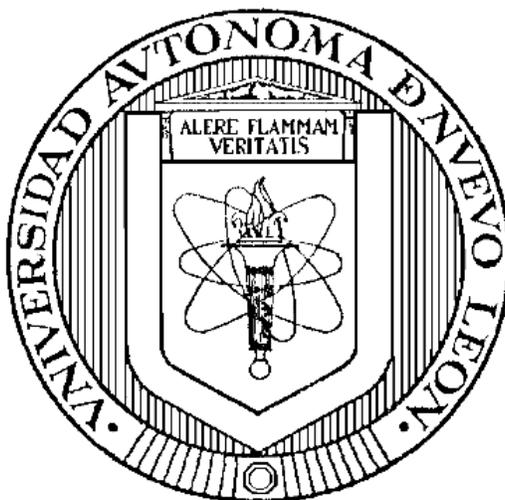


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE VIDRIOS SODO-
CÁLCICOS EN FUNCIÓN DE VARIACIONES EN SU
MICROESTRUCTURA**

Por

I.Q. JOSÉ ANGEL ELIZONDO ALANIS

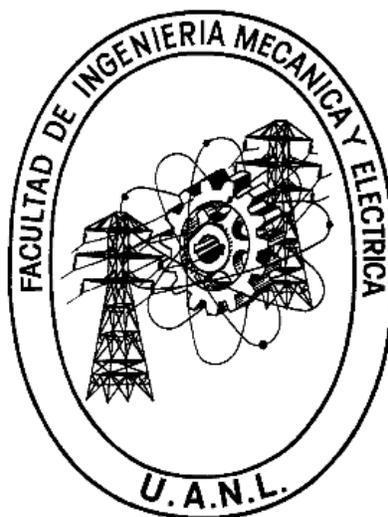
Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestría en Ciencias Y
Tecnología Cerámica con Orientación en Vidrio

OCTUBRE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE VIDRIOS SODO-
CÁLCICOS EN FUNCIÓN DE VARIACIONES EN SU
MICROESTRUCTURA**

Por

I.Q. JOSÉ ANGEL ELIZONDO ALANIS

Como requisito parcial para obtener el Grado de Maestría en Ciencias Y
Tecnología Cerámica con Orientación en Vidrio

OCTUBRE 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

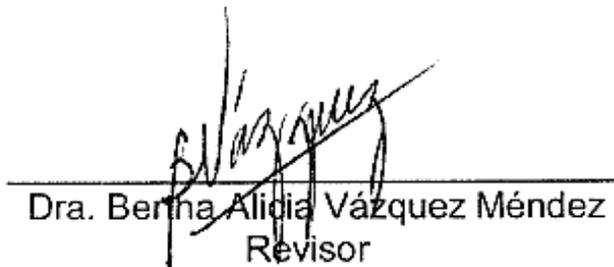
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Estudio de las propiedades mecánicas de vidrios sodo-cálcicos en función de variaciones en su microestructura" realizada por el alumno Ing. José Angel Elizondo Alanís, matrícula 1363648 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias y Tecnología Cerámica con Orientación en Vidrio.

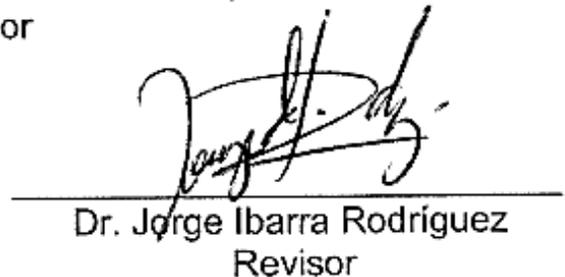
El Comité de Tesis



Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Asesor



Dra. Berna Alidia Vázquez Méndez
Revisor



Dr. Jorge Ibarra Rodríguez
Revisor

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme guiado a lo largo de la realización de este trabajo, por todo lo que me ha permitido aprender y por lo que tiene preparado para mí.

Un sincero agradecimiento a Paula Teresa Villarreal, Ana María Balderas y Francisco Méndez por haber creído en mí, así como al Dr. Isaías Juárez Ramírez por permitirme ser parte de este proyecto.

A mis maestros, que se esforzaron en transmitirme sus conocimientos.

Al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdez, por su asesoría y apoyo en la realización de la experimentación.

A la Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez por sus consejos y su apoyo en la realización del proyecto, así como también al Dr. Jorge Ibarra por tomar parte de su tiempo en las correcciones de mi trabajo.

A mis compañeros en Crisa, Sergio Ramos, Jesús García, Gerardo Galan, que me ayudaron de alguna manera al desarrollo de la tesis.

Muchas Gracias.

DEDICATORIAS

A mis padres, José Angel Elizondo Cortazar y Alejandra Alanis Martínez, que con su amor y paciencia me han brindado su apoyo incondicional. A mi hermana, Erika Alejandra Elizondo Alanis, y mi sobrina, Ivana Gabriela Cantú Elizondo, por ser parte importante de mi vida y alegrarme en momentos difíciles.

A mi novia y amiga, Leslie Graciela Torres Flores que se mantuvo a mi lado durante todo este tiempo, que me apoya incondicionalmente y me alentó para continuar cuando parecía que me iba a rendir.

A mis familiares y amigos, y a todos los que han influido en mí para ser la persona que soy y que me han apoyado en continuar con mi preparación profesional.

Les dedico este trabajo, que es el producto de mi esfuerzo.

José Angel Elizondo Alanís

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	IV
DEDICATORIAS	V
CAPÍTULO 1	11
INTRODUCCIÓN	11
1.1 NATURALEZA VÍTREA	11
1.2 ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS	13
1.2.1 Vidrios de silicato	13
1.3 PROPIEDADES	15
1.3.1 Propiedades mecánicas	15
1.3.1.1 Elasticidad.....	16
1.3.2 Resistencia mecánica	17
1.3.2.1 Resistencia mecánica teórica y real.....	18
1.3.2.2 Fractura.....	20
1.4 PROCEDIMIENTOS PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA MECÁNICA DEL VIDRIO	21
1.4.1 Cambios en la composición	21
CAPÍTULO 2	24
ANTECEDENTES	24
2.1 FACTORES QUE AFECTAN LA RESISTENCIA MECÁNICA	24
2.1.1 Resistencia intrínseca	26
2.1.2 Daños superficiales.....	27
2.1.3 Crecimiento de grietas	27
2.2 REFORZAMIENTO POR DISMINUCIÓN DE DEFECTOS SUPERFICIALES	28
2.3 REFORZAMIENTO POR CAMBIOS EN LA COMPOSICIÓN	29
2.3.1 En vidrios sódico-cálcicos	29
2.3.2 En otros tipos de vidrio.....	32
CAPÍTULO 3	34
HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS	34
3.1 HIPÓTESIS	34
3.2 OBJETIVOS	34
3.2.1 Objetivo general.....	34
3.2.2 Objetivos específicos	34
3.3 METAS	35
CAPÍTULO 4	36
MATERIALES Y MÉTODOS	36
4.1 MATERIAS PRIMAS	36

4.2 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	37
4.3 OBTENCIÓN DE LAS MEZCLAS	38
4.3.1 Método de segregación.....	38
4.4 FUSIÓN DE LAS MEZCLAS Y OBTENCIÓN DE VIDRIOS	39
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS	40
4.6 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	42
4.7 CORTE DE PROBETAS	43
4.7.1 Equipo de corte.....	43
4.8 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	44
4.8.1 Equipo de medición	45
4.8.2 Preparación de las muestras.....	45
4.9 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	46
4.9.1 Equipo de medición	46
4.9.2 Preparación de las muestras.....	47
4.10 MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA	48
4.10.1 Equipo de medición	50
4.10.2 Preparación de las muestras.....	50
4.11 MEDIDA DE LA RESISTENCIA AL IMPACTO.....	50
4.11.1 Equipo de medición	51
4.11.2 Preparación de las muestras.....	51
4.12 DILATOMETRÍA.....	52
4.12.1 Equipo de medición	52
4.12.2 Preparación de la muestra	53
CAPÍTULO 5	54
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
5.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	54
5.2 MEZCLA DE MATERIAS PRIMAS.....	57
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS	58
5.4 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN	66
5.5 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	70
5.6 MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA	71
5.8 DILATOMETRÍA.....	82
CAPÍTULO 6	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
CONCLUSIONES	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
RECOMENDACIONES FUTURAS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
CAPÍTULO 8	106
REFERENCIAS.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Variación del volumen específico en un vidrio en función de la temperatura ⁴ .	12
Figura 1.2. Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato conteniendo Na ₂ O, CaO y Al ₂ O ₃ ¹	14
Figura 1.3. Diagrama tensión-deformación que muestra el comportamiento del vidrio.....	16
Figura 1.4. Diagrama de variación de las fuerzas de cohesión en función de la distancia interatómica ⁴	18
Figura 2.1. Ejemplificación de una microfisura elíptica donde se observa la formación de la tensión máxima en el punto de menor radio al aplicar una tensión perpendicular a su eje mayor.....	25
Figura 4.1 Equipo utilizado para la determinación de las temperaturas de transición vítrea.	41
Figura 4.2 Equipo utilizado para la obtención de los difractogramas.....	42
Figura 4.3 Equipo utilizado para cortar las muestras.....	43
Figura 4.4 Esquema para una prueba de resistencia a la flexión para (a) tres puntos y (b) cuatro puntos, con probetas cilíndricas y rectangulares.....	44
Figura 4.5. Montaje para el ensayo de flexión en cuatro puntos, con una probeta de vidrio de 25 x 10 x 4 mm.	45
Figura 4.6. Dimensiones de las probetas para la prueba de flexión en cuatro puntos.	46
Figura 4.7. Montaje del ensayo de compresión para una probeta cilíndrica de 2 cm de largo por 1 cm de diámetro.	47
Figura 4.8. Dimensiones de las probetas para las prueba de compresión.	47
Figura 4.9. Curva P-h típica de un ensayo de nanoindentación.	48
Figura 4.10. Equipo de medición a) Regla Guía; b) Bola de acero de masa conocida	51
Figura 4.11. Dimensiones de las muestras a someter a la caída de la bola.	51
Figura 4.12. Equipo de medición de coeficiente de expansión térmico lineal.	53
Figura 5.1. Análisis Térmico Diferencial para el Carbonato de sodio que se empieza a descomponer en dióxido de carbono y óxido de sodio a los 855°C.....	54
Figura 5.2. Ejemplo de Difracción de Rayos-X para la arena sílica en donde se determina la fase SiO ₂	56
Figura 5.3 Difractograma de la alúmina utilizada para este estudio.	57
Figura 5.4 Análisis térmico diferencial del vidrio V0	60
Figura 5.5 Análisis térmico diferencial del vidrio VL1	60
Figura 5.6 Análisis térmico diferencial del vidrio VL3	61
Figura 5.7 Análisis térmico diferencial del vidrio VL5	61
Figura 5.8 Análisis térmico diferencial del vidrio VM1	62
Figura 5.9 Análisis térmico diferencial del vidrio VM3	62
Figura 5.10 Análisis térmico diferencial del vidrio VM5	63
Figura 5.11 Análisis térmico diferencial del vidrio VB1	63
Figura 5.12 Análisis térmico diferencial del vidrio VB3	64
Figura 5.13 Análisis térmico diferencial del vidrio VB5	64
Figura 5.14 Patrones de difracción de todas las composiciones de vidrio estudiadas.....	66

Figura 5.15 Resistencia a la flexión y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O	67
Figura 5.16 Resistencia a la flexión y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO	67
Figura 5.17 Resistencia a la flexión y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3	68
Figura 5.18 Resistencia a la flexión para todas las composiciones estudiadas	69
Figura 5.19 Módulo de Young compuesto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O	72
Figura 5.20 Módulo de Young compuesto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO	72
Figura 5.21 Módulo de Young compuesto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3	73
Figura 5.22 Módulo de Young para todas las composiciones estudiadas	74
Figura 5.23 Dureza para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O	75
Figura 5.24 Dureza para los vidrios y su desviación estándar que sustituyen el CaO por MgO	75
Figura 5.25 Dureza para los vidrios y su desviación estándar que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3	76
Figura 5.26 Dureza para todas las composiciones estudiadas.....	77
Figura 5.27 Resistencia al impacto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O	79
Figura 5.28 Resistencia al impacto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO	79
Figura 5.29 Resistencia al impacto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3	80
Figura 5.30 Resistencia al impacto para todos los vidrios estudiados.....	81
Figura 5.31 Coeficiente de expansión térmico para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O	83
Figura 5.32 Coeficiente de expansión térmico para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO	84
Figura 5.33 Coeficiente de expansión térmico para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3	84
Figura 5.34 Coeficiente de expansión térmica para todos los vidrios estudiados	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Valores de intensidad de campo calculados por Dietzel (1942) para los diferentes cationes, de acuerdo a su número de coordinación ¹²	23
Tabla 2.1. Diferentes métodos estudiados para disminuir los defectos superficiales....	28
Tabla 2.2 Variación de las propiedades medidas para los vidrios de tipo a) SKBM b) SNCM y c) SLCM	30
Tabla 4.1. Análisis químico de las materias primas utilizadas	36
Tabla 4.2. Porcentaje molar de los componentes de las mezclas preparadas para los vidrios a estudiar.....	39
Tabla 5.1. Resultados del análisis térmico diferencial para las materias primas utilizadas	55
Tabla 5.2 Resultados de la difracción de rayos X para las materias primas utilizadas .	56
Tabla 5.3. Porcentaje de óxido de sodio disuelto para la mezcla de vidrio de referencia	58
Tabla 5.4 Composición analizada por FRX de los vidrios estudiados	59
Tabla 5.5 Temperaturas de transición vítrea por ATD.....	65
Tabla 5.6 Resultados promedio de resistencia a la flexión para los vidrios estudiados	70
Tabla 5.7 Resultados promedio para la resistencia a la compresión y sus desviaciones estándar para los vidrios estudiados.....	71
Tabla 5.8 Resultados promedio del módulo elástico compuesto para los vidrios estudiados	74
Tabla 5.9 Resultados promedio del módulo elástico compuesto para los vidrios estudiados	78
Tabla 5.10 Resultados promedio de la resistencia al impacto para los vidrios estudiados	81
Tabla 5.11 Resultados del coeficiente de expansión térmica lineal ($\Delta T=270^{\circ}\text{C}$)	86

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Naturaleza vítrea

Los vidrios a temperatura ambiente presentan una apariencia de cuerpos sólidos; sin embargo, no pueden ser considerados como tales, debido a que no cuentan con una estructura cristalina definida que caracteriza el estado sólido. Si únicamente se consideran sus principales propiedades técnicas, el vidrio común puede definirse como un producto inorgánico amorfo, constituido predominantemente por sílice, duro, frágil y transparente, de elevada resistencia química y deformable a alta temperatura¹.

Se considera al vidrio como una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido que, como consecuencia de un cambio reversible en su viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarla rígida a efectos prácticos².

Los vidrios presentan una serie de propiedades que los diferencian tanto de los líquidos como de los sólidos cristalinos³. Estas características no proporcionan información sobre su constitución estructural, aunque sirven para definirlos. Los análisis tanto de rayos X como de difracción de electrones muestran que los vidrios no cuentan con un arreglo periódico de largo alcance de los átomos que los conforman⁴. Presentan elasticidad como los sólidos y al mismo tiempo son isotrópicos, como los líquidos.

Los materiales vítreos, a diferencia de los sólidos cristalinos, no presentan un verdadero punto de fusión, que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida. Pasan de manera reversible de su forma fundida a un estado líquido sin la aparición de ninguna nueva fase cristalina.

En la Figura 1.1 se explica gráficamente este comportamiento. Durante el enfriamiento de una especie fundida tiene lugar una disminución continua del volumen (AB). Cuando se alcanza la temperatura de fusión T_L , sucede su cristalización, caracterizada por una brusca contracción (BC). A partir de ese momento la fase cristalina se halla en equilibrio estable y, al proseguir su enfriamiento, continúa contrayéndose, aunque en menor proporción que el fundido debido a que su coeficiente de dilatación es más pequeño¹.

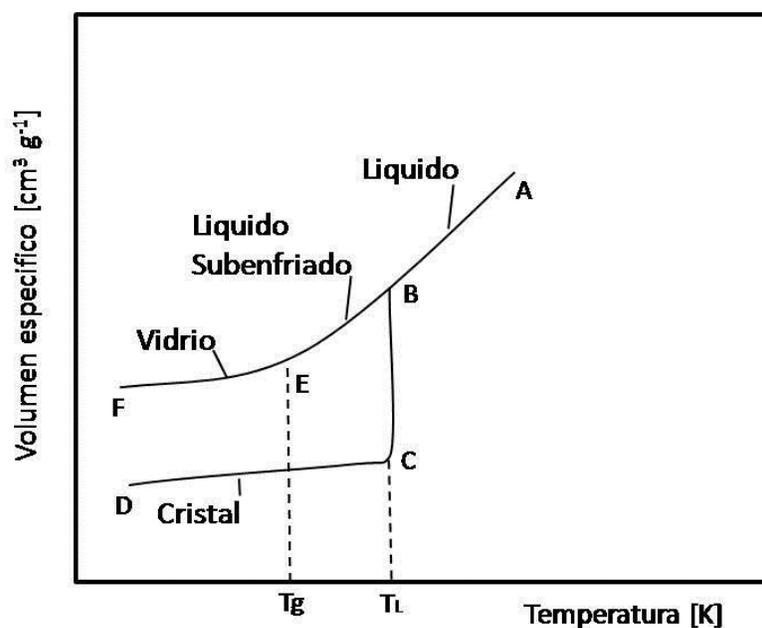


Figura 1.1. Variación del volumen específico en un vidrio en función de la temperatura⁴

En algunos casos, si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales, puede rebasarse la temperatura de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado. La transición del líquido fundido a líquido subenfriado transcurre sin que aparezca discontinuidad alguna en la curva de volumen específico contra temperatura. Como la estabilidad de un líquido subenfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente se halla en un estado metaestable, basta una pequeña perturbación para que se produzca su cristalización súbita.

Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continúa hasta que al llegar a una temperatura determinada aparece una deflexión (E) en la curva, que coincide con un notable aumento de la viscosidad. La zona de temperatura donde tiene lugar este cambio se conoce con el nombre de intervalo de transformación. Una vez rebasado este intervalo, el cuerpo se continúa contrayendo durante su enfriamiento de una manera constante y la pendiente del segmento EF que representa su contracción resulta prácticamente igual a la del cristal. El cuerpo resultante no posee, sin embargo, la estructura que le correspondería con arreglo a sus parámetros termodinámicos, sino que se encuentra congelado en unas condiciones estructurales propias de una temperatura superior, dentro del intervalo de transformación, en el que alcanzó su rigidez. A lo largo de la zona (EF) el cuerpo se encuentra en estado vítreo¹.

1.2 Estructura de los vidrios

La estructura de un vidrio inorgánico se encuentra formada principalmente por iones oxígeno dispuestos en coordinaciones predominantemente tetraédricas unidas entre sí por pequeños iones formadores (Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , etc.). Existen huecos en la red distorsionada que se forma, en los cuales se sitúan los iones modificadores alcalinos o alcalinotérreos¹.

1.2.1 Vidrios de silicato

Dentro de la amplia y variada familia de los vidrios de silicato, la de mayor interés técnico es el vidrio constituido sólo por SiO_2 . Presenta buenas características mecánicas, bajo coeficiente de expansión y elevada resistencia química; sin embargo, para su producción se requieren de temperaturas que por la tecnología actual de fabricación son económicamente inviables.

Para disminuir la temperatura de fabricación se agregan a los vidrios de sílice diferentes óxidos que por su función son catalogados como óxidos modificadores o estabilizantes de la red vítrea; es decir, óxidos que disminuyan el punto de fusión y ayuden a mantener la estructura del vidrio, respectivamente.

El vidrio comercial más común está constituido por SiO_2 , Na_2O y CaO en mayor proporción, por lo que se le denomina vidrio sodo-cálcico. En la Figura 1.2 se observa la estructura de este vidrio y como los óxidos modificadores ocasionan roturas parciales en la red¹.

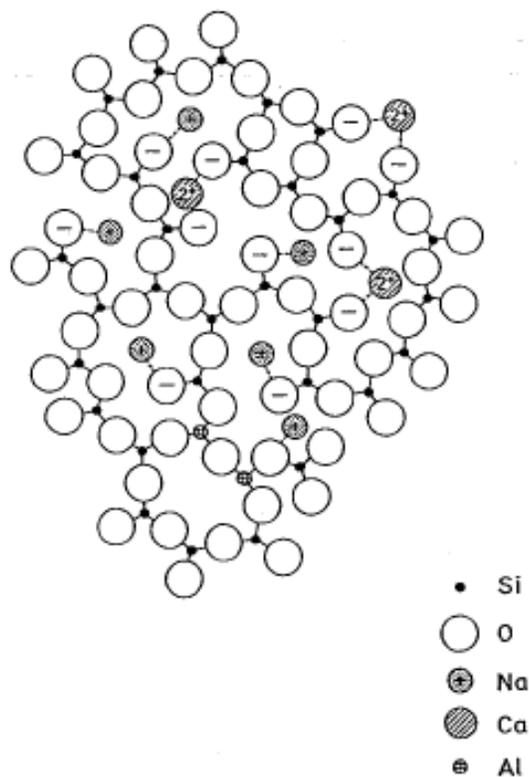


Figura 1.2. Representación esquemática de la estructura de un vidrio de silicato conteniendo Na_2O , CaO y Al_2O_3 ¹

1.3 Propiedades

Al igual que los demás materiales, las propiedades de los vidrios dependen en gran medida de sus características estructurales. Y la estructura, a su vez, está ligada a la composición química.⁵

Las propiedades de los vidrios abarcan un amplio rango de valores que dependen fundamentalmente de la composición química y de la historia térmica. Cabe señalar que sus propiedades son independientes de la dirección en que se consideren iguales en todos los puntos de la masa vítrea homogénea, por su característica de ser un material isotrópico.

1.3.1 Propiedades mecánicas

Se entiende por resistencia mecánica de un material a la resistencia de deformarse cuando está sometido a la acción de una fuerza exterior. Según como actúa la fuerza, esta resistencia se llama: resistencia a la tracción, compresión, flexión y/o cizallamiento⁶. Su valor teórico depende de los enlaces de sus elementos constituyentes^{1,5}.

Las propiedades mecánicas del vidrio presentan especial interés debido a su gran gama de aplicaciones; sin embargo, éstas aplicaciones se encuentran limitadas debido a los diferentes tipos de esfuerzos mecánicos a los que puede ser sometido durante su uso, como los son esfuerzos de tracción, compresión, torsión, impacto y penetración¹.

La dureza, y como consecuencia, la resistencia al rayado le otorgan cierta ventaja frente a otros materiales, pero su fragilidad y su baja resistencia a la fractura no le permiten competir con muchos de ellos.

1.3.1.1 Elasticidad

Un cuerpo que presenta un comportamiento elástico es aquel que al someterle a la acción de una fuerza sufre una deformación, y al retirar dicha fuerza, recupera totalmente su forma original. Este tipo de comportamiento se rige por la ley de Hooke, que afirma que, siempre y cuando la deformación no pase cierto límite, llamado punto de rotura, como se observa en la figura 1.3, existe una proporcionalidad entre la tensión σ y la deformación producida ε :

$$\sigma = E\varepsilon \quad [1.1]$$

Donde E es un factor característico de cada material conocido como “módulo de Young”. Cuanto más elástico es un material, mayor es su deformación y menor es su módulo de Young.

