. J. HANNINK, P. M. KELLY AND B. C. MUDDLE, “Transformation toughening in Zirconia containing ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (3), 461 – 487. 2000.
- [39]. H.G. Scott. Phase relationships in the zirconia-yttria system, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527- 1535, 1975.
- [40]. 7. M. Yoshimura. Phase stability of zirconia, *Ceram. Bull.*, 67, 1950-1956, 1988

- [41]. WH, Alumina as a Ceramic Material 4th Ed. New York (EE.UU): American Ceramic Society/John Wiley & Sons. Inc., 1970.
- [42]. Wefers, K.; Misra, C., "Oxides and Hydroxides of Aluminum"; ALCOA, Laboratories, Pennsylvania, USA, p.20, 1987
- [43]. Wefers, K. In Alumina Chemicals, Hart, L.D., ed., American Ceramic Society. Westerville, Ohio, USA, p. 13, 1990
- [44]. Downing, J.C.; Goodboy, K.P. In: Alumina Chemicals, Hart, L.D., ed., American Ceramic Society. Westerville, Ohio, USA, p. 273, 1990.
- [45]. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: fundamentals and applications", Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).
- [46]. M. Quintana, "Influencia del catalizador en la obtención de las fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>", Master Thesis, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (2004).
- [47]. B. Mullin, Low cost, "Non-vacuum techniques for the preparation of thin/thick films for photovoltaic applications", Prage, 171, (1989).
- [48]. C.J. Brinker y G.W. Scherer; "Sol-Gel Science", Academic Press INC, Capítulo 13, 787-837, (1990).
- [49]. J. Liu, D. Yang, F. Shi and Y. Cai, "Sol-Gel deposited TiO<sub>2</sub> film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement", Thin Solid Films, 2003, Vol. 429, pp 225-230.
- [50]. E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme and H. Hildebrand, "Interactions between cells and titanium surfaces"; Biomolecular Engineering, , Vol 19 , pp 243-249 (2002)
- [51]. N. Huang, P. Yang, Y. X. Leng, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wang, P.D. Ding, T.F. Xi and Y. Leng, "Hemocompatibility of titanium oxide films"; Biomaterials, Vol. 24, pp 2177-2187 (2003)
- [52]. C. J. Brinker, A. J. Hurd: Fundamentals of sol-gel dip-coating, Journal Physics III France, Vol 4, pp 1231-1242 (1994)

- [53]. B. Surowska, J. Bienias, M. Walczak, K. Sangwall and A. Stoch: Microstructure and mechanical properties of ceramics coatings on Ti and Ti-based alloy; Applied Surface Science, 2004, Vol 238, pp 288-294
- [54]. D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart and J. Breme: Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization; Journal Biomed Mater Res, 2002, Vol. 59, pp 18-28.
- [55]. Kornvalai Panpae\*, An Alkoxide Free Sol-Gel Synthesis of Nanosized TiO<sub>2</sub> Kasetsart J. (Nat. Sci.) 41 : 178 - 185 (2007)
- [56]. Hiromasa Nishikiori Nitrogen doping into titanium dioxide by the sol-gel method using nitric acid
- [57]. Ubonwan Chutipunphinyo Synthesis of Nanosized Anatase Particles from Commercial Rutile Powder by Using Hydrothermal Method Chiang Mai J. Sci. 2008; 35(1) : 1-5
- [58]. Lascalea Sintesis de polvos nanocristalinos de ZrO<sub>2</sub> tetragonal dopada con ytrio por gelación combustión empleando distintos combustibles simposio de materia 2003
- [59]. D.G. Lamas, R.E. Juárez, M.F. Bianchetti, "Método de Gelificación-combustión para la Síntesis de Polvos Cerámicos Nanocristalinos", Jornadas SAM CONAMET - AAS 2004,
- [60]. Jianyi Cui, "Catalytic properties, densification and mechanical properties of nanocrystalline yttria-zirconia-based materials", Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 01/2011; 11(1):742-6.
- [61]. JL Narváez-Semanate, JJ Cabrera, "Obtención de Nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> Dopado con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Utilizando Rutas Químicas", Rev. LatinAm. Met., 2007
- [62]. L Kumari, W Li, "Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route Nanotechnology", 2008
- [63]. Campo Ceballos, "ZrO<sub>2</sub> Tetragonal obtenido por el Método de precipitación controlada", Dyna Año 78, No.165, 224-233, 2011