Por debajo de la temperatura de relajación los vidrios se comportan como cuerpos elásticos ideales, ocasionando que presenten una fractura frágil espontánea al sobrepasar su límite de elasticidad. La fragilidad del vidrio se debe precisamente a la velocidad con que se relajan las tensiones mecánicas aplicadas no permite que una deformación plástica pueda absorber la energía aplicada, como se observa en la Figura 1.3⁷.

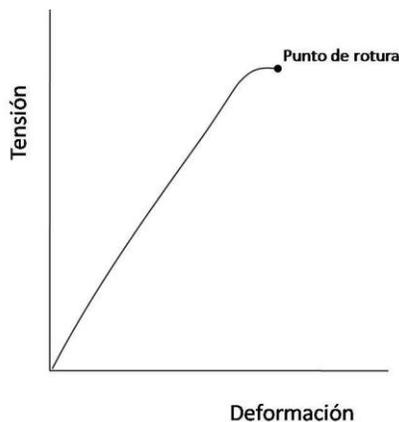


Figura 1.3. Diagrama tensión-deformación que muestra el comportamiento del vidrio.

Si la tensión aplicada actúa en sentido de tracción, su valor se puede expresar como el cociente de la fuerza aplicada (F) y la sección transversal (S) de la muestra. Del mismo modo, la deformación puede expresarse como el cociente entre el alargamiento (Δl) y la dimensión inicial (l_0).

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad [1.2] \quad \text{y} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [1.3]$$

Por lo que el módulo de Young (E) se puede expresar de la siguiente manera:

$$E = \frac{Fl_0}{S\Delta l} \quad [1.4]$$

De esta manera se puede apreciar que cuanto mayor es la elongación producida por una tensión determinada, menor es el módulo de Young. Como la elongación depende de la deformación de los enlaces, son los materiales más rígidos, con los enlaces más fuertes, los que presentan mayor módulo de Young.

Para la sílice vítrea, el valor del módulo de Young es de 71 GPa, el cual disminuye al incorporarle álcalis al vidrio, ya que disminuyen los enlaces Si-O-Si. Sin embargo, la adición de óxidos alcalinotérreos y otros óxidos puede aumentar el valor del módulo elástico, incluso superar al de la sílice vítrea. Los iones que entran al vidrio determinan la unión de oxígenos no puente, que resultará más rígida cuanto mayor sea la intensidad de campo del catión y cuanto más se rellenen los huecos intersticiales de la red vítrea, dificultando así la deformación.

1.3.2 Resistencia mecánica

La resistencia mecánica de los vidrios en general, se halla muy por debajo de la que deberían tener en función a su estructura, ya que no suele alcanzar ni siquiera el 0.5% del valor teóricamente calculado (22000 MPa)^{1,5}.

1.3.2.1 Resistencia mecánica teórica y real

El modelo para establecer la resistencia teórica del vidrio (σ) se basa en el diagrama de variación de las fuerzas de unión entre dos átomos en función de su distancia⁸. Aplicando este modelo al enlace Si-O y considerando que esta variación se ajusta a una función sinusoidal se obtiene que:

$$\sigma = \sigma_t \text{sen} \frac{2\pi x}{\lambda} \quad [1.5]$$

En donde σ_t es el esfuerzo máximo para separar un átomo de oxígeno de uno de silicio y $\frac{\lambda}{2}$ el intervalo de variación de las fuerzas interatómicas. Véase la Figura 1.4.

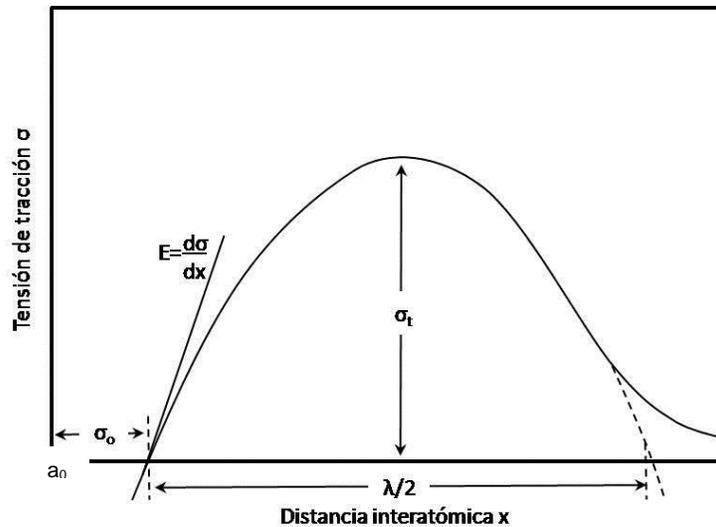


Figura 1.4. Diagrama de variación de las fuerzas de cohesión en función de la distancia interatómica⁴.

La variación de la tensión en función de la distancia viene dada por:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{2\pi\sigma_t}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad [1.6]$$

Para pequeños valores de x , próximos a la distancia de equilibrio (a_0), $\cos(2\pi x/\lambda)$ toma un valor próximo a la unidad y puede escribirse:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{2\pi}{\lambda} \sigma_t \quad [1.7]$$

:

$$E = \frac{\sigma}{x/a_0} \quad [1.8]$$

Derivando [1.8] con respecto a x se obtiene:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{E}{a_0} \quad [1.9]$$

Sustituyendo [1.9] en [1.7] y despejando para σ_t se obtiene:

$$\sigma_t = \frac{E\lambda}{2\pi a_0} \quad [1.10]$$

En todos los vidrios de silicato se espera que λ/a_0 sea constante, con lo que la resistencia máxima teórica es proporcional al módulo de Young. Si admitimos que la distancia de equilibrio sea igual a $\lambda/2$, y para un valor de E igual a 7.2×10^{10} N/m², se obtiene un valor de la resistencia teórica de unos 2.2×10^{10} N/m².

Los valores medidos de resistencia para vidrios sódico-cálcicos suelen encontrarse alrededor de los 50-100 MPa.

La principal causa de la diferencia entre los valores teóricos y reales es debido a la presencia de los defectos superficiales⁹, los cuales actúan como concentradores de esfuerzos, permitiendo que los valores de la resistencia teórica se alcancen en esos puntos concentradores de tensiones ocasionando la ruptura del material¹⁰.

1.3.2.2 Fractura

Al propagarse una grieta se libera la energía almacenada en el material cuando es deformado elásticamente. Se forman nuevas superficies en las caras de la grieta cuando ésta se extiende, lo cual origina un incremento de la energía superficial del sistema.

Griffith⁹ demostró que la tensión crítica que se requiere para propagar una grieta en un material viene dado por:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad [1.11]$$

En donde (E) es el módulo de elasticidad, (γ) la energía superficial y (a) la mitad de la longitud de la microgrieta.

Cuando la tensión alcanza un valor crítico (σ_c), en donde se produce una fractura instantánea, si se sobrepasa, se obtiene el valor crítico de tensión (K_{IC}) o tenacidad a la fractura en deformaciones planas⁷.

$$K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{\pi a} \quad [1.12]$$

En donde (Y) es un parámetro sin dimensiones que depende de la geometría de la pieza y la grieta.

La tenacidad a la fractura es una medida de la resistencia del material a la fractura frágil cuando una grieta está presente. Cuanto mayor es esta (K_{IC}) menos frágil es el material.

1.4 Procedimientos para aumentar la resistencia mecánica del vidrio

Esta enorme diferencia entre la resistencia real y la teóricamente calculada abre la vía de la búsqueda de posibles tratamientos de reforzamiento mecánico. Además, debido a los usos que se le exigen al vidrio, cada vez con mayores niveles de seguridad, ha generado numerosos trabajos para tratar de mejorar en la medida de lo posible los valores prácticos.

En la actualidad, uno de los principales métodos de reforzamiento mecánico del vidrio son los que generan tensiones de compresión en las capas superficiales. Estas capas superficiales que neutralizan las tensiones actúan como una coraza protectora, incrementando así la resistencia mecánica del vidrio.

Por otro lado, en los últimos años se ha demostrado la variación de las propiedades mecánicas debido a cambios en su composición. Sin embargo, estos efectos en el vidrio no han sido extensivamente estudiados debido a la dificultad asociada con la medición de las propiedades mecánicas para materiales frágiles¹¹.

1.4.1 Cambios en la composición

Al estudiar las propiedades de los vidrios desde el punto de vista químico hay que considerar, antes que nada, la naturaleza química y la proporción de cada uno de sus constituyentes, así como el tipo y la intensidad del enlace que se establece entre ellos. Es necesario interpretar su comportamiento en función de los cambios de composición introducidos; para esto, puede tomarse como criterio general que la cohesión de la red vítrea aumenta⁴ en los siguientes casos:

- Al aumentar el índice de coordinación de los iones formadores
- Al crecer la intensidad de campo de los iones formadores
- Al disminuir la proporción molar de iones modificadores
- Al aumentar la intensidad de campo de los iones modificadores

Se puede evaluar la variación de las propiedades en función de la composición, es decir, de la concentración molar de los componentes, mediante expresiones lineales en las que intervienen factores de proporcionalidad obtenidos experimentalmente para cada óxido y para cada propiedad. Sin embargo, es importante tomar a consideración el límite de uso para estas ecuaciones ya que se encuentran restringidas o pierden su validez cuando los cambios involucran modificaciones estructurales en el vidrio o dan lugar a interacciones entre sus componentes (por ejemplo: cambios de concentración de anhídrido bórico en el intervalo de la anomalía bórica o alteraciones en los vidrios de más de un álcali provocando el efecto de álcali mixto)⁴.

Por lo tanto es de sumo interés entender cómo la composición afecta las propiedades mecánicas de los vidrios y si existe alguna modificación composicional que resulte en vidrios más resistentes.

En este trabajo se plantea la posibilidad de sustituir, en diferentes cantidades, algunos de los óxidos usados para producir un vidrio sódico-cálcico, como los son el Na_2O , el CaO y el Al_2O_3 , con óxidos que presenten la misma cantidad de oxígenos, a fin de mantener la cantidad total de oxígenos no puente, pero con una mayor intensidad de campo, con el objetivo de aumentar la cohesión de la red vítrea y la fuerza de sus enlaces constituyentes.

En la Tabla 1.1 se observan los valores comparativos para la intensidad de campo de algunos óxidos de acuerdo a su número de coordinación.

Tabla 1.1. Valores de intensidad de campo calculados por Dietzel (1942) para los diferentes cationes, de acuerdo a su número de coordinación¹².

Elemento	Índice de coordinación	Intensidad de campo
Na	6	0.19
Li	6	0.23
Ca	8	0.33
Mg	6	0.45
Al	4	0.97
Al	6	0.84
B	3	1.65
B	4	1.45

Por lo tanto, en este trabajo se plantea modificar las propiedades mecánicas de un vidrio sódo-cálcico sustituyendo parcialmente sus óxidos como el Na_2O , el CaO y el Al_2O_3 por óxidos con el mismo número de oxígenos y valores más altos de intensidad de campo, como el Li_2O , el MgO y el B_2O_3 de manera individual, utilizando materias primas industriales en lugar de óxidos puros, de tal manera que la relación de cationes-oxígenos en el vidrio no se altere, es decir, que el número de oxígenos totales en el vidrio no cambie. Esto con el propósito de evaluar directamente el efecto de las propiedades mecánicas con cada uno de los óxidos propuestos.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 Factores que afectan la resistencia mecánica

Como ya se mencionó anteriormente, el valor de la resistencia mecánica teórica sólo se encuentra en función de la fuerza de sus enlaces, con una gran diferencia de lo que se observa en la práctica, donde los valores difieren en dos órdenes de magnitud.

El primer estudio que busca una explicación para ésta diferencia de valores lo llevo a cabo C. E. Inglis¹³. En donde considera y aplica un estudio matemático de la influencia de las microfisuras en la resistencia mecánica del vidrio. Si se considera una microesfera semielíptica de ejes (a) y (b), sobre la que actúa una tensión de rotura (σ) perpendicular a su eje principal (2a), como se muestra en la Figura 2.1, se puede deducir la tensión máxima (σ_t) que puede soportar un vidrio en el punto de mínima curvatura de la elipse:

$$\sigma_t = \sigma \left(1 + \frac{2a}{b}\right) \quad [2.1]$$

Considerando al radio mínimo de curvatura (r_g) en función de los ejes de la elipse como:

$$r_g = \frac{b^2}{a} \quad [2.2]$$

y sustituyendo [2.2] en [2.1] obtenemos:

$$\sigma_t = \sigma \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{r_g}}\right) \quad [2.3]$$

Suponiendo que para microfisuras alargadas (r_g) es mucho menor que (a) y (a) es mucho mayor a (b) se puede simplificar la ecuación [2.3] en:

$$\sigma_t = 2\sigma \sqrt{\frac{a}{r_g}} \quad [2.4]$$

Donde la microfisura ejerce un efecto multiplicador sobre la tensión en la punta del defecto de la que depende la geometría de la grieta, lo que ocasiona que el vidrio se rompa ante esfuerzos relativamente pequeños.

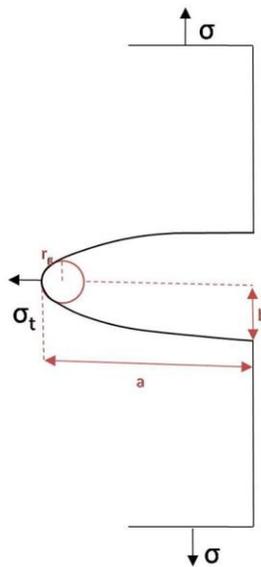


Figura 2.1. Ejemplificación de una microfisura elíptica donde se observa la formación de la tensión máxima en el punto de menor radio al aplicar una tensión perpendicular a su eje mayor.

Pocos años después, A. A. Griffith⁹ encontró que en todos los materiales frágiles, como el vidrio, existen fisuras y pequeños defectos con una gran variedad de tamaños y geometrías. Al ejercer un esfuerzo de tracción sobre el material ocurrirá una rotura cuando la resistencia de cohesión teórica se alcance en la punta de uno

de sus defectos. Lo que ocasiona que a partir de ese punto se propagan las grietas rápidamente. Por lo tanto, si el material no presenta defectos de ningún tipo, entonces la resistencia de cohesión del material y la resistencia a la fractura tendrán el mismo valor.

Muchos trabajos se han realizado para encontrar los factores principales que son los responsables de la fragilidad del vidrio. Muy recientemente Charles R. Kurkijan y col.¹⁴⁻¹⁶ realizaron una serie de investigaciones sobre dichos factores en la que resumieron la información existente sobre la resistencia mecánica de los vidrios. En sus trabajos explican claramente que los cambios en la composición química son un factor importante en las propiedades mecánicas, pero no es el único factor. Un vidrio que contiene defectos (por ejemplo: burbujas, heterogeneidad, incrustaciones, etc.) es la suma de tres diferentes factores físicos: su resistencia intrínseca, daños superficiales y crecimiento de grietas¹⁴⁻¹⁶.

A continuación se explican cada uno de estos factores de acuerdo a lo que Kurkijan y col. encontraron de sus investigaciones.

2.1.1 Resistencia intrínseca

El término resistencia intrínseca se refiere a la resistencia a la tensión de una red vítrea homogénea ideal, es decir, libre de defectos. En realidad, en la resistencia intrínseca se debería de incluir también características como defectos puntuales y microheterogeneidades, sin embargo, realizar un modelo que incluya dichas características es tan complejo que los modelos existentes actuales son incapaces de manejar. Por lo tanto, se acepta una definición más simple.

Un modelo significativo de la resistencia intrínseca (S) debe estar en función de la temperatura (T), composición (X), la temperatura de transición (T_g), y la tasa de deformación ($\dot{\epsilon}$):

$$S = S(T, r, X, T_g) \quad [2.5]$$

En un principio es posible eliminar el efecto del historial térmico, es decir, la dependencia con (T_g) , sabiendo que (S) disminuye de alguna manera al incrementar (T_g) . De igual manera, el efecto de la tasa de deformación debe ser pequeño ya que la cinética del rompimiento de los enlaces es mucho más rápida que los experimentos de deformación. Si se considera la resistencia intrínseca a una temperatura fija, se puede obtener un modelo que dependa únicamente de la composición, por lo que la resistencia intrínseca queda expresada como sigue:

$$S = S(X) \quad [2.6]$$

2.1.2 Daños superficiales

El daño en la superficie del vidrio puede ser causado por contacto, abrasión o impacto de las superficies con otras partículas ajenas u otras superficies ocasionando tensiones residuales dentro y cerca de la superficie del vidrio. Cuando dichas tensiones tengan la suficiente intensidad, se pueden llegar a originar grietas¹⁴⁻¹⁶.

Las causas que forman las grietas y la manera en como crecen dichas grietas son debido a fenómenos diferentes como se explica a continuación.

2.1.3 Crecimiento de grietas

El crecimiento de las grietas cuando el vidrio se encuentra bajo una tensión constante o intermitente se le conoce como fatiga. Se acepta que las grietas de los vidrios crecen como una función del tiempo en presencia de una atmósfera que contenga agua y bajo un esfuerzo de tensión¹⁷.

Celarie y col.¹⁸ encontraron, mediante microscopía de fuerza atómica, que el crecimiento de las grietas ocurre por nucleación, crecimiento, y coalescencia de cavidades cercanas.

Al conocer los factores que debilitan al vidrio surgen diferentes investigaciones cuyo propósito es disminuir defectos superficiales, así como también conocer la medida en que se puede aumentar la fuerza de sus enlaces al cambiar la composición química¹⁴⁻¹⁶.

2.2 Reforzamiento por disminución de defectos superficiales

Existen muchas investigaciones enfocadas a tratar de eliminar los defectos que podrían llegar a existir en la superficie de los vidrios y en su mayoría se han enfocado en la disminución de concentraciones de esfuerzos de tensión en la superficie. En la Tabla 2.1 se pueden observar algunas investigaciones con éste propósito.

Tabla 2.1. Diferentes métodos estudiados para disminuir los defectos superficiales

Año	Autores	Método
1960 ¹⁹	R.E. Mould	Almacenamiento en agua
1964 ²⁰	M.E. Nordberg, E.L. Mochel	Intercambio iónico con sales fundidas
1964 ²¹	R.C. Fletcher, J.J. Tillman	Tratamiento con ácido
1968 ²²	J.M. Barson	Recocido y templado térmico
1987 ²³	M.R. Sozanskii, A.K. Varshneya	Acristalamiento por rociado de flama
1989 ²⁴	I.N. Yashchishin, T.B. Zheplinski	Rociado de flama en gas reactante
1990 ²⁵	B.D. Fabes, D.R. Uhlmann	Recubrimientos inorgánicos
1998 ²⁶	R.J. Hand, F.H. Wang	Recubrimientos orgánicos
2004 ²⁷	P. Zucelli	Pulido al fuego
2006 ²⁸	J.D.K. Rivard, C.A. Blue	Calentamiento mediante un arco de plasma

2.3 Reforzamiento por cambios en la composición

La variación de la composición en la producción de vidrios comerciales sodo-cálcicos es muy reducida por lo que cualquier variación en las propiedades mecánicas por su composición normalmente es considerado de poco interés; como resultado, el número de trabajos que relaciona las propiedades mecánicas con modificaciones en la composición vidrios sodo-cálcicos es muy reducido.

2.3.1 En vidrios sódico-cálcicos

A pesar de lo anterior, recientemente se han realizado investigaciones que relacionan el efecto de los componentes químicos del vidrio sodo-cálcico con sus propiedades estructurales.

En 1997 los autores Hand y Seddon²⁹ propusieron un modelo que relaciona la generación de defectos superficiales con la composición en vidrios de silicatos. Este modelo está basado en la difusión de los álcalis y por lo tanto en la difusión del agua. Si los defectos generados en la superficie son causados realmente por esta difusión de los álcalis, también debe existir una relación con la resistencia mecánica del vidrio.

Un año después Seghal e Ito³⁰ reportaron la producción de un vidrio de composición base $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ resistente al rayado al que reemplazaron al mismo tiempo el óxido de sodio por óxido de potasio, algo de óxido de calcio por óxido de magnesio y un poco de sílice por alúmina. Si se entiende la resistencia al rayado como la dificultad de formar defectos superficiales por medios mecánicos entonces estos resultados también sugieren que existe un efecto en la resistencia mecánica del vidrio sodo-cálcico al modificar sus componentes.

Sin embargo, de la investigación de Seghal e Ito³⁰ no es posible asegurar el efecto de cada componente ya que la sustitución de sus óxidos fue simultánea.

En el 2000 Kingston y Hand¹¹ ampliaron el trabajo de Seghal e Ito estudiando vidrios de composición $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$. Modificaron las proporciones de los óxidos para cada tipo de vidrio y midieron la resistencia a la flexión y la tenacidad a la fractura obteniendo mayor variación de resultados para los vidrios sin óxido de calcio.

Al contrario de lo que estructuralmente se esperaba, los vidrios con óxido de calcio presentaron menores valores tanto de resistencia como de tenacidad a la fractura, lo cual concuerda con algunos estudios citados por Zarzycki³¹ en los cuales la variación de la tenacidad a la fractura no varía con la expectativas estructurales.

En el 2003 Bisrat y Hand³² calcularon a partir del ensayo de dureza Vickers, la tenacidad a la fractura y la fragilidad para tres tipos diferentes de vidrios de silicato, $\text{K}_2\text{O-BaO-MgO-SiO}_2$ (SKBM), $\text{Li}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$ (SLCM) y $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$ (SNCM), en cuyos resultados se observan variaciones significativas con la composición.

Tabla 2.2 Variación de las propiedades medidas para los vidrios de tipo a) SKBM b) SNCM y c) SLCM

a)

Ba [mol]	Dureza [Gpa]	Tenacidad a la fractura [MPa m ^{1/2}]	Fragilidad [$\mu\text{m}^{-1/2}$]
0.25	5.20	1.05	5.75
0.40	6.10	1.39	5.70
0.50	5.50	1.18	5.50
0.60	5.10	1.20	5.00
1.00	4.00	0.95	6.50

b)

Ca [mol]	Dureza [Gpa]	Tenacidad a la fractura [MPa m ^{1/2}]	Fragilidad [$\mu\text{m}^{-1/2}$]
0.00	5.60	0.95	7.80
0.40	6.00	1.00	8.00
0.50	5.65	1.05	6.60
0.60	5.80	1.10	9.00
1.00	5.75	1.20	7.60

c)

Ca [mol]	Dureza [Gpa]	Tenacidad a la fractura [MPa m ^{1/2}]	Fragilidad [$\mu\text{m}^{-1/2}$]
0.00	7.00	0.97	8.00
0.40	7.00	0.97	8.10
0.50	6.80	1.00	6.80
0.60	7.20	0.90	9.20
1.00	6.90	0.95	7.80

Al observar los resultados de los incisos a), b) y c) de la Tabla 2.2 se aprecia como la relación que existe entre las propiedades mecánicas y la composición del vidrio es muy compleja. Sin embargo, la diferencia de los resultados se ve más marcada conforme disminuye el tamaño de los iones, por lo que existe una relación con el tamaño de los cationes con las propiedades medidas.

Russell J. Hand junto con Tadjiev en el 2010³³ continuaron con este estudio para comprender cómo la composición afecta las propiedades mecánicas de los vidrios de silicatos. Al estudiar 38 composiciones distintas de vidrios a base de sílice observaron que la tenacidad a la fractura, la dureza, la fragilidad y el módulo de deformación plana varían de acuerdo al tamaño de los iones alcalinos y alcalinotérreos sustituidos.

Algunas de las conclusiones de sus estudios son que el módulo elástico disminuye al incrementar el contenido de óxido de potasio. Así como también, la dureza, el

módulo elástico y la fragilidad disminuyen al incrementar el contenido de óxido de magnesio, mientras que su resistencia mecánica aumenta.

2.3.2 En otros tipos de vidrio

Pero no sólo se ha investigado la relación de las propiedades mecánicas para vidrios de silicato con sus componentes alcalinos y alcalinotérreos, sino también con otros tipos de óxidos e incluso en otros tipos de vidrio, como borosilicatos o fosfatos.

En 1998 Oliveira y col.³⁴ estudiaron el efecto del óxido de zirconio para vidrios de composición $x\text{ZrO}_2-(30-x)\text{Li}_2\text{O}-70\text{SiO}_2$ con $x = 0 - 13\%$ mol y en el 2006 Karell y col.³⁵ para vidrios de composición $15\text{M}_2\text{O}-10\text{CaO}-x\text{ZrO}_2-(75-x)\text{SiO}_2$ con $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ y $x = 1, 3, 5$ y 7 . La diferencia de ambos trabajos radica en la sustitución que realiza el ZrO_2 , ya que Oliveira y col.³⁴ lo sustituye por el Li_2O , encontrando un aumento en la dureza al incrementar la cantidad de ZrO_2 y al disminuir la relación $\text{Li}_2\text{O}/\text{Si}_2\text{O}$ mientras que Karell y col.³⁵ sustituyeron el SiO_2 por ZrO_2 , enfocando su investigación en la durabilidad química. A pesar de esa diferencia ambos reportaron un reforzamiento de la estructura vítrea ya que para ambos casos se incrementó la temperatura de transición y disminuyó el coeficiente de expansión térmico.

En el 2002 Brow y col.³⁶ estudiaron el efecto de los iones modificadores en la resistencia intrínseca de vidrios de aluminofosfato y encontraron que el incremento de la intensidad de campo de dichos iones aumenta la resistencia intrínseca ya que forman uniones más fuertes entre los iones de fosfato.

De igual manera que Brow, Pukh y col.³⁷ demostraron para vidrios de composición $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ con $\text{R} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ que al incrementar la intensidad de campo resulta en un aumento de la resistencia estructural, la dureza y el módulo de Young debido a una mejora en la interacción iónica entre cadenas estructurales.

También para vidrios de fosfatos Baikova y col.³⁸ en el 2007 analizaron para cuatro composiciones de vidrios de fosfato la dependencia de la resistencia estructural y el módulo de elasticidad con la composición química de los vidrios a base de óxido de fósforo. Demostraron que el módulo de Young depende linealmente con la energía de enlace pero no lograron determinar el comportamiento con la resistencia estructural, que mostró un comportamiento más complejo, ya que depende de otros factores como la formación de nuevos grupos estructurales o un cambio en la estructura aniónica de la red vítrea.

En el 2012 Kaur y Singh³⁹ estudiaron el efecto de la modificación en la intensidad de campo en las propiedades ópticas, estructurales y mecánicas para vidrios lantano borosilicatos al reemplazar los cationes alcalinotérreos. En su trabajo concluyen que a pesar de que los óxidos reemplazados tienen la misma cantidad de oxígenos, el número de oxígenos no puente que se crean en la estructura del vidrio no es el mismo; al ser menor la intensidad de campo del óxido reemplazado, el número de oxígenos no puente es mayor.

De las investigaciones anteriores se puede concluir que si existe una relación directa entre la composición química de cualquier tipo de vidrio con sus propiedades mecánicas, ya que se han llegado a obtener mejores propiedades mecánicas al hacer cambios en la composición química del vidrio obteniendo un mayor efecto en aquellos óxidos que presentan una mayor intensidad de campo.

Capítulo 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS

3.1 Hipótesis

La sustitución de los óxidos Na_2O , CaO y Al_2O_3 por óxidos de mayor intensidad de campo como el Li_2O , MgO y B_2O_3 respectivamente en un vidrio sodo-cálcico, manteniendo la cantidad de oxígenos no puente, aumentará la cohesión de la red vítrea mejorando sus propiedades mecánicas.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Sustituir parcialmente algunos componentes en un vidrio sodo-cálcico por compuestos con el mismo número de oxígenos para mejorar sus propiedades mecánicas.

3.2.2 Objetivos específicos

1. Sustitución parcial de un óxido por otro de mayor intensidad de campo:
 - Na_2O por Li_2O
 - CaO por MgO
 - Al_2O_3 por B_2O_3
2. Proponer diferentes sustituciones y comprobar que se pueden obtener vidrios a partir de ellos.

3. Estudiar el comportamiento de las propiedades mecánicas (módulo de ruptura, módulo de Young, dureza, resistencia a la compresión, resistencia al impacto).
4. Determinar los coeficientes de expansión térmica para las diferentes composiciones propuestas.
5. Determinar cuál de las sustituciones tiene mayor efecto sobre las propiedades estructurales medidas.

3.3 Metas

Definir la relación que existe entre los óxidos estudiados con las propiedades mecánicas en los vidrios.

Generar conocimiento sobre el efecto de las propiedades mecánicas en el vidrio sodo-cálcico al modificar parcialmente su composición.

Determinar la aplicación más adecuada para los vidrios obtenidos con base a sus resultados.

Capítulo 4

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se especifican las materias primas utilizadas, desde las necesarias para formular los vidrios hasta los consumibles, y se explican los procedimientos que se llevaron a cabo para realizar los experimentos. También, se detallan las técnicas de análisis y los equipos utilizados para la caracterización y determinación de los vidrios estudiados.

4.1 Materias primas

Las materias primas utilizadas para este trabajo fueron proporcionadas por una industria vidriera con sus respectivos análisis químicos, los cuales se pueden observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Análisis químico de las materias primas utilizadas

Materias primas	Porcentaje en peso de óxidos					
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO

Tabla 4.1. Continuación

Materias primas	Porcentaje en peso de óxidos					
	B ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃	SO ₃

4.2 Caracterización de materias primas

Los procesos de descomposición de las materias primas al aumentar la temperatura fueron determinados por análisis térmico diferencial con análisis termogravimétrico acoplado (ATD-TG), en un equipo TA Instruments SDT 2960. Las condiciones de análisis fueron; una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 25 °C a 1200 °C en crisoles de platino, con atmósfera de aire estático y alúmina como referencia.

La caracterización mineralógica se realizó mediante difracción de rayos X en polvo (DRX) con un equipo SIEMENS D5000. El voltaje de trabajo y la corriente del tubo fueron 35 kV y 25 mA, respectivamente. Los patrones de difracción obtenidos se compararon con los estándares del Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) de la base de datos del equipo.

4.3 Obtención de las mezclas

Las materias primas fueron pesadas en una báscula ScoutPro con una capacidad de 2 kg y mezcladas mediante un tambor rotatorio durante una hora, tiempo que se determinó mediante el método de segregación.

4.3.1 Método de segregación

Éste procedimiento es utilizado para determinar la homogeneidad de la mezcla, analizando el porcentaje de Na_2O en diferentes puntos de la mezcla, que en este caso es una bolsa de 1 kg de mezcla preparada, por vía húmeda.

Procedimiento:

El vidrio V0 es el vidrio de referencia a partir del cual se harán las comparaciones y se observará el comportamiento al sustituir los iones. Con un porcentaje molar total de los óxidos a modificar de 13.76% para el Na_2O , 10.66% para el CaO y 0.74% para el Al_2O_3 .

Los vidrios VL corresponden a aquellos a los cuales se sustituyó Li_2O por Na_2O en una 10% mol (VL1), un 30% mol (VL3) y un 50% mol (VL5), conservando el 13.76 % total de los óxidos del tipo X_2O .

Los vidrio VM denotan la sustitución del MgO por CaO en un 10% (VM1), 30% (VM3) y 50% (VM5), en porcentaje molar, manteniendo el total original de 10.66% de los óxidos del tipo XO .

Finalmente los vidrios VB se refieren a la sustitución de Al_2O_3 por B_2O_3 , de igual manera que los vidrios anteriores, en un 10, 30 y 50% mol, para los vidrios VB1, VB3 y VB5 respectivamente, cuidando que la suma total de los óxidos del tipo X_2O_3 sea del 0.74% inicial.

4.5 Caracterización de los vidrios

El análisis químico proporciona información sobre la composición elemental de una muestra de material.

Se determinó la composición de los vidrios mediante fluorescencia de rayos X, sin embargo, para obtener el porcentaje de óxido de litio en las muestras, fue necesario realizar espectroscopia atómica de emisión de plasma (ICP).

Las muestras fueron analizadas por método semicuantitativo de espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) con dispersión de longitud de onda, para lo cual se utilizó un equipo marca BRUKER modelo S4 PIONNER, el cual está provisto de

una fuente de excitación de 4kW, la interpretación de resultados se realizó utilizando el software SPECTRA plus.

Se realizó un barrido al vacío de 71 elementos (Na-U), bajo las siguientes condiciones:

- Tubo de rayos X con ánodo de Rh
- Voltaje de excitación de 25 a 60 kV
- Colimador de 0.46dg
- Máscara de colimador de 34mm
- Cristales LIF200 (fluoruro de litio) y PET (pentaeirito)

Para la determinación de las temperaturas de transición vítrea (T_g) para los diferentes vidrios obtenidos, se realizaron pruebas de ATD en un equipo TA Instruments STD Q600 como el que se muestra en la figura 4.1. Las condiciones de análisis fueron; una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 25 °C a 1200 °C en crisoles de platino, con atmósfera de aire estático.



Figura 4.1 Equipo utilizado para la determinación de las temperaturas de transición vítrea.

Con el fin de asegurar que los vidrios tuvieran su estructura característica, es decir, que presentaran un orden de corto alcance, se realizaron mediciones de difracción de rayos X en polvo (DRX) con un equipo Siemens D5000 como el que se muestra en la figura 4.2. El voltaje de trabajo y la corriente del tubo fueron 35 kV y 25 mA, respectivamente.

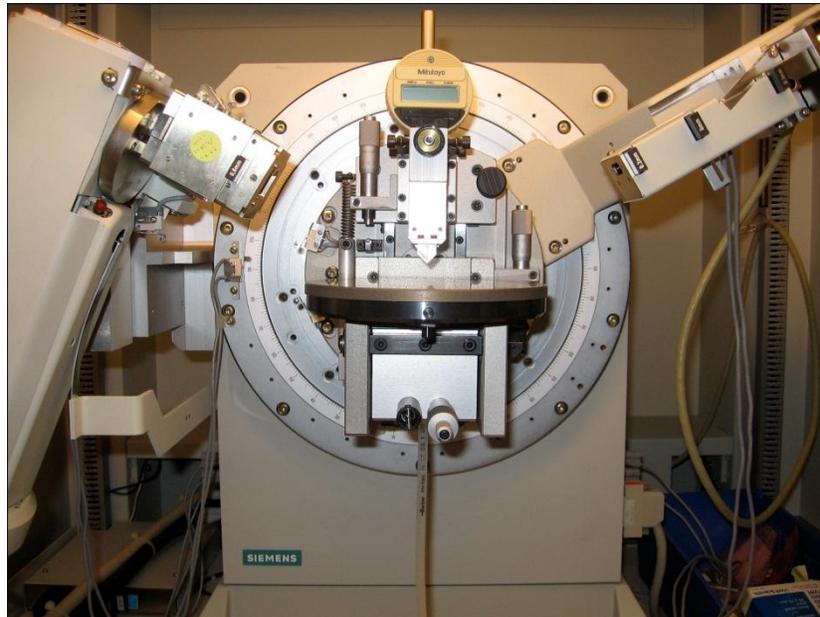


Figura 4.2 Equipo utilizado para la obtención de los difractogramas

4.6 Tratamiento térmico

Con el fin de eliminar efectivamente las tensiones residuales en los vidrios vaciados, se sometieron a un tratamiento de recocido a sus respectivas temperaturas de transición vítrea, determinadas por el ATD, durante 1 hora. Se llevó a cabo en un horno eléctrico Vulcan 3-550 con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta T_g y se dejaron enfriar dentro del horno una vez terminado el proceso de recocido.

4.7 Corte de probetas

Para poder realizar determinadas medidas como la microdureza, la determinación del módulo de ruptura, la resistencia a la compresión, el módulo de Young y el coeficiente de expansión térmico es necesario disponer de las probetas de la forma y las dimensiones adecuadas. Para la mecanización deseada se emplearon dos sierras de disco con punta de diamante; una de alta velocidad para las formas preliminares y otra de baja velocidad para los cortes de precisión.

4.7.1 Equipo de corte

El equipo utilizado para cortar las muestras es una sierra de disco con punta de diamante Struers Minitom de precisión y baja velocidad como el que se muestra en la figura 4.3. Dispone de una velocidad de giro continuamente variable, un motor diseñado para mantener la velocidad seleccionada en cualquier carga y un micrómetro que permite regular la distancia del corte para un máximo de muestra de 30 mm.

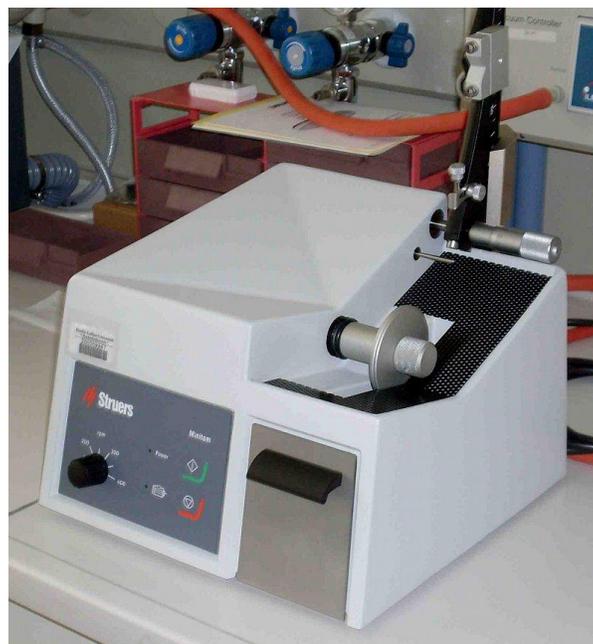


Figura 4.3 Equipo utilizado para cortar las muestras

4.8 Resistencia a la flexión

Éste método se utiliza para conocer el comportamiento de tensión-deformación de los materiales frágiles, en este caso el del vidrio^{1,7} en el cual una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando la técnica de 3 o 4 puntos de aplicación de la carga. (Figura 4.4)

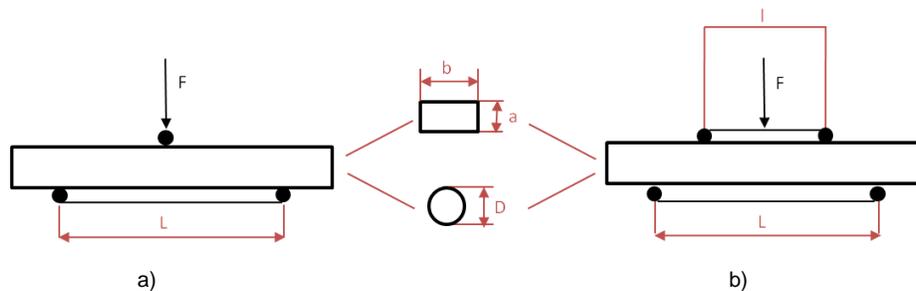


Figura 4.4 Esquema para una prueba de resistencia a la flexión para (a) tres puntos y (b) cuatro puntos, con probetas cilíndricas y rectangulares.

En el punto de aplicación de la carga, la superficie superior está sometida a un estado de compresión, mientras que la superficie inferior está sometida a tracción. La tensión se calcula a partir del espesor de la probeta, el momento de flexión y el momento de inercia de la sección.

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) define el módulo de ruptura por flexión en su estándar C158 – 02⁴⁰ como el valor máximo de esfuerzo de tensión o compresión que puede soportar antes de fracturarse. Para una probeta de sección rectangular y un ensayo de 4 puntos esta dado por la siguiente ecuación:

$$S = \frac{3F(L-l)}{bd^2} \quad [4.1]$$

Donde (S) se denomina módulo de ruptura (MOR), (F) es la carga de fractura, (L) es la distancia entre los puntos de apoyo inferiores, (l) es la distancia entre los

puntos de apoyo superiores, (b) es la anchura de la muestra y (d) su espesor. Si se expresan la fuerza en [N] y las longitudes en [mm], el módulo de ruptura se expresa en [MPa].

4.8.1 Equipo de medición

Para la resistencia a la flexión se realizan ensayos a cuatro puntos en una máquina universal Shimadzu FAL con una capacidad de hasta 10 kN. Cuenta con un control mediante el software TRAPEZIUM LITE X. La velocidad de aplicación de la carga es de 0.1 mm/min con una precarga inicial entre 2 y 3 N. El dispositivo utilizado para realizar el ensayo a 4 puntos cuenta con una separación fija de los puntos superiores de 11.2 mm y de los puntos inferiores de 20.8 mm. En la Figura 4.5 se puede observar el montaje del ensayo.



Figura 4.5. Montaje para el ensayo de flexión en cuatro puntos, con una probeta de vidrio de 25 x 10 x 4 mm.

4.8.2 Preparación de las muestras

Para disminuir la variación en los resultados se recomienda que las probetas cuenten con un tratamiento superficial uniforme, por lo que se cortaron y pulieron a las dimensiones mostradas en la Figura 4.6. Las variaciones en ancho y espesor no deben variar en más de 5% de un extremo a otro⁴⁰. Para asegurar la repetitividad de las mediciones, se realizaron 6 mediciones para cada tipo de vidrio estudiado.

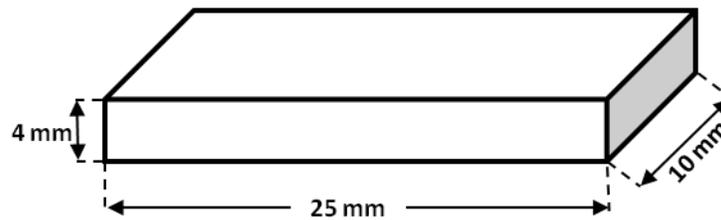


Figura 4.6. Dimensiones de las probetas para la prueba de flexión en cuatro puntos.

4.9 Resistencia a la compresión

Comprimir un material es aplicar una fuerza con la intención de disminuir su volumen. Las pruebas de compresión son utilizadas para determinar cómo reacciona un material al ser aplastado, midiendo parámetros fundamentales que determinen el comportamiento bajo una carga de compresión.

Para materiales frágiles no ocurre un aplastamiento apreciable, es decir, el material presenta una falla debido a la fractura de manera catastrófica al sobrepasar el límite de compresibilidad del mismo.

En una prueba de compresión se miden dos factores básicos; la carga, generalmente expresada en Newtons, y la deflexión, en milímetros. La resistencia a la compresión se calcula dividiendo la carga máxima por el área transversal original y se mide en MPa⁴¹.

Esta prueba ayuda a predecir cuando un producto tiende a fallar mientras se encuentra en almacenaje o incluso en la transportación.

4.9.1 Equipo de medición

Para la resistencia a la compresión se utilizó una máquina universal Shimadzu FAL con una capacidad de hasta 10 kN. Cuenta con un control mediante el software TRAPEZIUM LITE X. Se aplicó una velocidad carga uniforme de 0.1 mm/min. En la Figura 4.7 se puede observar el montaje del ensayo.



Figura 4.7. Montaje del ensayo de compresión para una probeta cilíndrica de 2 cm de largo por 1 cm de diámetro.

4.9.2 Preparación de las muestras

Para esta prueba no se requiere de un tratamiento especial para las probetas. Se seleccionaron 3 especímenes uniformes con las dimensiones mostradas en la Figura 4.8 para asegurar la precisión de los resultados. Se debe asegurar que la probeta se encuentre bien asegurada con una velocidad de carga constante.

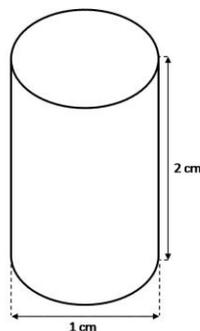


Figura 4.8. Dimensiones de las probetas para las prueba de compresión.

4.10 Módulo de Young y Dureza

El módulo de Young (E) o módulo elástico es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico. Su valor es distinto y característico para cada material y se puede encontrar empíricamente mediante el ensayo de tracción. Sin embargo para los materiales frágiles, como es el caso del vidrio, la prueba de tracción es complicada, ya que los sujetadores de las probetas pueden llegar a dañarlos, es por eso que se sugieren otros métodos para estimarlo: la técnica de excitación por impulso; la cual es una prueba no destructiva que utiliza la frecuencia natural, dimensiones y la masa de la muestra para determinar (E), módulo de corte y coeficiente de Poisson⁴² o analizando los datos de carga desplazamiento; a partir de los cuales se puede calcular (E) y la dureza⁴³.

El método que se utilizó fue el de Oliver y Pharr⁴³ en el cual a partir de las correspondientes curvas de carga-desplazamiento (P - h) se extraen los valores de carga máxima (P_{max}), profundidad máxima de penetración (h_{max}), profundidad residual (h_f), y pendiente inicial de la rama de descarga (S_d). En la Figura 4.9 se puede observar el comportamiento de un ensayo de nanoindentación.

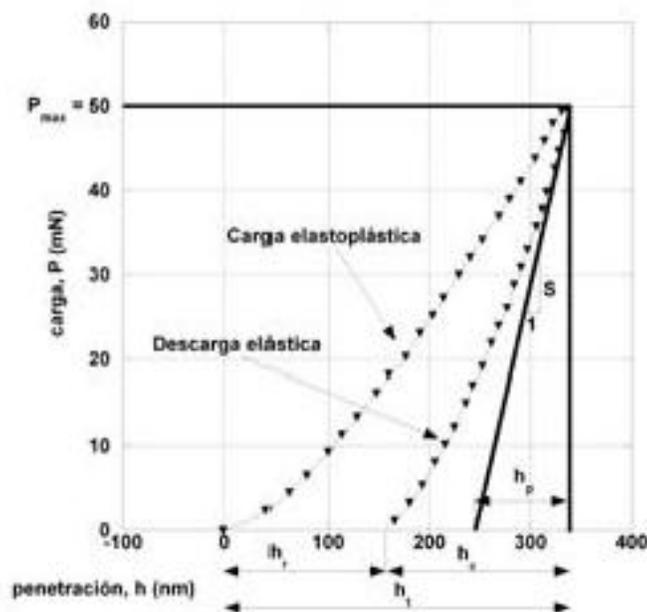


Figura 4.9. Curva P-h típica de un ensayo de nanoindentación.

La pendiente inicial de la descargar (S_d), se puede relacionar con un módulo elástico compuesto (E^*):

$$S_d = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\beta} E^* \sqrt{A} \quad [4.2]$$

En la que (A) es el área de contacto proyectada determinada indirectamente a partir de la geometría del indentador y parámetros medidos de la curva P-h, y (β) es un factor corrector que para una punta Berkovich tiene un valor de 1.034⁴⁴.

El valor del área para un indentador Berkovich viene dado por:

$$A = 24.5 \left[h_{max} - \frac{2(\pi-2)}{\pi} \frac{P_{max}}{S_d} \right]^2 \quad [4.3]$$

El módulo elástico compuesto (E^*), se puede relacionar con el módulo elástico del material a través de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad [4.4]$$

En la que (E) y (E_i) son el módulo elástico del material y del indentador de diamante (1.140 GPa)⁴⁴ respectivamente, y (ν) y (ν_i) son los coeficientes de Poisson del material y del indentador (0.07) respectivamente.