- [64]. Xiulin Liu \* and Yan Li, “Photoluminescent blue-shift of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /morin nanocomposites”, *Mater. Lett.*, 59(2005), 3746.
- [65]. Oliver, W.C. and Pharr, G.M. “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *Journal of Materials Research* 7, 1564–1583, (1992)
- [66]. Evans, A.G. and Hutchinson, J.W. “On the mechanics of delamination and spalling in compressed films”, *International Journal of Solids and Structures*, 20, 455–466 (1984)
- [67]. Niihara, K., Morena, R., and Hasselman, D.P.H. “Evaluation of  $K_{Ic}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios”, *J. Mater. Sci. Lett.* 1: 13-16, 1982
- [68]. J.M. Meza, E. E. Franco, M. C. M. Farias, F. Buiochi, R. M. Souza y J. Cruz, “Medición del módulo de elasticidad en materiales de ingeniería utilizando la técnica de indentación instrumentada y de ultrasonido”, *Revista de Metalurgia*, 44 (1), Enero-Febrero, 52-65, 2008
- [69]. García Gonzales, “Estudio de películas amorfas de TiAlN preparadas por erosión catódica reactiva por radiofrecuencias”, *Revista Mexicana de Física Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*
- [70]. S. Diarion, “Effects of nitrogen on structure and properties”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 116 (2008) , No. 1354 (June) pp.755-761
- [71]. M. Szutkowska, “Modified indentation methods for fracture toughness determination of alumina”, *Ceramics J. Mater. Sci. Lett.*, 22 (2003), pp. 1719-1721
- [72]. FJ Méndez, M. Hinojosa Rivera, I. Gómez, “La ampliación de las propiedades de las superficies de fractura de vidrio reforzada por intercambio iónico”, 2 de julio de 2007.
- [73]. J.M. Meza, *op. cit.*, 52-65, 2008
- [74]. Rocha Rangel, “Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación”, Departamento de Materiales,

---

---

Universidad Autónoma Metropolitana Sebastián Díaz de la Torre Centro de Investigación e Innovación Tecnológica CIITEC. IPN

- [75]. Yong Gao, Peng He, Jie Lian, Lumin Wang, Dong Qian, Jian Zhao, et al., "Improving the mechanical properties of polycarbonate nanocomposites with plasma-modified carbon nanofibers", *J Macromol Sci, Part B: Physics*. 45: 671-679 (2006).
- [76]. J. L. Albarran, O. Flores, L. Martinez, B. Campillo, E. Sánchez, and C. Angeles, "Properties of Reinforced Glass with Crystalline Particles", *Materials and Manufacturing Processes*, 21: 115–119 (2006)
- [77]. Sun J, Lu A, Wang L, Hu Y, Wan Q, "High-mobility transparent thin-film transistors with an Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystal channel fabricated at room temperature", *Nanotechnology*. 2007
- [78]. Maldonado Estela, Zapata Campos, "B.P.L. En Espectroscopia por fluorescencia de Rayos X", Centro Nacional de Metrología/ Materiales
- [79]. Baños, "Espectroscopía de emisión de plasma acoplada inductivamente", Curso 2002-03
- [80]. J.D.O. Barceinas Sánchez y A. Juárez Hernández, "Ciencia e ingeniería de los materiales, Capítulo 3: Ordenamiento atómico de los sólidos"
- [81]. Bermúdez Polonio, J. "Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones". Ed. Pirámide, (1981).
- [82]. *Fundamentals and Applications of Scanning Electron Microscope*, (published by Kyoritsu Publishing Co., Ltd. and edited by the Kanto Branch of the Japanese Society of Electron Microscopy)
- [83]. *EPMA Specimen Preparation Technique*, (issued by JEOL DATUM)
- [84]. Fultz, B and Howe, J, "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials", Springer, 2007