La dureza es la oposición que ofrecen los materiales a alteraciones como la penetración, abrasión, y rayado. Con la prueba de nanoindentación se puede calcular la dureza del material dividiendo la carga máxima entre el área de contacto proyectada:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad [4.5]$$

4.10.1 Equipo de medición

Las nanoindentaciones se realizaron con un equipo Hysitron Ubi 1, a las probetas se les realizaron indentaciones con punta Berkovich 669 1D, con una carga máxima constante de 2.5 mN.

4.10.2 Preparación de las muestras

Las muestras deben tener una rugosidad de menos de 3 nanómetros en RMS para una superficie de 40 x 40 micrómetros, con caras paralelas en las superficies, superior e inferior, montadas en un sustrato magnético. Para asegurar reproducibilidad se realizaron 36 mediciones.

4.11 Medida de la resistencia al impacto

Una forma habitual de evaluar en la práctica el comportamiento mecánico del vidrio es midiendo su resistencia al impacto, que puede definirse como el valor máximo de la energía mecánica que puede absorber la muestra de vidrio sin romperse. El ensayo se puede realizar por el método de caída de bola, que consiste en dejar caer una bola de acero de masa conocida desde altura crecientes hasta que se produce la rotura de la pieza.⁴ La resistencia al impacto se puede medir a partir de:

$$\sum E_p = m_p g \sum h_i \quad [4.6]$$

Considerando que la bola parte del reposo y se deja caer libremente, donde (E_p) es la energía potencia en las condiciones iniciales, (m_p) es la masa de la bola, (g) es la aceleración de la gravedad y ($\sum h_i$) es la suma de las alturas hasta la fractura de la pieza.

4.11.1 Equipo de medición

Para llevar a cabo la prueba solo se necesita de una regla guía, una bola de acero de masa conocida, en este caso de 95.6 g, y lentes de seguridad iguales a las mostradas en la figura 4.10.



Figura 4.10. Equipo de medición a) Regla Guía; b) Bola de acero de masa conocida

4.11.2 Preparación de las muestras

Las probetas preparadas constan de las dimensiones observadas en la Figura 4.11. Se colocan de tal manera que estén perpendicularmente por debajo de la regla guía, a partir de la cual se hace caer la bola desde 5.5 cm hasta la falla abrupta del vidrio, con un incremento de altura de 5 cm cada vez. Se asegura repetitividad realizando el ensayo al menos 3 veces.

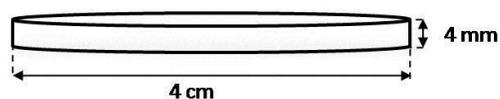


Figura 4.11. Dimensiones de las muestras a someter a la caída de la bola.

4.12 Dilatometría

Un átomo que aumenta en energía térmica y empieza a vibrar se comporta como si tuviera un radio atómico mayor. La distancia promedio entre los átomos y, por tanto, las dimensiones generales del material se incrementan. El cambio Δl en dimensiones del material por unidad de longitud está dado por el coeficiente lineal de expansión térmica α :

$$\alpha = \frac{l_f - l_0}{l_0(T_f - T_0)} = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} = \frac{\varepsilon}{\Delta T} \quad [4.7]$$

Donde T_0 y T_f son las temperaturas inicial y final y l_0 y l_f son las dimensiones inicial y final del material y ε es la deformación.

El α de un material está relacionado con la resistencia de los enlaces atómicos. Para que los átomos se muevan saliéndose de sus posiciones de equilibrio, debe introducirse energía en el material. Los átomos se separarán en grado menor cuando los enlaces atómicos sean muy fuertes por lo que su α será menor⁴⁵.

4.12.1 Equipo de medición

El coeficiente de expansión térmico lineal de los materiales obtenidos en el intervalo de 25 a 300 °C se determinaron en un equipo Orton Dilatometer modelo 2010STD, como el mostrado en la Figura 4.12, con una velocidad de calentamiento empleada de 10 °C/min y atmósfera de aire.

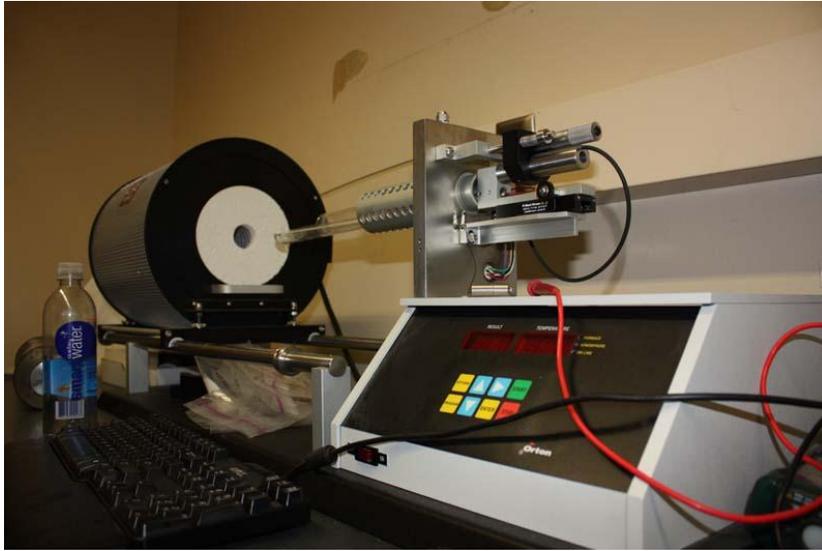


Figura 4.12. Equipo de medición de coeficiente de expansión térmico lineal.

4.12.2 Preparación de la muestra

Las muestras se prepararon en las mismas dimensiones mostradas en la Figura 4.6 para su medición (Departamento de Energía y Ecomateriales de la Facultad de Ingeniería Civil).

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de materias primas

La tabla 5.1 muestra las temperaturas a las que empiezan a descomponerse las materias primas a sus óxidos correspondientes para formar el vidrio.

La Figura 5.1 es un ejemplo de los resultados obtenidos para el carbonato de sodio. En el Apéndice “A” se encuentran las gráficas de donde se obtuvieron los demás resultados.

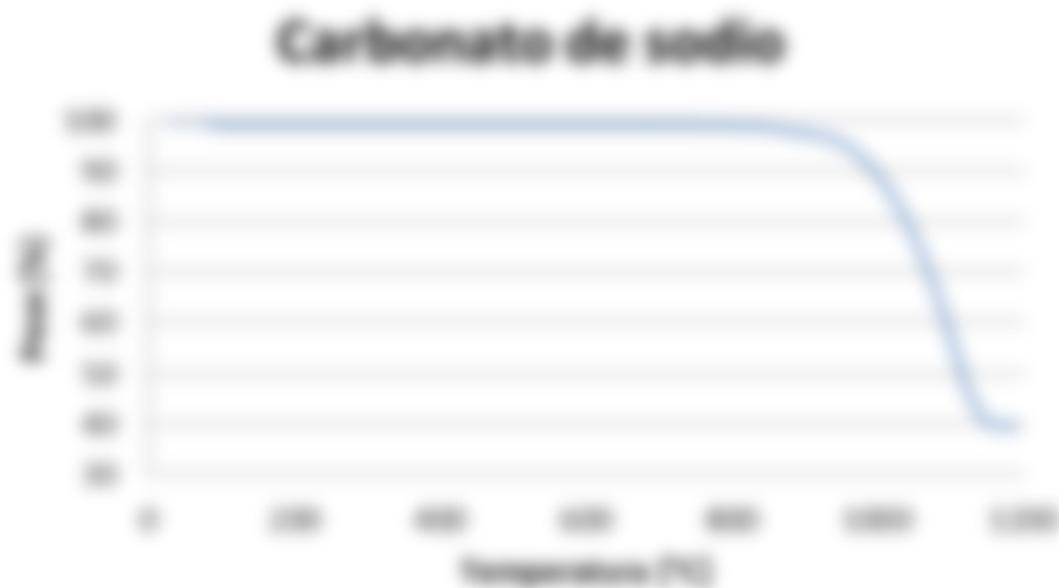


Figura 5.1. Análisis Térmico Diferencial para el Carbonato de sodio que se empieza a descomponer en dióxido de carbono y óxido de sodio a los 855°C.

Tabla 5.1. Resultados del análisis térmico diferencial para las materias primas utilizadas

Materias primas	T _{desc} [°C]
-----------------	------------------------

Ninguna de las temperaturas de descomposición se encuentra por encima de los °C, a la cual se llevaron a cabo las fusiones, con la excepción del óxido de silicio que al ser el componente mayoritario y tener un punto de fusión de 1710 °C⁴⁶ el cual no se funde, sino se disuelve.

En la figura 5.2 se muestra un ejemplo de la caracterización de la arena sílica por DRX método de polvos y en la tabla 5.2 se observan los resultados de las fases obtenidas mediante el análisis de difracción de rayos X (XRD) para las demás materias primas. En el Apéndice “B” se presentan los difractogramas obtenidos del resto de los materiales utilizado para la presente investigación.

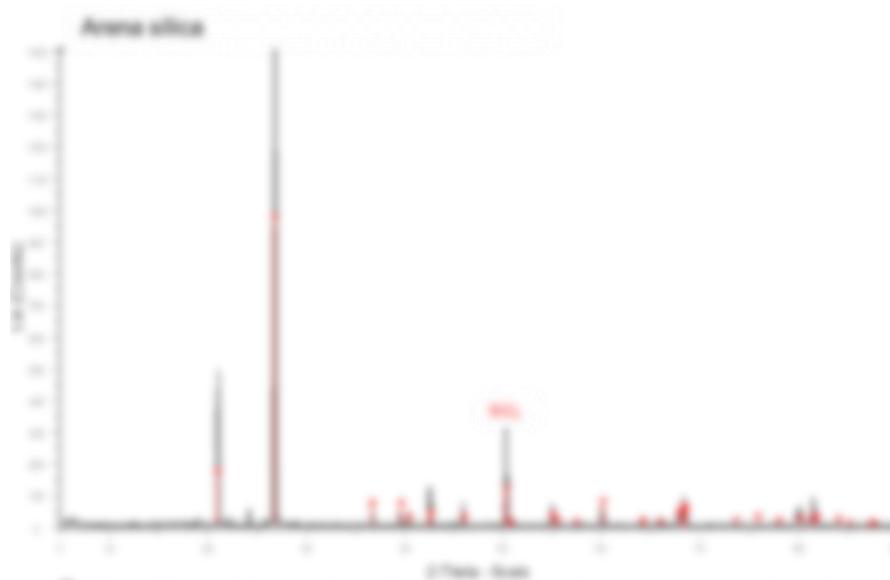


Figura 5.2. Ejemplo de Difracción de Rayos-X para la arena sílica en donde se determina la fase SiO_2 .

Tabla 5.2 Resultados de la difracción de rayos X para las materias primas utilizadas

Materias primas	Fases
-----------------	-------

Se puede ver que los resultados de las materias primas utilizadas están formados por óxidos, carbonatos, nitratos y sulfatos, estos materiales fueron proporcionados por la industria del vidrio.

En el caso de la alúmina se encontraron fases no estequiométricas las cuales son producto de un enfriamiento brusco ocasionando una cristalización incompleta⁴⁷ lo cual explica por qué el difractograma obtenido, mostrado en la Figura 5.3, presenta cierta amorficidad.

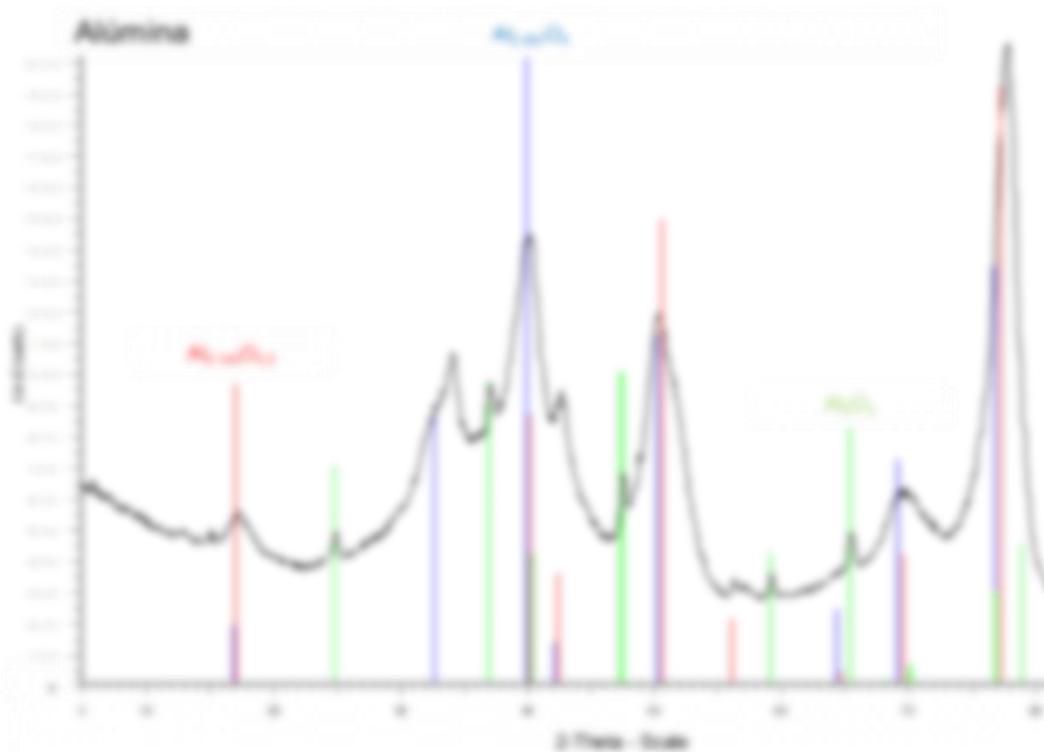


Figura 5.3 Difractograma de la alúmina utilizada para este estudio.

5.2 Mezcla de materias primas

La tabla 5.3 muestra el porcentaje en peso del óxido de sodio disuelto mediante el método de segregación, descrito en la metodología, para tres tiempos de mezclado en un tambor rotatorio con sus respectivos valores de desviación estándar para cada una de las mediciones.

Tabla 5.3. Porcentaje de óxido de sodio disuelto para la mezcla de vidrio de referencia

% Na ₂ O	Tiempo [min]			
	Muestras	10	30	60
1				
2				
3				
4				
5				
Desviación estándar				

Se eligió el mezclado durante minutos por tener una desviación estándar menor a , que es el valor comúnmente aceptado en la industria para afirmar que se tiene una mezcla de materias primas lo menos heterogénea posible.

Una vez determinado el tiempo necesario de mezclado se utilizó el mismo tiempo para las demás mezclas a estudiar.

5.3 Caracterización de los vidrios

En la tabla 5.4 se muestra el análisis químico del vidrio mediante fluorescencia de rayos X (FRX).

Tabla 5.4 Composición analizada por FRX de los vidrios estudiados

Óxidos	Composiciones reales									
	V0	VL1	VL3	VL5	VM1	VM3	VM5	VB1	VB3	VB5

* Porcentaje determinado por ICP

Al observar los resultados obtenidos por FRX, se puede inferir una contaminación de alúmina en las composiciones obtenidas, esto es debido a los crisoles utilizados en la fusión de los vidrios. Sin embargo, aún es posible determinar el efecto de la incorporación de los iones al compararlos únicamente con los iones sustituidos y observando las relaciones de los iones de interés. Así, las relaciones $\text{Li}_2\text{O}/\text{R}_2\text{O}$, MgO/RO y el $\text{B}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}_3$, representan dichas relaciones iónicas. Donde R representa la suma de iones mono-, di- y trivalentes respectivamente, es decir, el $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, el $\text{MgO}/(\text{CaO} + \text{MgO})$ y el $\text{B}_2\text{O}_3/(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$.

En las figura de las 5.4 a la 5.13 se muestran los resultado de la caracterización por ATD de cada composición donde se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) en cada uno de los casos estudiados

La tabla 5.5 muestra las temperaturas de transición vítrea (T_g) de todos los vidrios estudiados obtenidos a partir de las curvas del ATD.

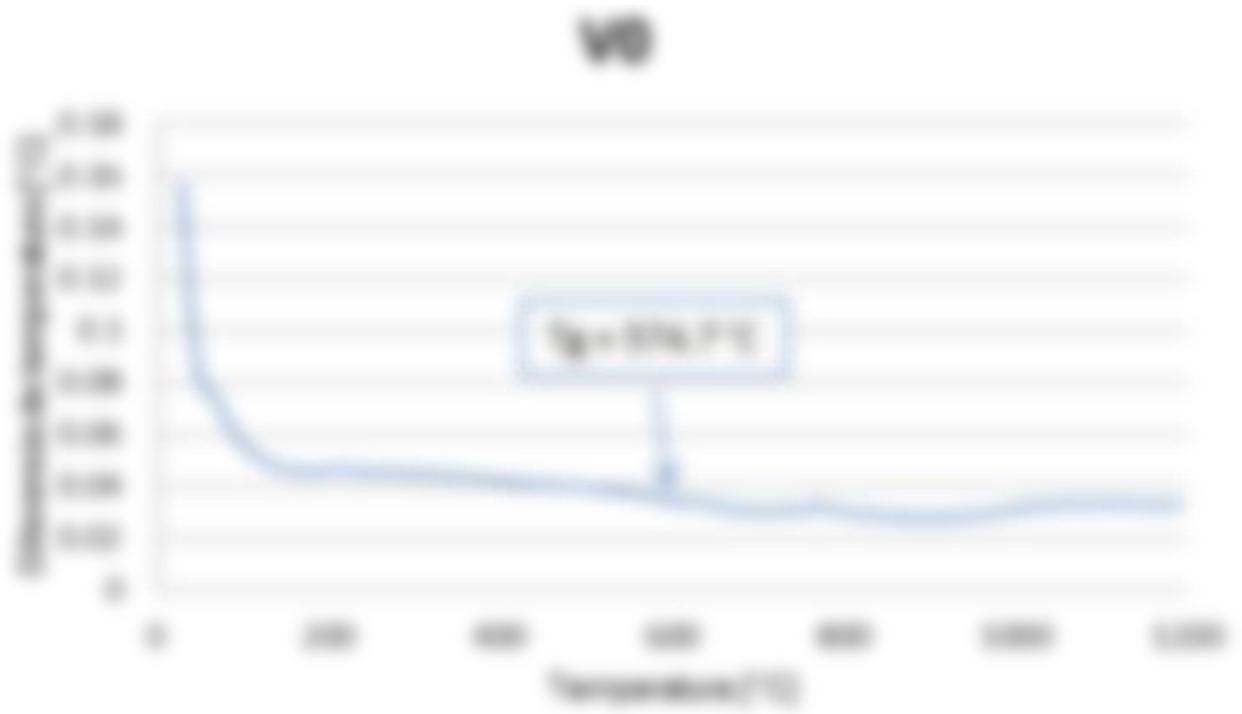


Figura 5.4 Análisis térmico diferencial del vidrio V0



Figura 5.5 Análisis térmico diferencial del vidrio VL1

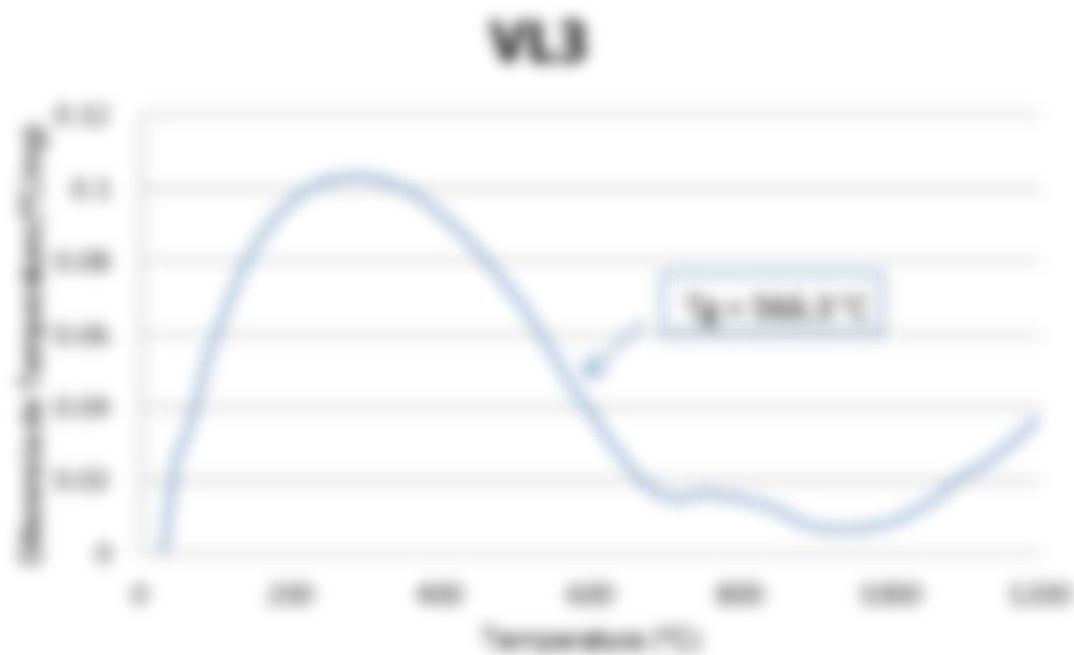


Figura 5.6 Análisis térmico diferencial del vidrio VL3



Figura 5.7 Análisis térmico diferencial del vidrio VL5



Figura 5.8 Análisis térmico diferencial del vidrio VM1



Figura 5.9 Análisis térmico diferencial del vidrio VM3

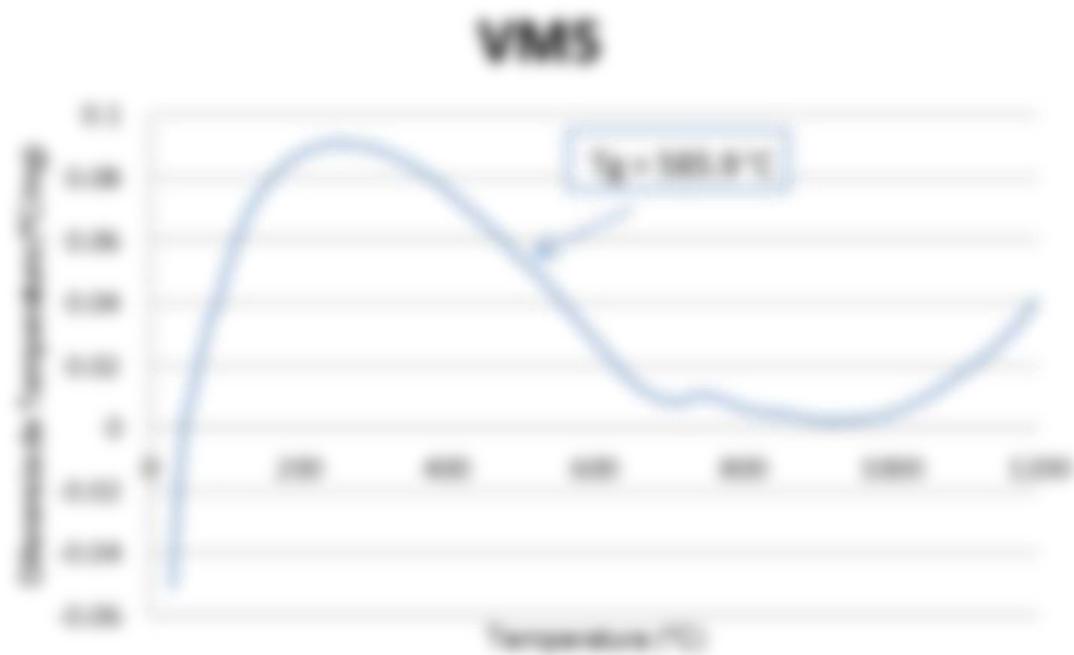


Figura 5.10 Análisis térmico diferencial del vidrio VM5



Figura 5.11 Análisis térmico diferencial del vidrio VB1



Figura 5.12 Análisis térmico diferencial del vidrio VB3



Figura 5.13 Análisis térmico diferencial del vidrio VB5

Tabla 5.5 Temperaturas de transición vítrea por ATD

Vidrios	T _g [°C]
V0	
VL1	
VL3	
VL5	
VM1	
VM3	
VM5	
VB1	
VB3	
VB5	

Los resultados de las figuras 5.4 - 5.13 muestran que al incrementar la intensidad de campo de los iones sustituidos, se incrementa la temperatura de transición vítrea, como ya había sido demostrado por M. Garza y col⁴⁸.

Así mismo, se llevaron a cabo pruebas de difracción de rayos X para los vidrios con el fin de corroborar que se pueden obtener vidrios estables a partir de las composiciones sugeridas. La Figura 5.14, se muestra y comprueba que los vidrios son estables al presentar patrones de difracción característicos de materiales con orden de corto alcance en los cuales no se observa ninguna fase cristalina. En el Apéndice "B" en el apartado para vidrios se pueden observar los patrones individualmente.

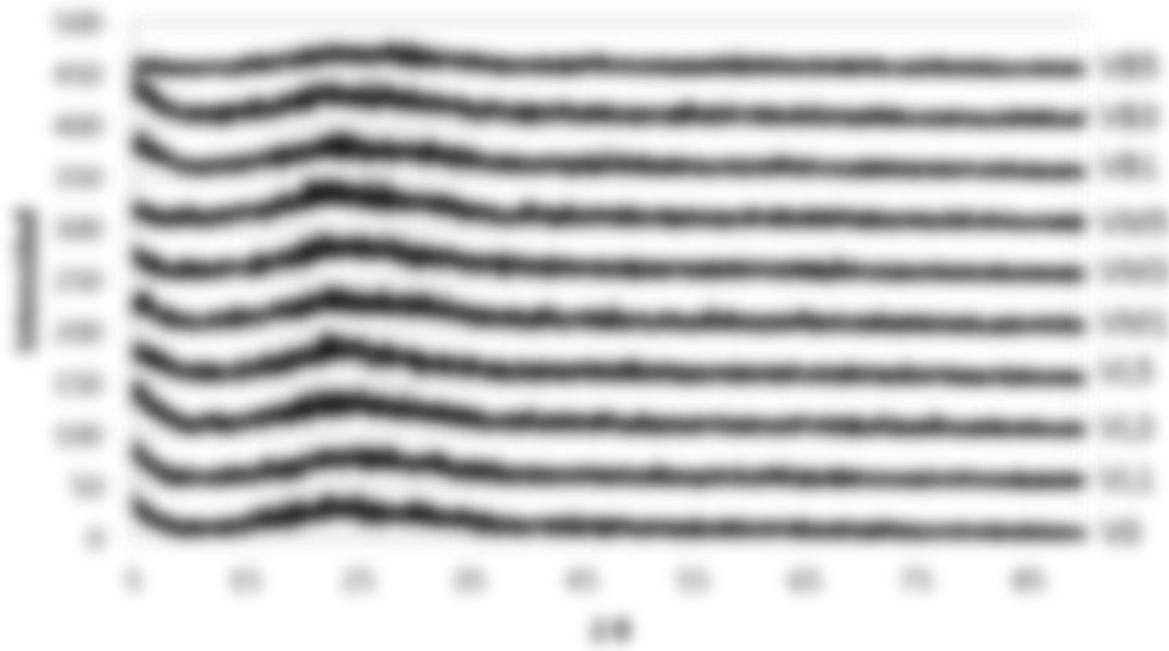


Figura 5.14 Patrones de difracción de todas las composiciones de vidrio estudiadas.

5.4 Resistencia a la flexión

En la tabla 5.6 se presenta el resultado promedio de la resistencia a la flexión en cuatro puntos para cada tipo de vidrio realizado, así como su desviación estándar.

El resultado del vidrio de referencia se encuentra dentro del rango de este tipo de vidrio, entre 50 y 100 MPa. El valor se encuentra en medio y se considera bueno para el estudio de composición química. Como se aprecia en la tabla 5.6, los demás valores de resistencia también se encuentran dentro del rango de los vidrios calizos, con sus respectivas variaciones según los cambios en sus composiciones.

Se procede con la representación gráfica de los resultados de la tabla 5.6 en las figuras 5.15 a 5.17 se presentan unos ejemplos con sus respectivas desviaciones estándar. En el Apéndice “C” se puede observar el resto de los resultados de la prueba realizadas a todos los vidrios estudiados.

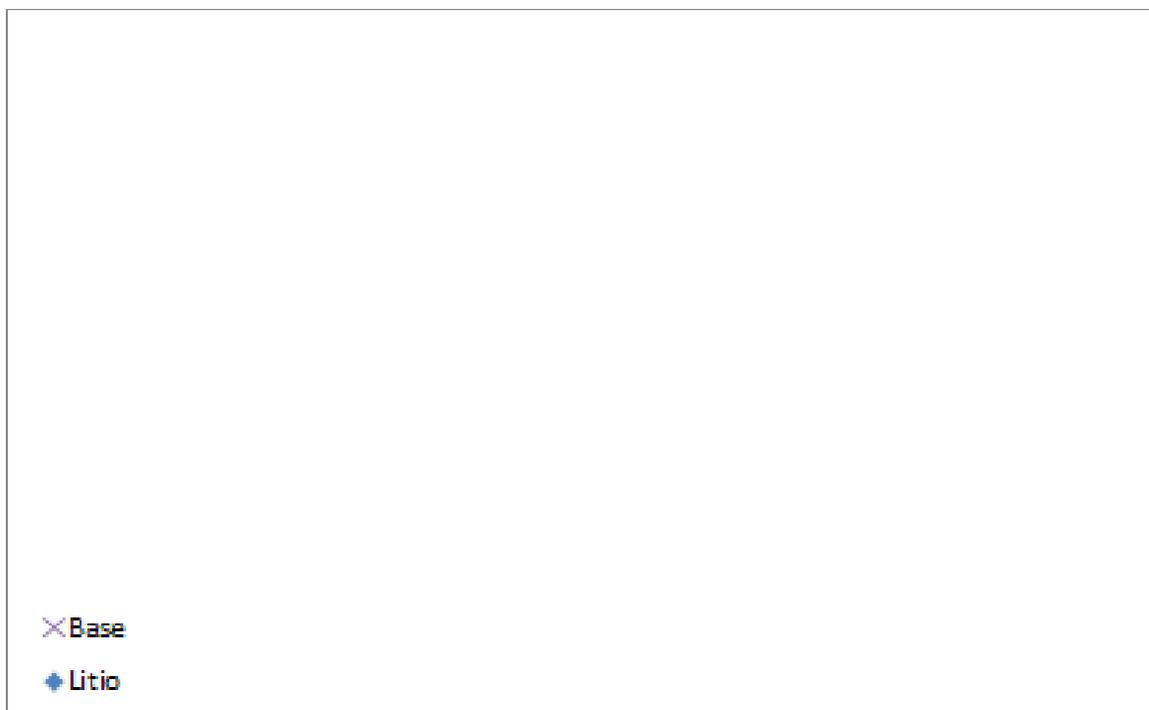


Figura 5.15 Resistencia a la flexión y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O

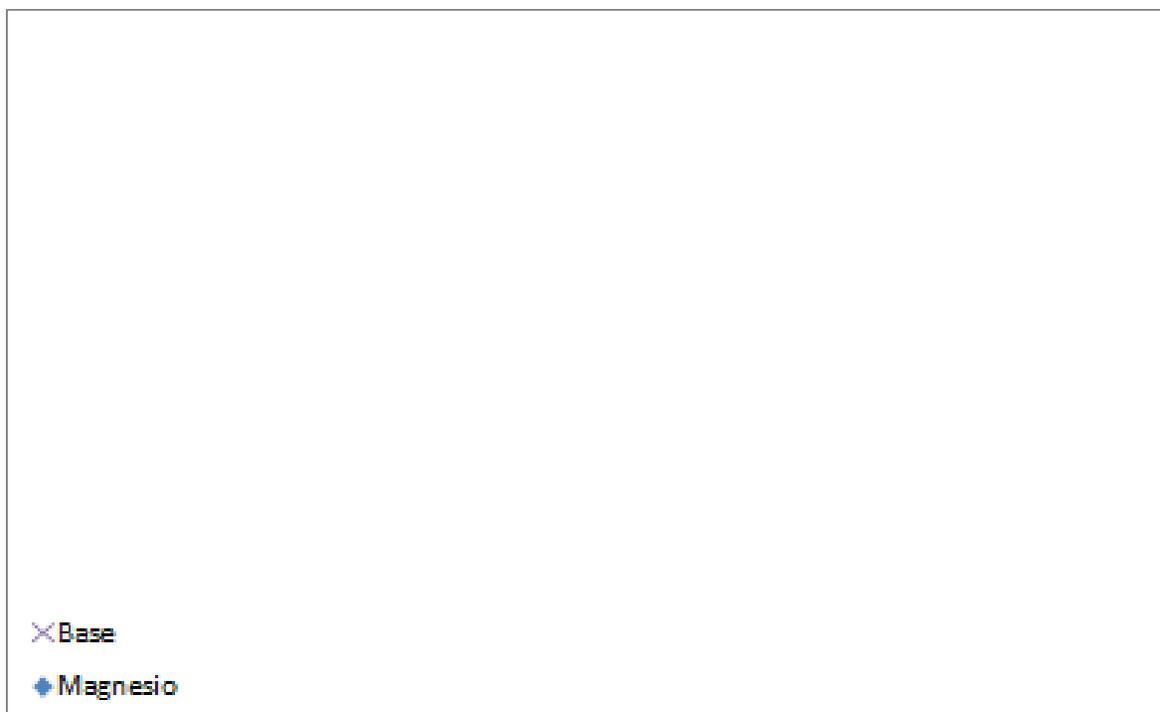


Figura 5.16 Resistencia a la flexión y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO

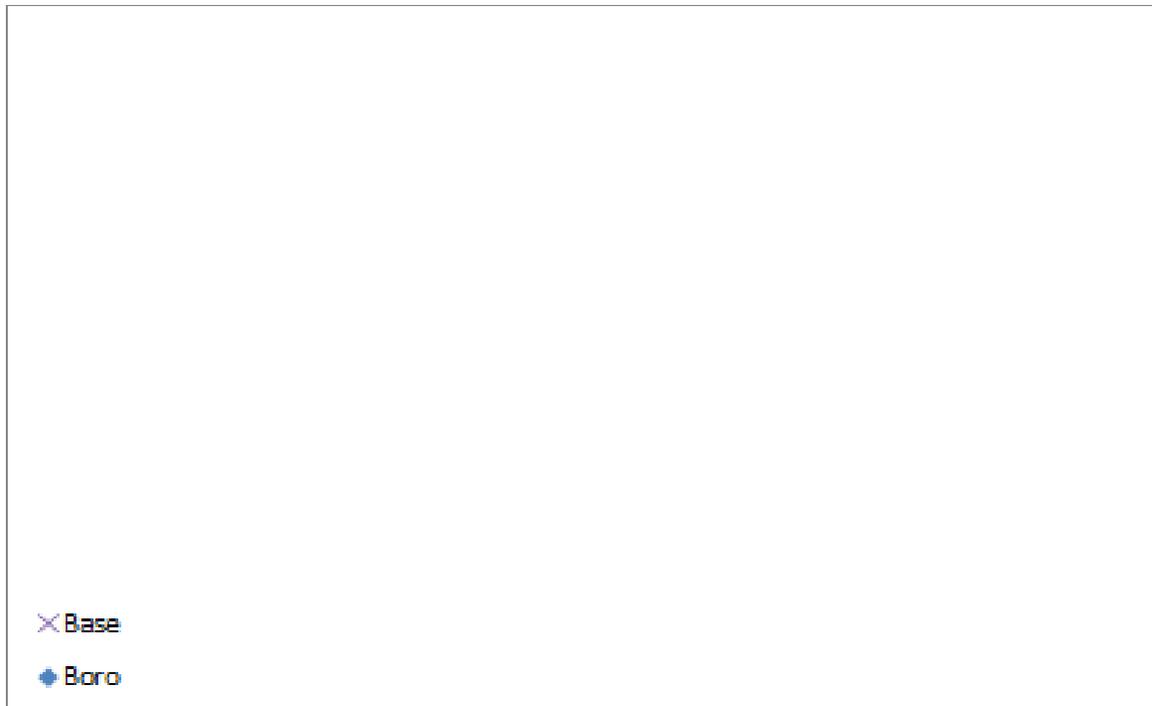


Figura 5.17 Resistencia a la flexión y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3

Al comparar la resistencia a la flexión del vidrio de referencia con los demás vidrios, se observa una disminución del módulo de ruptura para todos los casos estudiados.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 4, el módulo de ruptura es el valor máximo de esfuerzo de tensión o compresión que puede soportar antes de fracturarse (resistencia a la flexión). Es decir, que al incrementar la intensidad de campo de los vidrios, se obtienen estructuras más rígidas que limitan la capacidad del vidrio de doblarse sin romperse, como se observa en los resultados.

En cuanto al comportamiento del módulo de ruptura dentro de un mismo grupo de vidrios, se observa que la variación es mínima, lo que indica que esta propiedad mecánica es más sensible a la sustitución de los iones que al incremento de porcentaje de los mismos.

También se puede observar el efecto de álcali mixto, el cual es un fenómeno que se observa cuando intervienen dos iones alcalinos diferentes. Cada uno de los iones, debido a su dimensionalidad, presentan diferentes vías de conducción por lo que tienden a bloquearse uno al otro ocasionando dicho efecto⁴⁹.

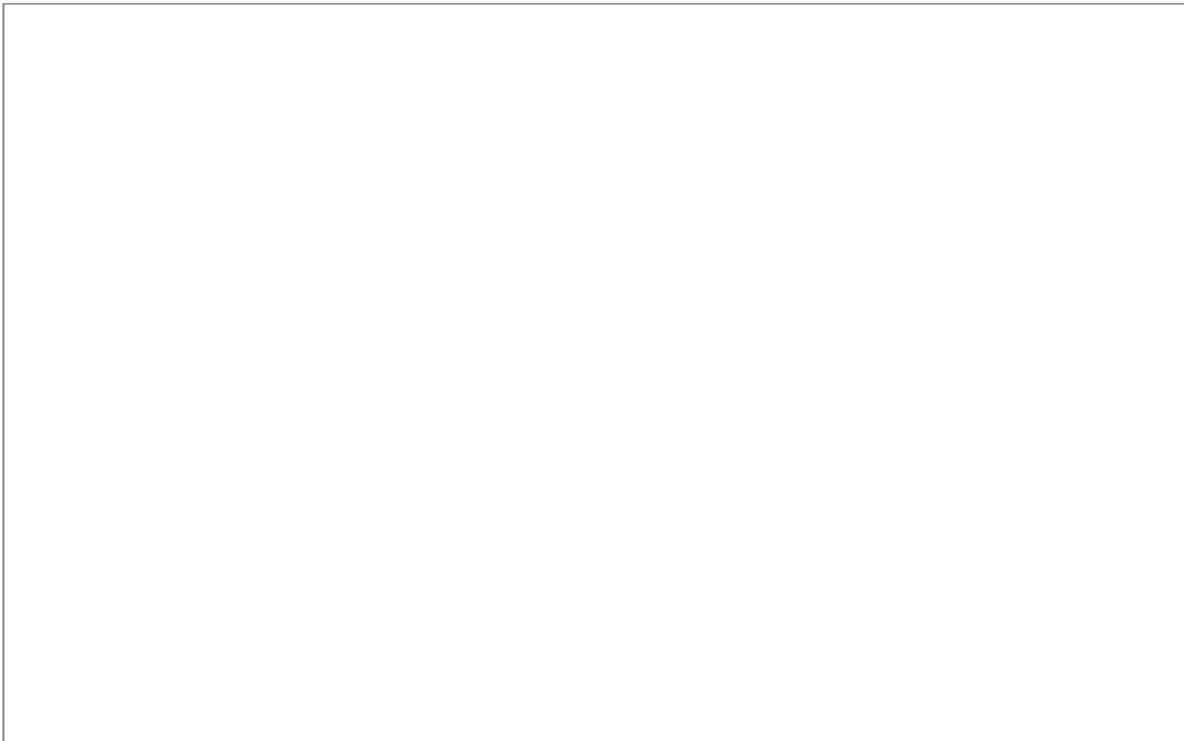


Figura 5.18 Resistencia a la flexión para todas las composiciones estudiadas

Tabla 5.6 Resultados promedio de resistencia a la flexión para los vidrios estudiados

Muestra	Resistencia [Mpa]	Desviación estándar
Vidrio de referencia (V0)		
VL1		
VL3		
VL5		
VM1		
VM3		
VM5		
VB1		
VB3		
VB5		

5.5 Resistencia a la compresión

En la tabla 5.7 se muestran los resultados de las pruebas de compresión realizadas a las diferentes variaciones de vidrio.

Para un vidrio calizo convencional se necesitan alrededor de 10,000 Kgf/cm² (980 MPa) aproximadamente para romper un cubo de vidrio de 1 cm de lado. Debido a la naturaleza del método y la forma de las probetas, se vuelve muy complicado disminuir las posibles fuentes de error como lo son: pequeñas imperfecciones en las muestras, formas no completamente cilíndricas, caras transversales que no son totalmente paralelas, etc.

Dichos errores ocasionan una gran variación en los resultados limitando una correcta interpretación de los mismos, sin embargo, se muestran a continuación con el fin de establecer que el método utilizado no fue el más apropiado.

Tabla 5.7 Resultados promedio para la resistencia a la compresión y sus desviaciones estándar para los vidrios estudiados

Muestra	Resistencia [MPa]	Desviación estándar
Vidrio de referencia (V0)		
VL1		
VL3		
VL5		
VM1		
VM3		
VM5		
VB1		
VB3		
VB5		

Debido a que los resultados obtenidos por este método no fueron satisfactorios, se decidió por estimar directamente las propiedades elásticas de los vidrios, a través del módulo de Young.

5.6 Módulo de Young y Dureza

Para corroborar los resultados anteriores se realizaron pruebas para determinar el valor del módulo de Young y la dureza. Estas mediciones están relacionadas con la fuerza de los enlaces, por lo tanto, a la dificultad de romperlos, es decir, entre mayor sean dichos resultados mayor será la rigidez del vidrio. En la tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de nanoindentación para determinar tanto el módulo de Young como la dureza mediante el método de Oliver y Pharr⁴³, así como la desviación estándar de dichos valores.

El resultado del vidrio de referencia es muy similar al reportado en la literatura para un vidrio calizo convencional (70 GPa).

A continuación se presenta una muestra de los promedios de los resultados en las figuras 5.19 – 5.21. En el apartado de módulo de Young y dureza del Apéndice

“C” se muestran las variables obtenidas de la experimentación para las 36 repeticiones.

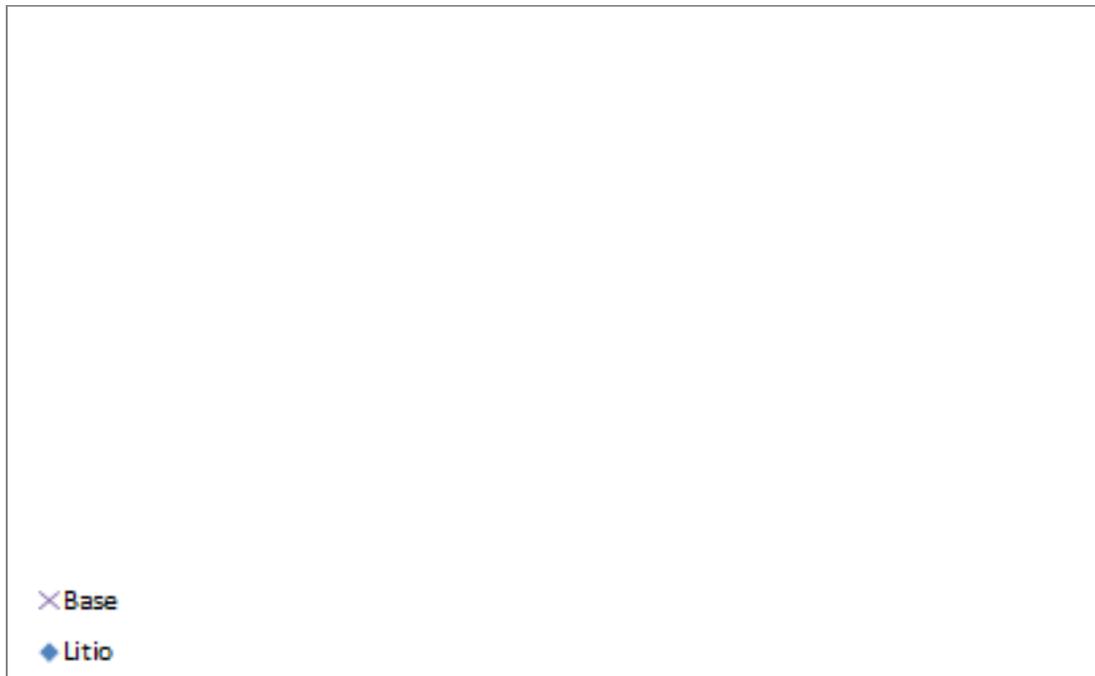


Figura 5.19 Módulo de Young compuesto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O .

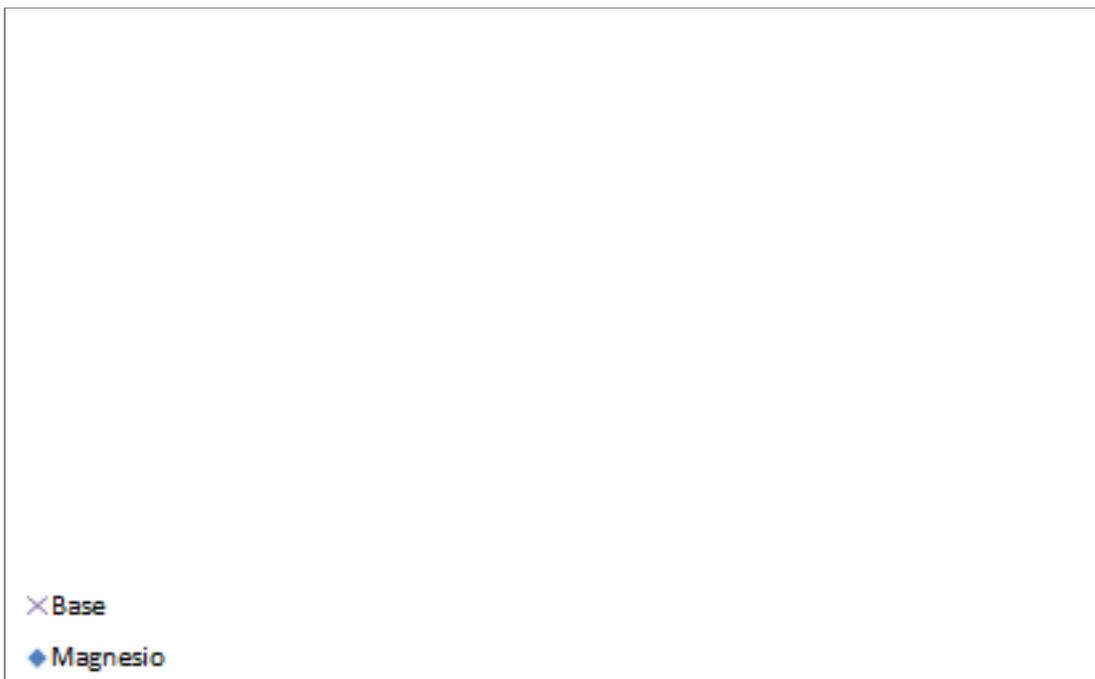


Figura 5.20 Módulo de Young compuesto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO .

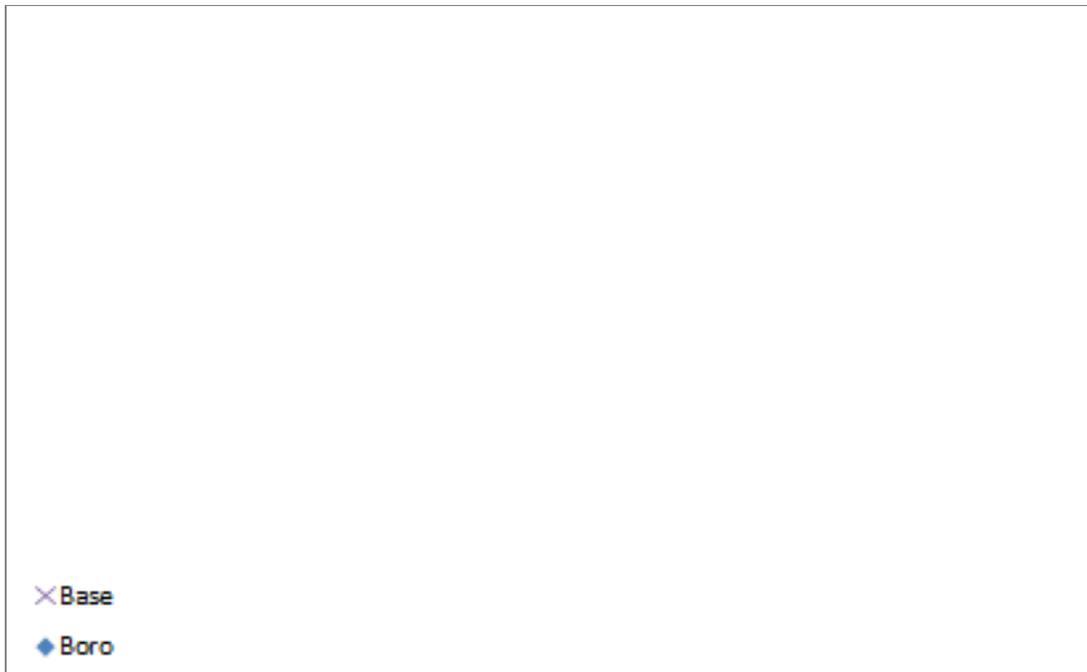


Figura 5.21 Módulo de Young compuesto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3

En los resultados se puede observar que al incrementar el porcentaje de sustitución, es decir, al incrementar la intensidad de campo en los tres tipos de vidrio, se incrementa el valor del módulo de Young. Este comportamiento sugiere que al incrementar la fuerza de los enlaces se disminuye la libertad de movimiento de los mismos ocasionando estructuras más rígidas.

En la Figura 5.22 se aprecian todas las composiciones obtenidas al mismo tiempo, donde se verifica la mejora en el módulo de Young.



Figura 5.22 Módulo de Young para todas las composiciones estudiadas

Tabla 5.8 Resultados promedio del módulo elástico o de Young compuesto para los vidrios estudiados

Muestra	E* [GPa]	Desviación estándar
Vidrio de referencia (V0)		
VL1		
VL3		
VL5		
VM1		
VM3		
VM5		
VB1		
VB3		
VB5		

En la tabla 5.9 se muestran los valores obtenidos a partir del ensayo de nanoindentación para la dureza del vidrio de referencia y de las demás composiciones analizadas. Y en las figuras 5.22 a 5.23 se presentan de forma gráfica los resultados de la dureza obtenidos en cada caso.

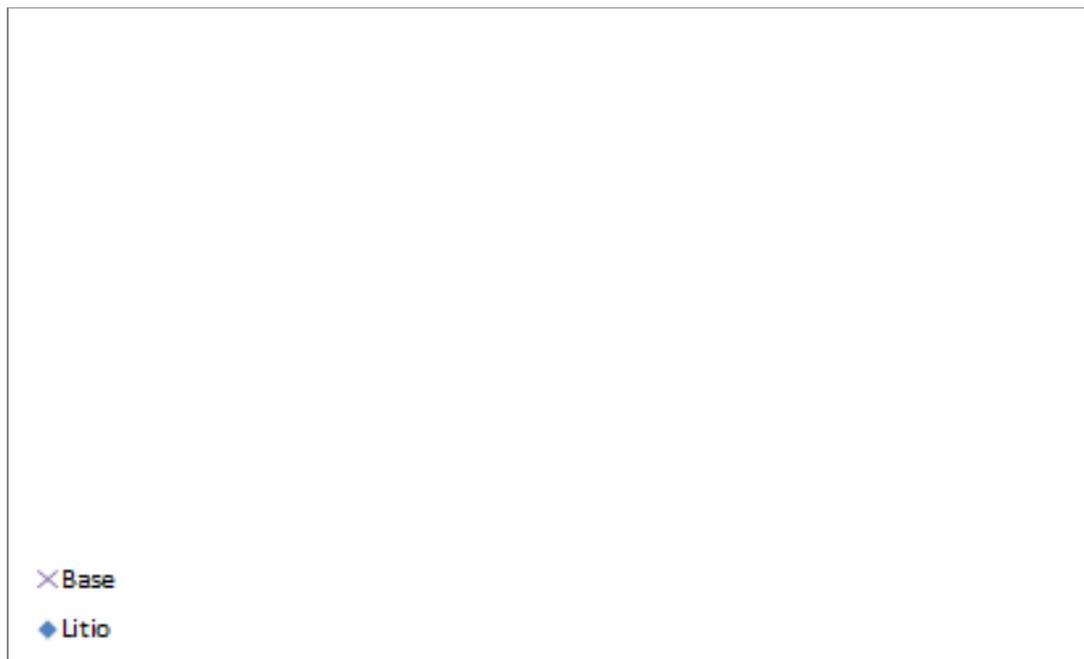


Figura 5.23 Dureza para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O

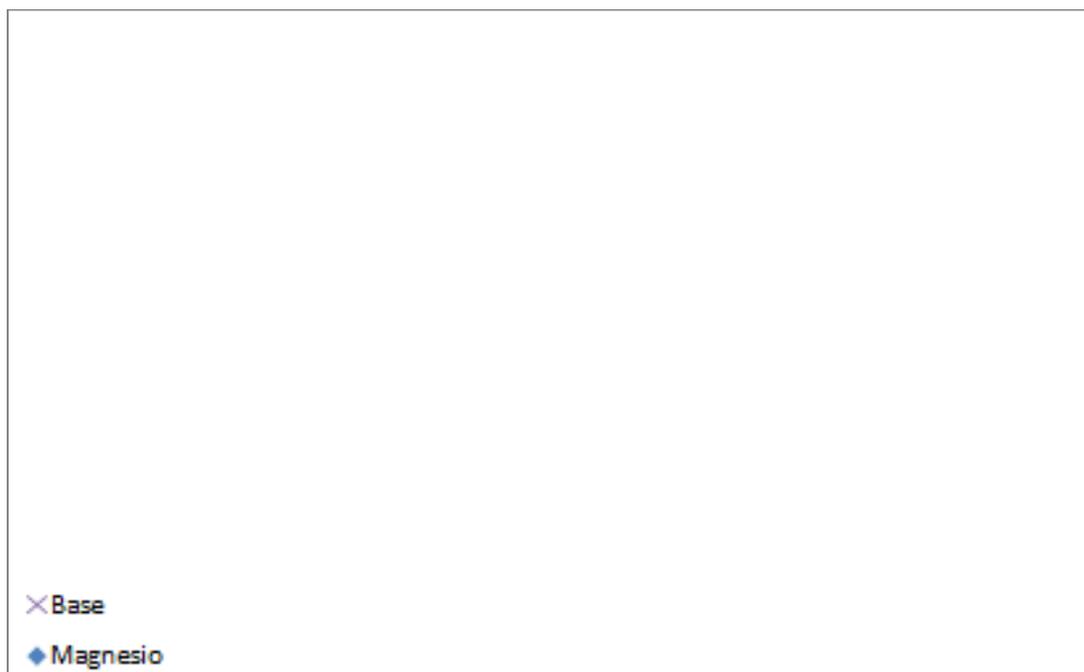


Figura 5.24 Dureza para los vidrios y su desviación estándar que sustituyen el CaO por MgO

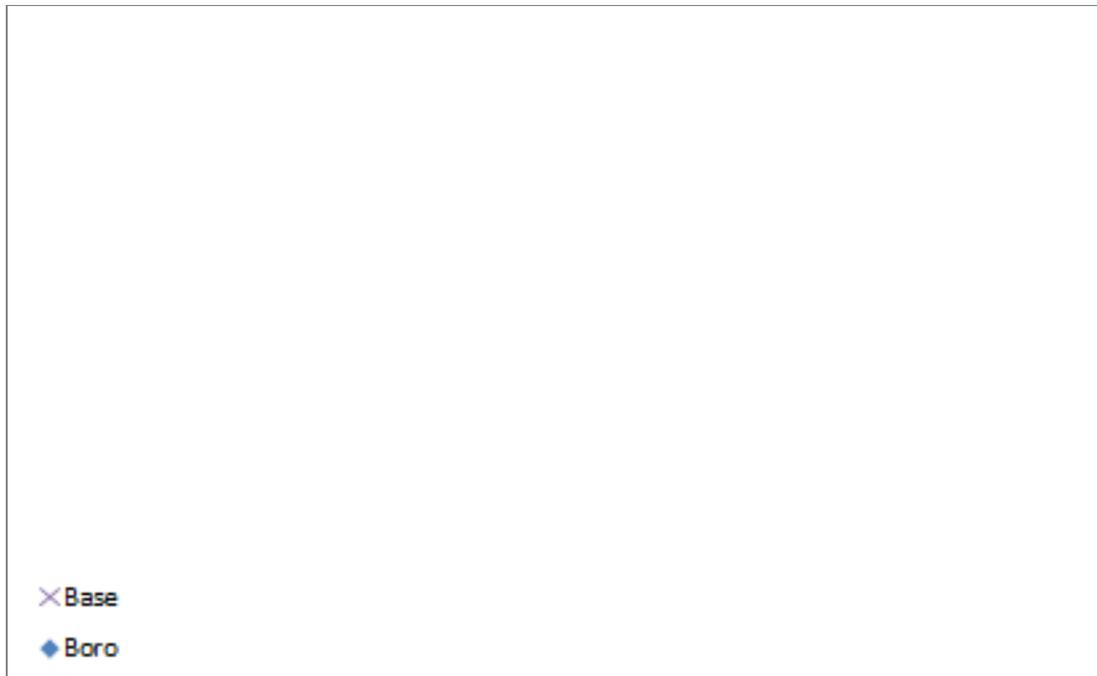


Figura 5.25 Dureza para los vidrios y su desviación estándar que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3

En esta prueba de dureza en las gráficas se puede apreciar una tendencia similar a los de las pruebas anteriores, en donde al incrementar la intensidad de campo debido a los óxidos introducidos en la composición de los vidrios, se observa un incremento en la rigidez de la estructura.

De acuerdo a los resultados obtenidos se entiende que el comportamiento de la dureza se encuentra ligada al módulo de Young. Una estructura con enlaces más fuertes requiere de mayor energía para romperlos, lo que ocasiona que el material requiera de más energía para flexionarse y para ser penetrado, como se muestra en la figura 5.26.

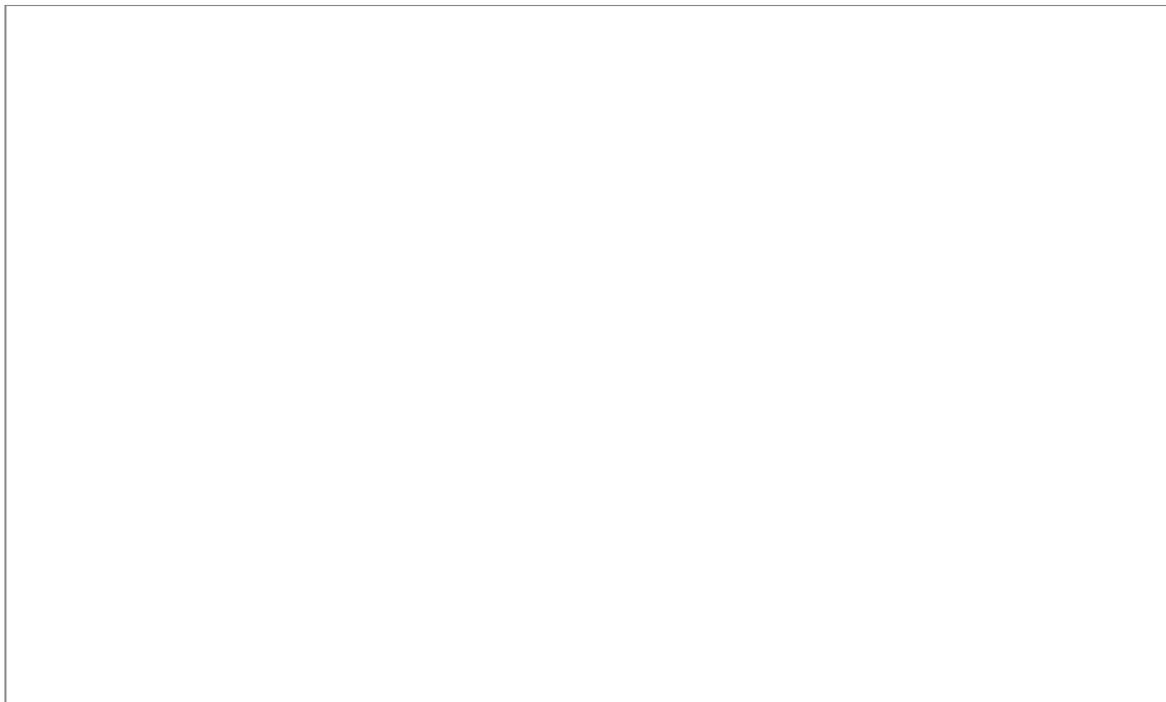


Figura 5.26 Dureza para todas las composiciones estudiadas

Tabla 5.9 Resultados promedio del módulo elástico compuesto para los vidrios estudiados

Muestra	H [GPa]	Desviación estándar
Vidrio de referencia (V0)		
VL1		
VL3		
VL5		
VM1		
VM3		
VM5		
VB1		
VB3		
VB5		

5.7 Medida de la resistencia al impacto

De los resultados de las pruebas anteriormente realizadas se puede determinar el comportamiento a diferentes tipos de esfuerzo a los que son sometidos los vidrios. Sin embargo, este estudio está orientado a producir artículos de mesa mecánicamente más resistentes y uno de los esfuerzos más comunes a los que se ven sometidos estos productos son golpes debido a caídas o interacciones entre ellos mismos.

Debido a esto se llevó a cabo la medida de la resistencia al impacto, eligiendo como método de medición el de la caída de bola por su facilidad para llevarlo a cabo y la obtención de las probetas.

En la tabla 5.10 se pueden observar los resultados tanto para el vidrio de referencia como para el resto de los vidrios formulados con sus respectivas desviaciones.

La representación gráfica de los resultados de la tabla 5.10 se observan en las figuras 5.27 a la 5.29. En el Apéndice “C” en la sección de la resistencia al impacto se pueden observar todos los resultados de las pruebas realizadas.

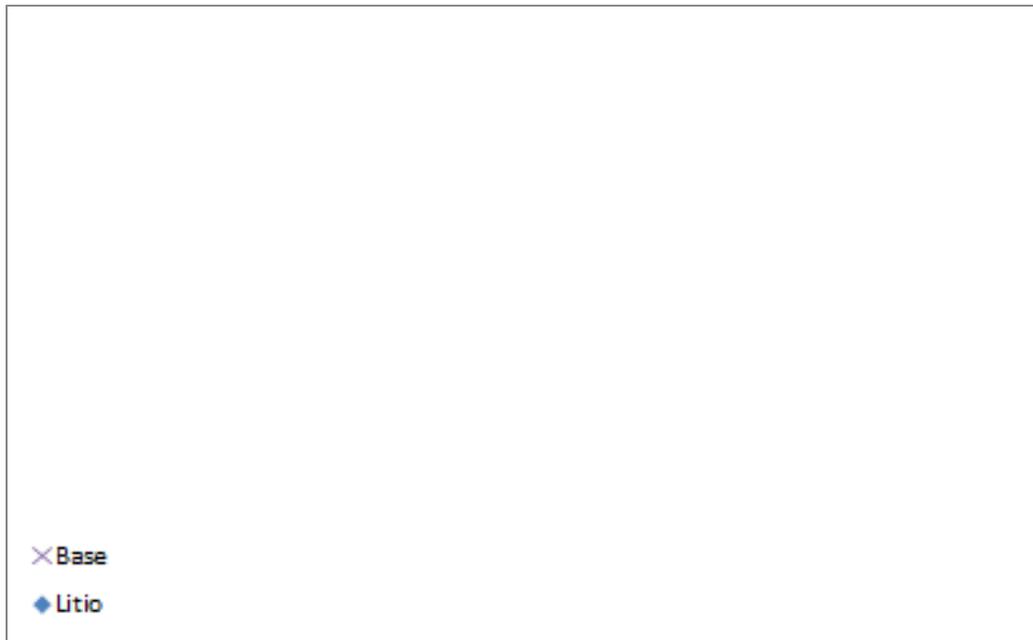


Figura 5.27 Resistencia al impacto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O

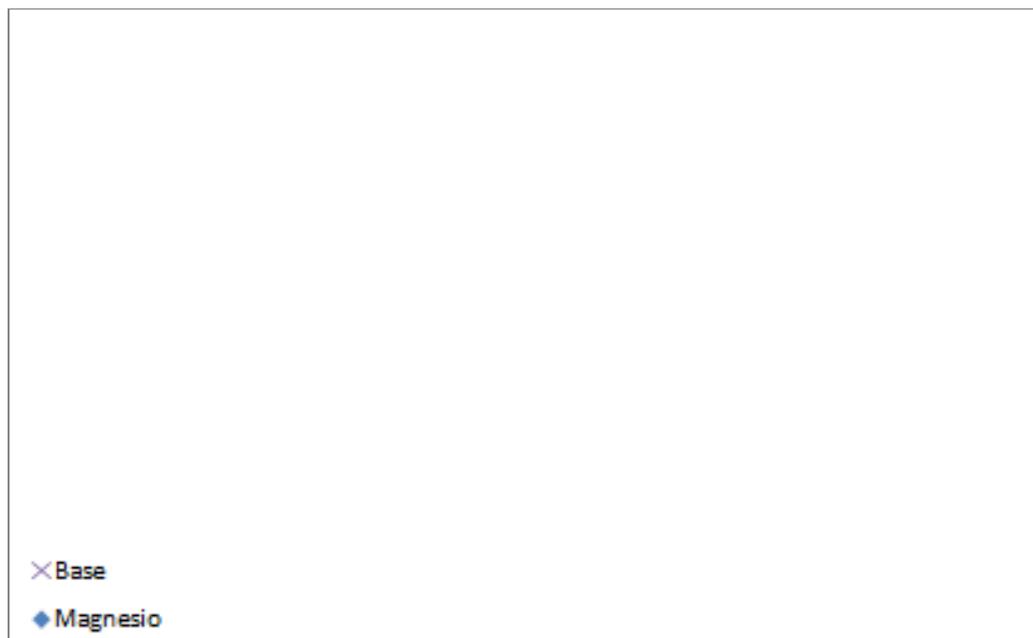


Figura 5.28 Resistencia al impacto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO

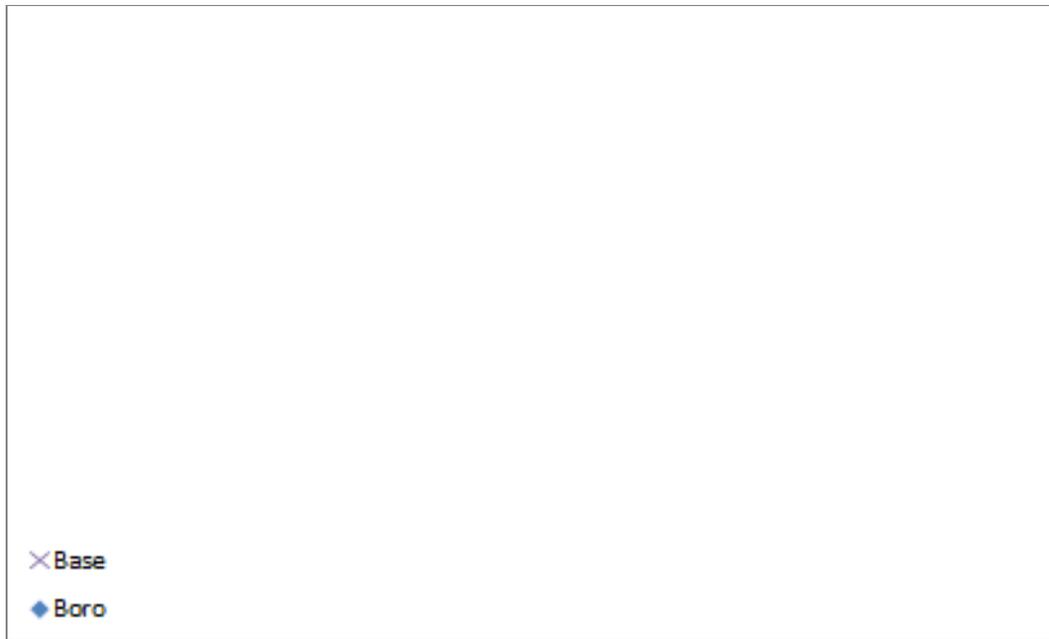


Figura 5.29 Resistencia al impacto y su desviación estándar para los vidrios que sustituyen el Al_2O_3 por B_2O_3

Al comparar los resultados con el vidrio de referencia, el cual es un vidrio calizo convencional, se observa que se requiere de mayor energía para fracturarlos.

Cuando un producto de vidrio se rompe debido a un impacto brusco con otro objeto, quiere decir que se superó la energía necesaria para romper los enlaces del vidrio, es decir, que al incrementar la intensidad de campo de los vidrios, resulta en vidrios capaces de soportar mayor energía antes de fracturarse debido al impacto. En la figura 5.30 se muestran los resultados promedio para todos los vidrios estudiados, en donde se distingue como en todos los casos los vidrios mejoran su resistencia al impacto.