# INDICE DE FIGURAS

Figura. 1 Diagrama de difracción de Rayos X de un vidrio sódico-cálcico comercial .....	8
Figura. 2 Tetraedro silicio-oxígeno $\text{SiO}_4$ .....	9
Figura. 3 Esquema bidimensional de una red de sílice.....	10
Figura. 4 Retículo distorsionado de sílice modificado por la incorporación de $\text{Na}_2\text{O}$ .....	12
Figura. 5 Proceso de fabricación de vidrio.....	15
Figura. 6 Grafica Esfuerzo deformación de un metal (acero) y el vidrio.....	19
Figura. 7 Esfuerzo soportado por el vidrio dependiendo de las condiciones de la superficie del vidrio.....	20
Figura. 8. Indentador Vickers y Knoop.....	22
Figura. 9. Huella provocada por el indentador en la probeta de vidrio durante un ensayo de microdureza Vicker`s .....	25
Figura. 10 Relación existente entre la tenacidad a la fractura y la dureza Vickers para diferentes tipos de vidrios .....	26
Figura. 11 Fases Cristalinas del $\text{ZrO}_2$ .....	29
Figura.12. Diagrama de fases $\text{ZrO}_2$ - $\text{CaO}$ .....	30
Figura.13 Fases cristalinas de la alúmina .....	31
Figura. 14 Horno de alta temperatura thermolyne modelo 46200 .....	39
Figura.15. Proceso de Fusión del vidrio Trabajo de Horno .....	40
Figura.16 Molde diseñado para vaciado del vidrio medidas 30 cm x 12cm x0.5 cm .....	40
Figura. 17 Equipo de fluorescencia de rayos X Diano series 2000 .....	42
Figura. 18 Emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento .....	42
Figura. 19 Espectrofotómetro de Plasma de chispa inducida .....	43
Figura. 20. Cambio de fase de las ondas produce interferencia constructiva .....	44
Figura.21 Microscopio Electrónico de Transmisión .....	47
Figura.22 Cortadora con disco de diamante .....	49
Figura.23 Microdurómetro HMV2 Shimadzu .....	49
Figura. 24 desarrollo de la síntesis de nanopartículas de $\text{ZrO}_2$ .....	55
Figura. 25 Difractograma del $\text{ZrO}_2$ -2.8% molar $\text{CaO}$ que corresponde a la fase cúbica . .....	57
Figura. 26 Difractograma de $\text{ZrO}_2$ -4% molar $\text{CaO}$ que corresponde a la fase tetragonal .....	57
Figura. 51 Imágenes de polvos dispersos en etanol .....	58
Figura. 52 Imágenes de polvos dispersados en a) acetona y en b) isopropanol .....	59
Figura.29 Dispersión de Nanopartículas $\text{ZrO}_2$ tetragonal .....	60
Figura.30 Ordenamiento de planos dentro de nanopartículas de $\text{ZrO}_2$ tetragonal .....	60
Figura. 31 Difractograma de alúmina .....	62
Figura. 32 Partículas sintetizadas de óxido de aluminio a pH 7 a diferentes magnificaciones a)12000X, b)14000X y c)31000X .....	63
Figura.33 Síntesis de partículas a pH 7 a) 30000X, b) 60000X, c) 120000X .....	64
Figura.34 Nanopartículas de óxido de aluminio sintetizadas a pH 5 .....	65
Figura. 35 Ordenamiento de los planos cristalográficos dentro de las nanopartículas sintetizadas .	65
Figura.36 Morfología de nanopartículas de óxido de aluminio sintetizadas a pH5 .....	66
Figura.37 Difractograma de Rayos X del polvo sintetizado de óxido de titanio .....	67
Figura. 38 Islas de polvo sintetizado de .....	67
Figura.39 Nanopartículas de $\text{TiO}_2$ observadas en SEM .....	68
Figura. 40 Nanopartículas de anatasa observadas por TEM .....	68
Figura.41 Longitud de la grieta vs adición $\text{ZrO}_2$ tetragonal .....	71
Figura.42 Longitud de la grieta vs adición $\text{ZrO}_2$ cúbica .....	71
Figura.43 Longitud de la grieta vs adición $\text{ZrO}_2$ monoclinica .....	72
Figura.44 Longitud de la grieta vs adición $\text{ZrO}_2$ .....	72
Figura.45 Longitud de la grieta vs adición $\text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	73
Figura.46 Longitud de la grieta vs adición $\text{TiO}_2$ .....	74