Figura 5.30 Resistencia al impacto para todos los vidrios estudiados

Tabla 5.10 Resultados promedio de la resistencia al impacto para los vidrios estudiados

Muestra	Resistencia [N m]	Desviación estándar
Vidrio de referencia (V0)		
VL1		
VL3		
VL5		
VM1		
VM3		
VM5		
VB1		
VB3		
VB5		

Las tendencias observadas en las figuras para todas las pruebas anteriores indican que la relación entre las propiedades mecánicas y la composición están lejos de ser lineales. Sin embargo, con el fin de identificar en los vidrios qué propiedades mecánicas se mejoran fue necesario identificar algunas tendencias generales como se indicó en las figuras 5.18, 5.22, 5.26 y 5.30.

En la figura 5.18 se observa una disminución a la resistencia a la flexión al sustituir el ion con mayor intensidad de campo para todos los vidrios, pero una tendencia a aumentar su módulo de ruptura al incrementar el porcentaje de sustitución.

En la figura 5.22 se visualiza un incremento general del módulo de Young para todas las composiciones al aumentar el porcentaje de óxido sustituido.

De igual manera, en la figura 5.26, se presenta la mejora a la dureza para los vidrios estudiados en este trabajo.

Y finalmente, en la figura 5.30, se hace notar la mayor resistencia al impacto al compararlo con el vidrio de referencia.

5.8 Dilatometría

Para la aplicación de los vidrios en artículos de mesa es importante conocer su capacidad de expandirse y contraerse debido a los cambios de temperatura sin que se fracture el producto. Una manera para conocer la resistencia al choque térmico de los materiales es mediante la determinación del coeficiente de expansión térmico (α).

En la tabla 5.11 se muestran los resultados de las pruebas de dilatometría para los vidrios estudiados, donde se observa un porcentaje de disminución de más de un 10% para todos los casos, en un intervalo de temperaturas de 30-300°C.

Los resultados indican que todos los materiales obtenidos son estables térmicamente ya que se expanden menos que un vidrio calizo comercial, aunque no se expanden menos que un vidrio borosilicato ($4.0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Como era de esperarse, al aumentar la interacción iónica de los enlaces se disminuye la vibración de los átomos al incrementar la temperatura, como se observa en las figuras 5.31 – 5.33, ocasionando una mayor estabilidad térmica y por consiguiente un menor coeficiente de expansión térmico.

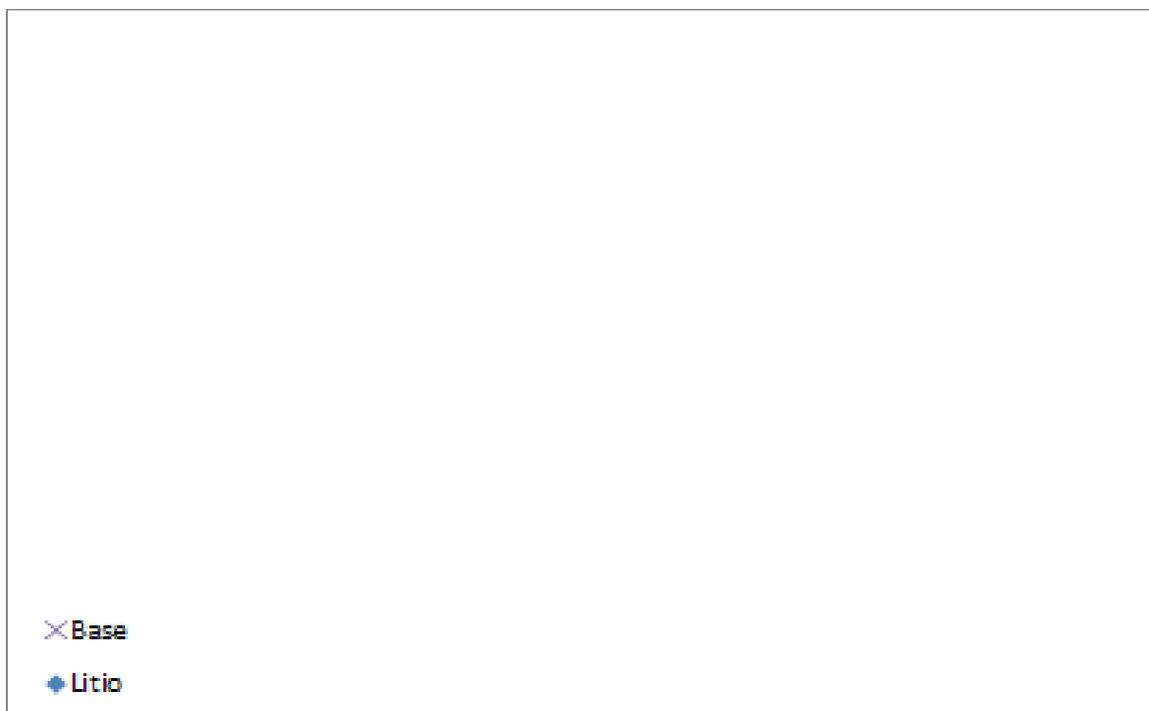


Figura 5.31 Coeficiente de expansión térmico para los vidrios que sustituyen el Na_2O por Li_2O

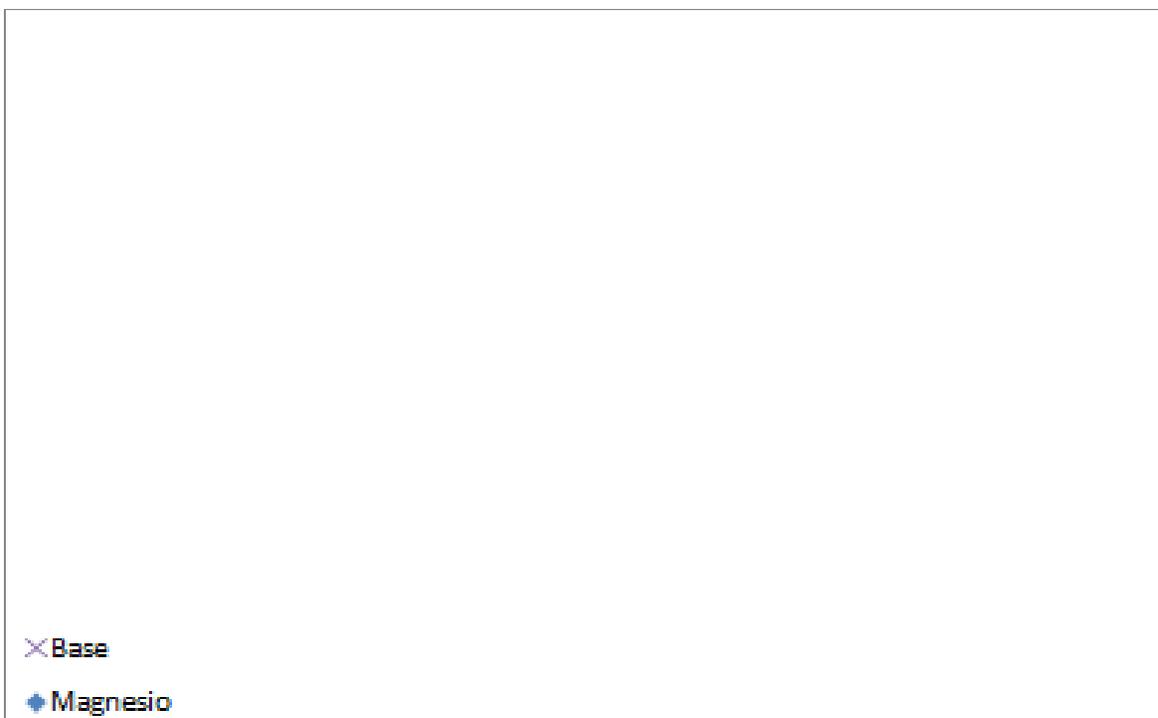


Figura 5.32 Coeficiente de expansión térmico para los vidrios que sustituyen el CaO por MgO

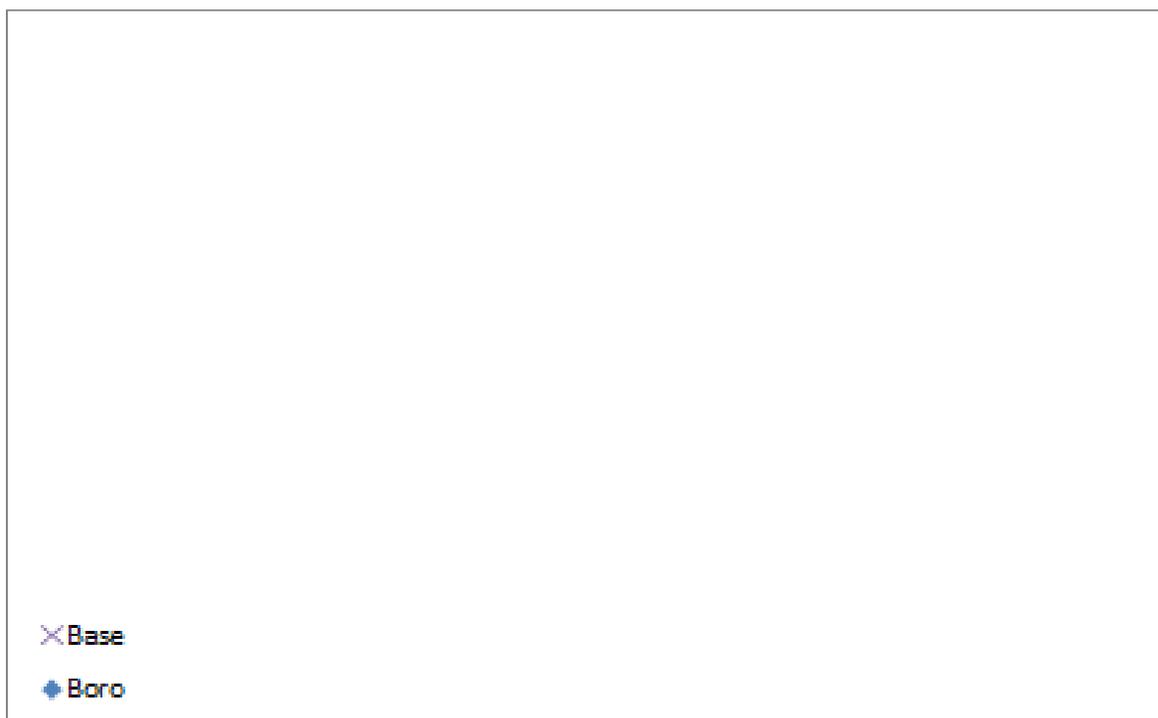


Figura 5.33 Coeficiente de expansión térmico para los vidrios que sustituyen el Al₂O₃ por B₂O₃

En la figura 5.34, que se muestra a continuación, se presentan simultáneamente los resultados del coeficiente de expansión térmico de todos los vidrios estudiados y se comparan con el vidrio de referencia.

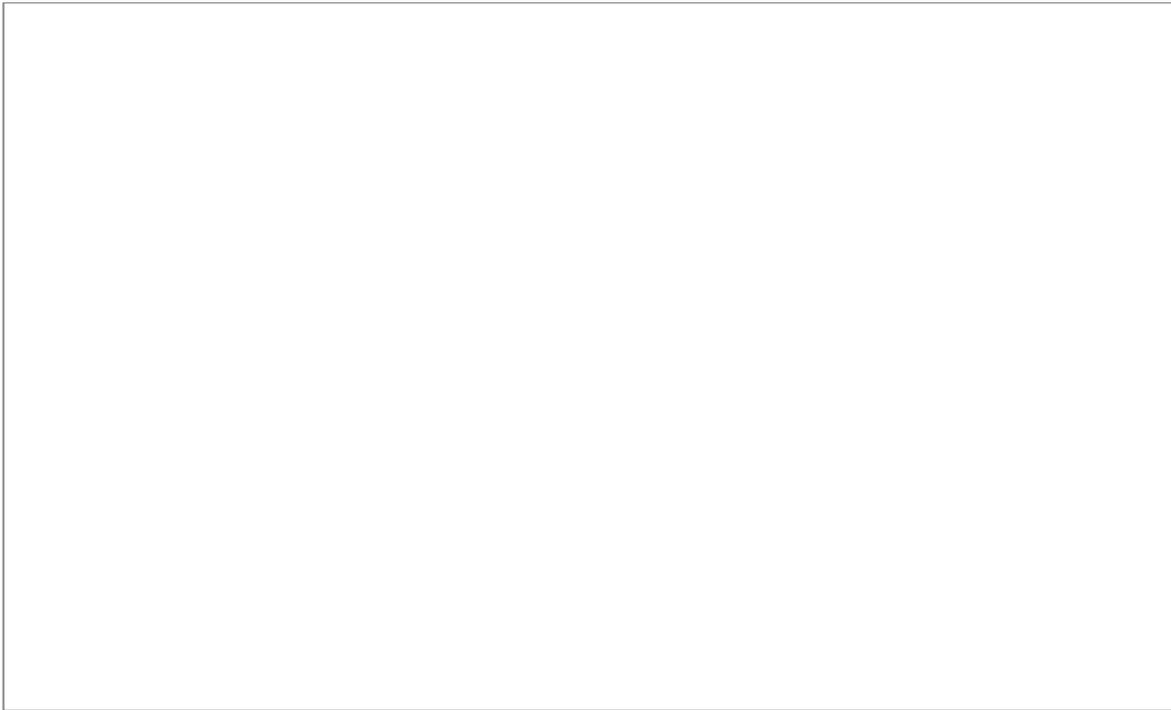


Figura 5.34 Coeficiente de expansión térmica para todos los vidrios estudiados

Tabla 5.11 Resultados del coeficiente de expansión térmica lineal ($\Delta T=270^{\circ}\text{C}$)

Muestra	$\alpha \times 10^6 [^{\circ}\text{C}^{-1}]$
Vidrio de referencia (V0)	
VL1	
VL3	
VL5	
VM1	
VM3	
VM5	
VB1	
VB3	
VB5	

Un vidrio con bajo coeficiente de expansión muestra una mejora en las propiedades buscadas. Los artículos de vidrio para servicio de mesa, así como cualquier artículo de vidrio, presenta una mejoría en la resistencia al choque térmico cuando su coeficiente de expansión térmico disminuye.

APENDICES

APÉNDICE "A"