Figura.47 Efecto de la inserción de circonio en la tenacidad a la fractura vidrio .....	75
Figura.48 Efecto de la inserción de alúmina en la tenacidad a la fractura vidrio .....	76
Figura.49 Efecto de la inserción de TiO <sub>2</sub> en la tenacidad a la fractura vidrio .....	77
Figura.50 Comparación del efecto de la inserción de los diferentes óxidos en el $K_{Ic}$ del vidrio .....	79

## INDICE DE TABLAS

<i>Tabla I Papel de ciertos óxidos en la formación del vidrio.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla II Composiciones de vidrios industriales .....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla III Generalidades del vidrio .....</i>	<i>16</i>
<i>Tabla IV Diseño de experimentos del proyecto .....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla V Diseño de los experimentos para ZrO<sub>2</sub>.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla VI Diseño de experimentos para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>53</i>
<i>Tabla VII Resultados obtenidos por FRX .....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla VIII Análisis Químico de nanoparticulas de ZrO<sub>2</sub>.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabla IX Porcentaje en peso de los polvos sintetizados, fase cristalina estabilizada.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla X Resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de indentación.....</i>	<i>70</i>
<i>Tabla XI Valores obtenidos de tenacidad a la fractura por ecuación de Niihara .....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla XII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio Cristalino Estándar Vitro .....</i>	<i>83</i>
<i>Tabla XIII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.05 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico .....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla XIV Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.1 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla XV Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.25 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla XVI Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.5 % de ZrO<sub>2</sub> Monoclínico.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabla XVII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.05 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabla XVIII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.1 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal .....</i>	<i>92</i>
<i>Tabla XIX Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.25 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabla XX. Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.5 % de ZrO<sub>2</sub> tetragonal.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabla XXI. Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.05 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico .....</i>	<i>98</i>
<i>Tabla XXII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.1 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico .....</i>	<i>99</i>
<i>Tabla XXIII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.25 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico .....</i>	<i>101</i>
<i>Tabla XXIV Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.5 % de ZrO<sub>2</sub> cúbico .....</i>	<i>102</i>
<i>Tabla XXV Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.05 % de alúmina .....</i>	<i>104</i>
<i>Tabla XXVI Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.1 % de alúmina .....</i>	<i>106</i>
<i>Tabla XXVII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.25 % de alúmina .....</i>	<i>107</i>
<i>Tabla XXVIII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.5 % de alúmina .....</i>	<i>109</i>
<i>Tabla XXIX Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.1 % de Rutilo.....</i>	<i>111</i>
<i>Tabla XXX Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.25 % de Rutilo.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabla XXXI Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.5 % de Rutilo.....</i>	<i>114</i>
<i>Tabla XXXII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.05 % de Rutilo.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabla XXXIII Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.05 % de Anatasa.....</i>	<i>117</i>
<i>Tabla XXXIV Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.1 % de Anatasa.....</i>	<i>119</i>
<i>Tabla XXXV Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.25 % de Anatasa.....</i>	<i>120</i>
<i>Tabla XXXVI Datos obtenidos de ensayo de Hv de Vidrio con 0.5 % de Anatasa.....</i>	<i>122</i>

# Resumen Autobiográfico

Estudiante de la carrera de Licenciado en Química Industrial de la Facultad de Ciencias Químicas UANL del 2003 al 2008.

Químico Analista de Valuatec Servicios Técnicos del 2007 al 2009 en el área de Química Analítica e Instrumental.

Estudiante de la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales del año 2009 al 2011.

Actualmente Ingeniero de Procesos en ARZYZ empresa dedicada a la manufactura de metales no ferros