ANÁLISIS TÉRMICO

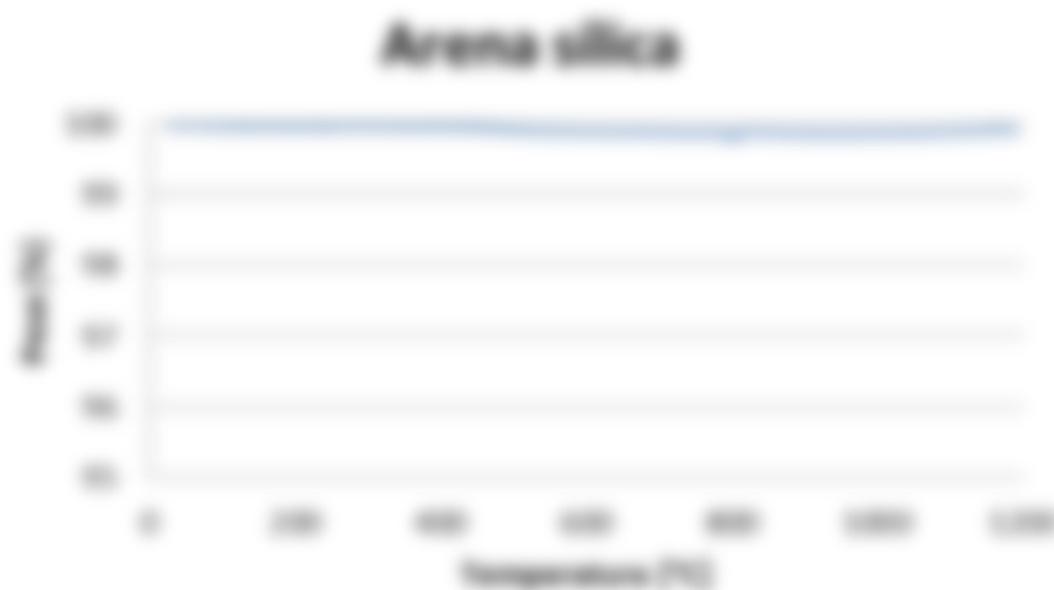


Figura 1.1 Termogravimetría de la arena sílica

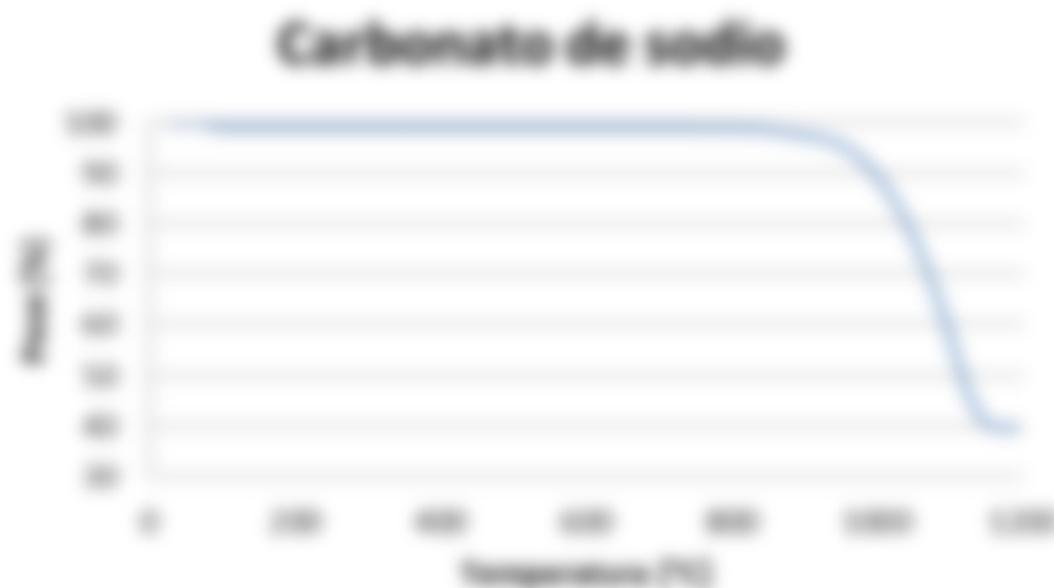


Figura 1.2 Termogravimetría del carbonato de sodio

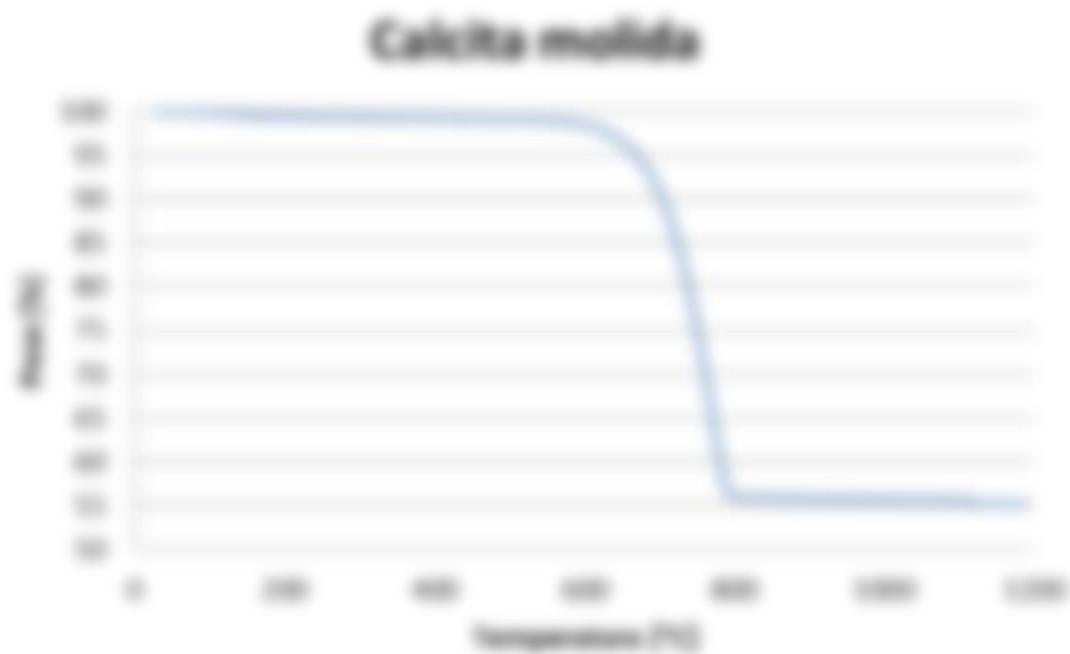


Figura 1.3 Termogravimetría de la calcita molida

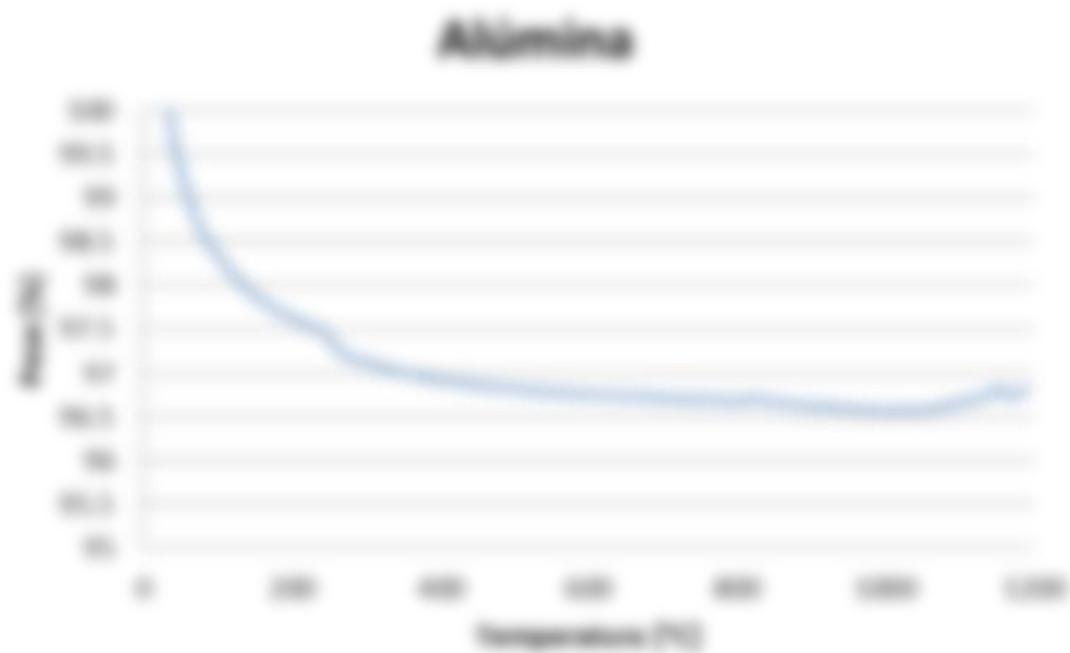


Figura 1.4 Termogravimetría de la alúmina

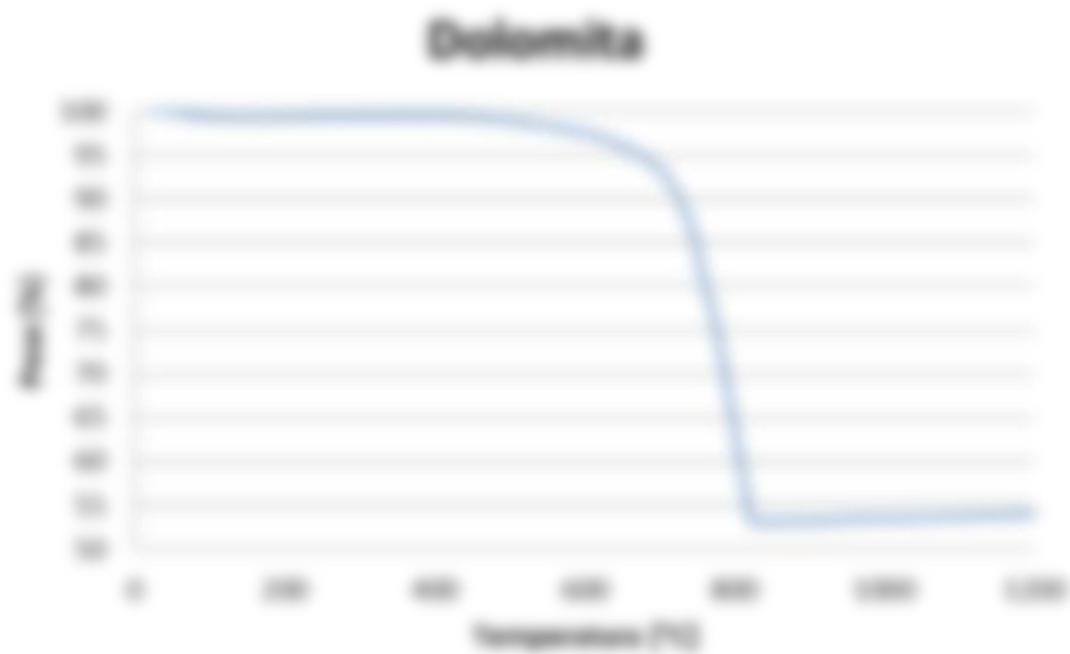


Figura 1.5 Termogravimetría de la dolomita



Figura 1.6 Termogravimetría del carbonato de litio

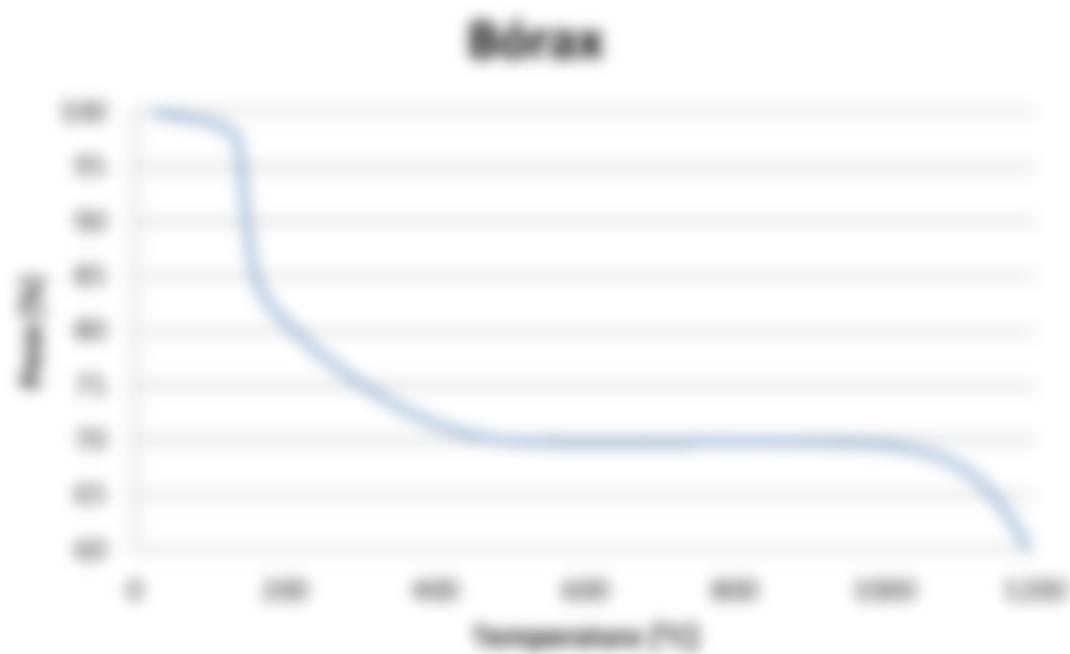


Figura 1.7 Termogravimetría del bórax

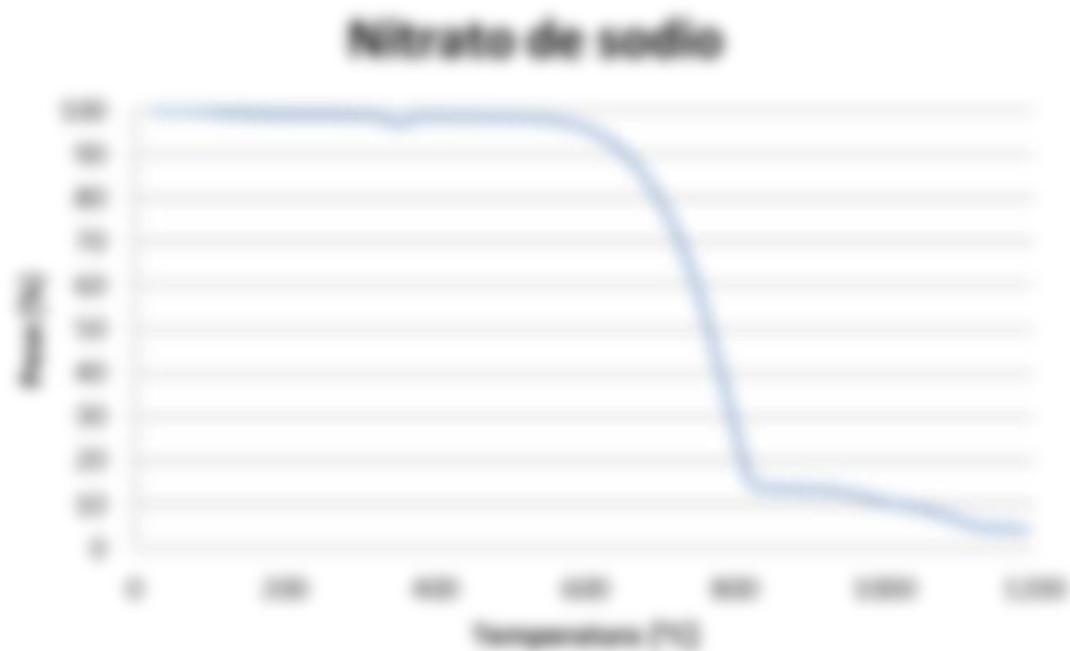


Figura 1.8 Termogravimetría del nitrato de sodio



Figura 1.9 Termogravimetría del sulfato de sodio

APÉNDICE “B”

ANÁLISIS QUÍMICO

1. Difracción de rayos X de las materias primas

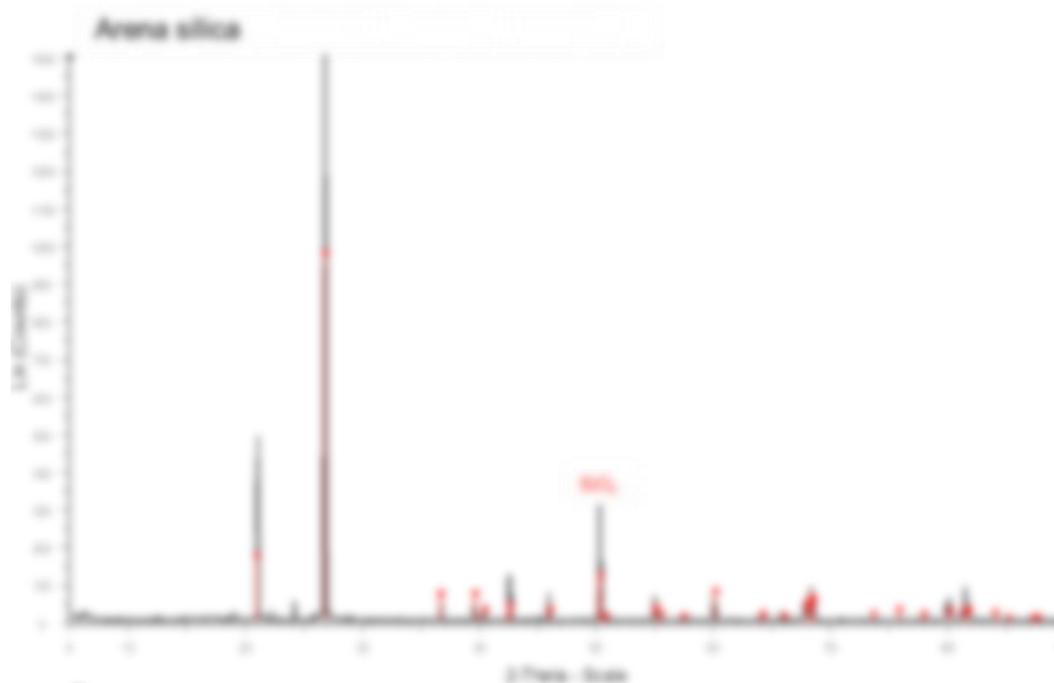


Figura 1.1 Difractograma de la arena sílica

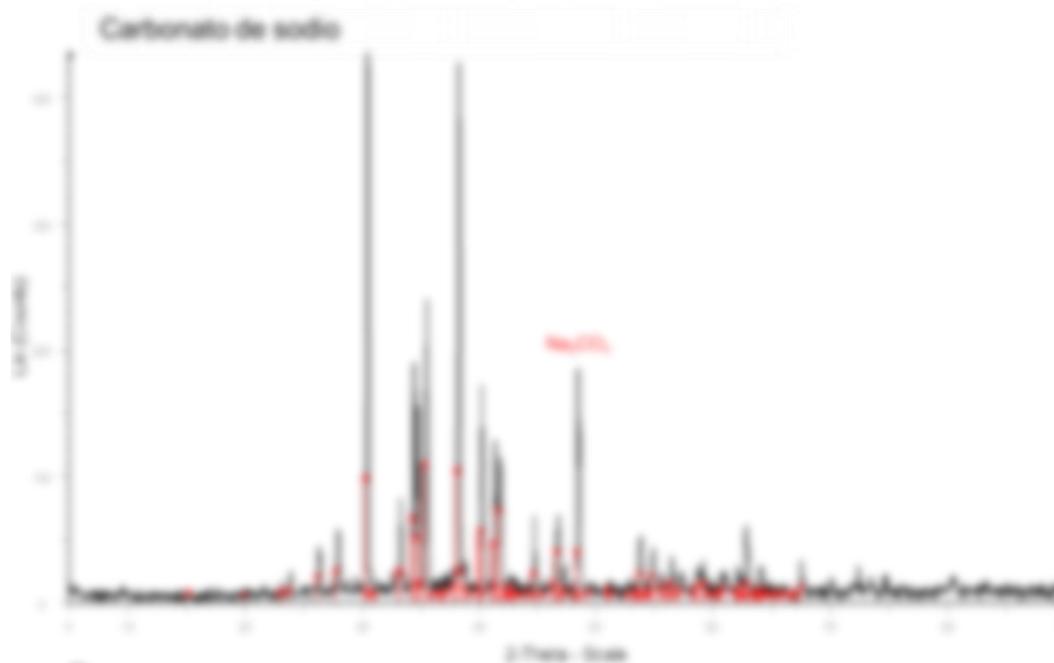


Figura 1.2 Difractograma del carbonato de sodio

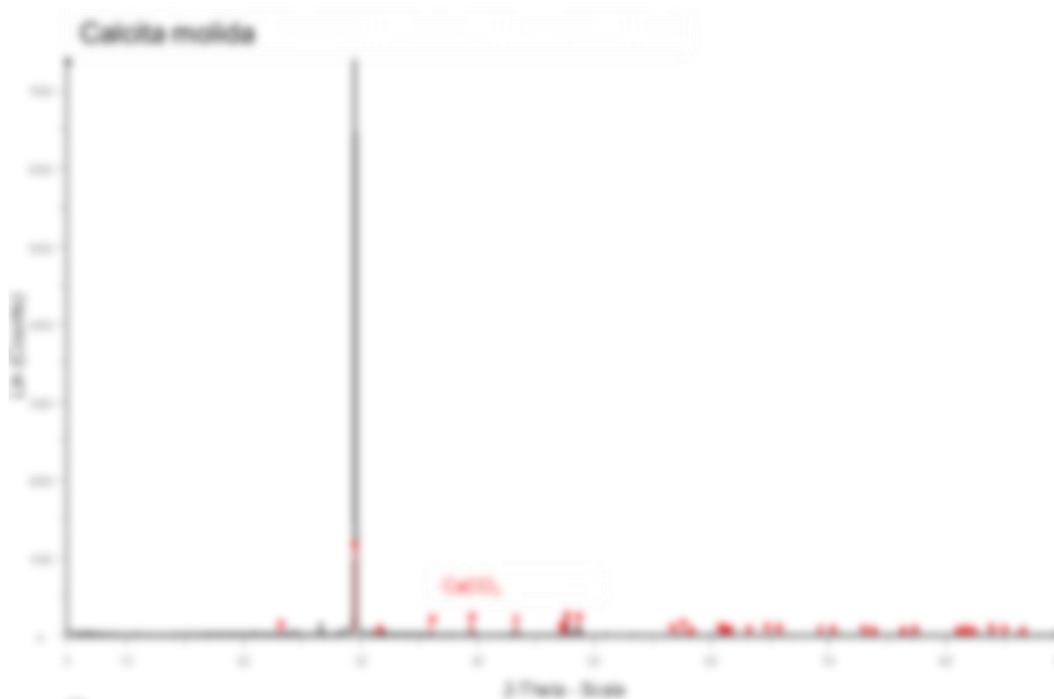


Figura 1.3 Difractograma de la calcita molida

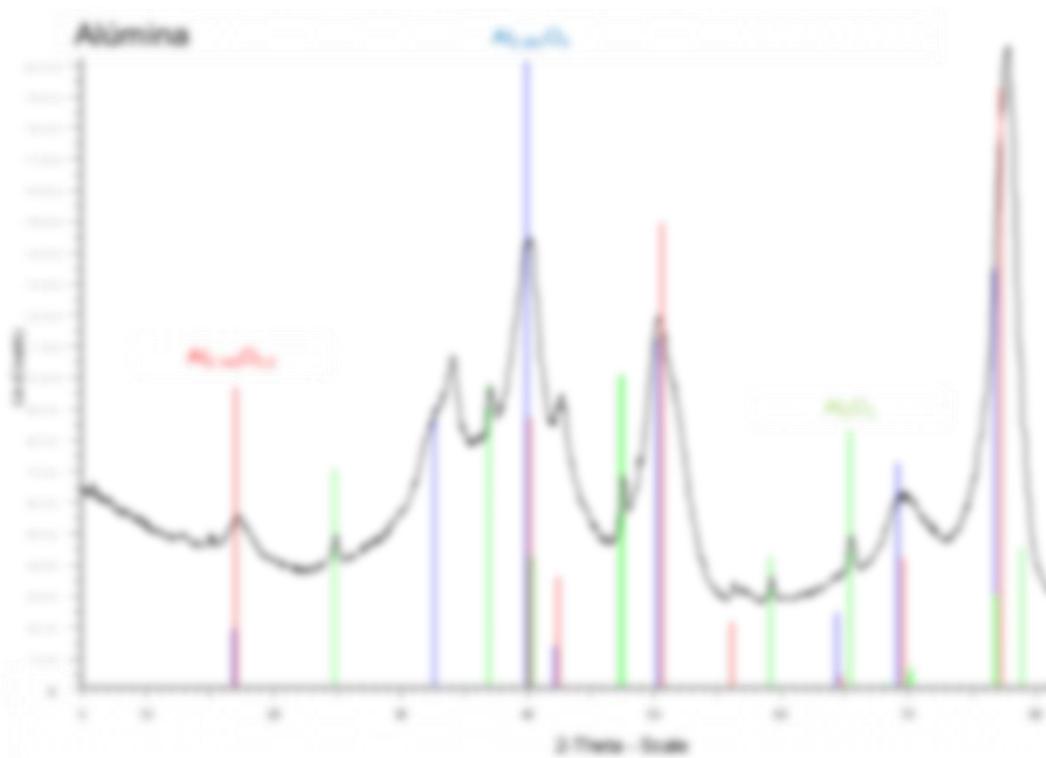


Figura 1.4 Difractograma de la alúmina

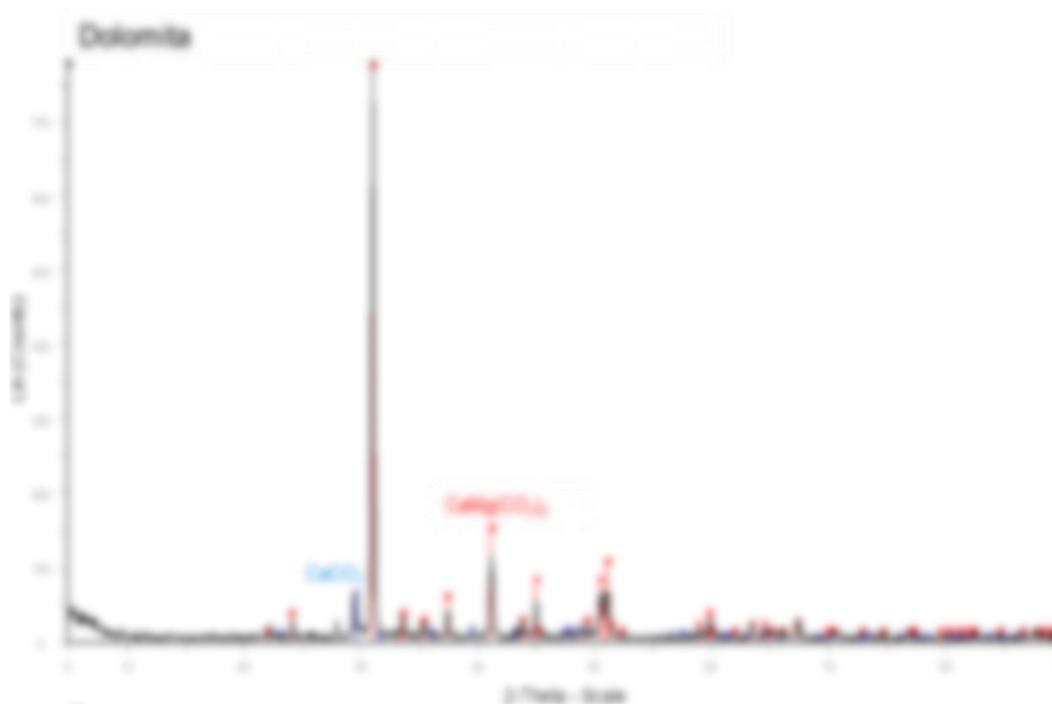


Figura 1.5 Difractograma de la dolomita

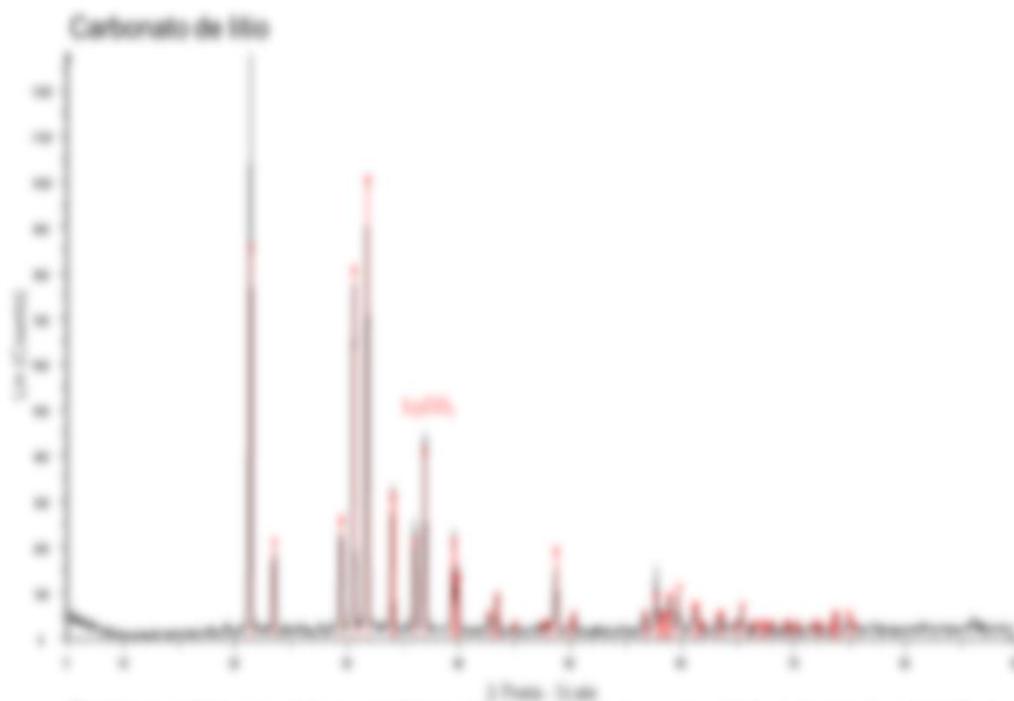


Figura 1.6 Difractograma de la carbonato de litio

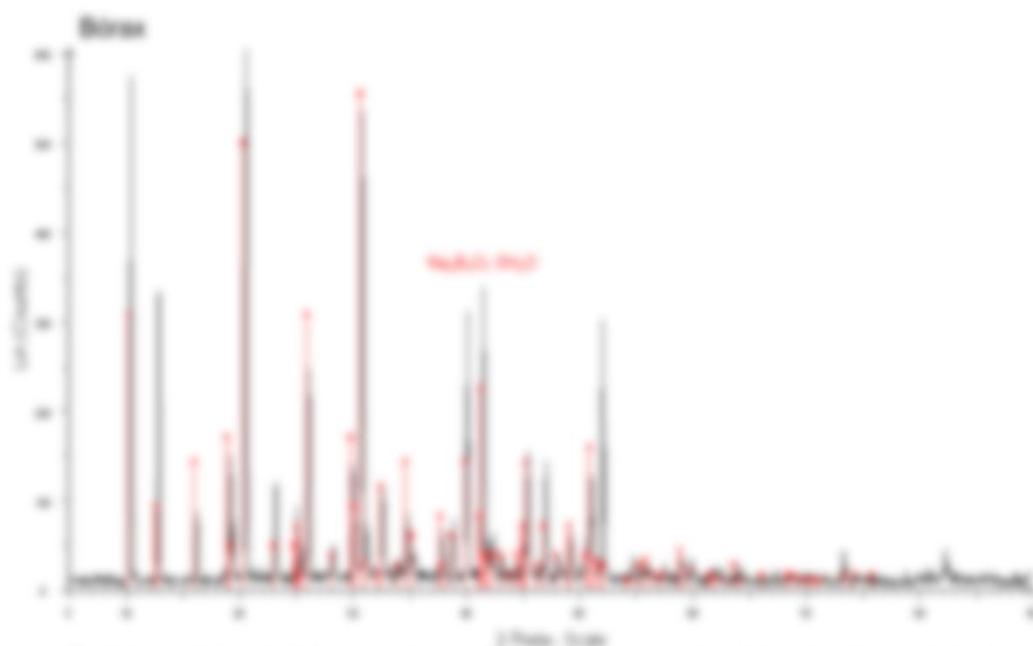


Figura 1.7 Difractograma del bórax

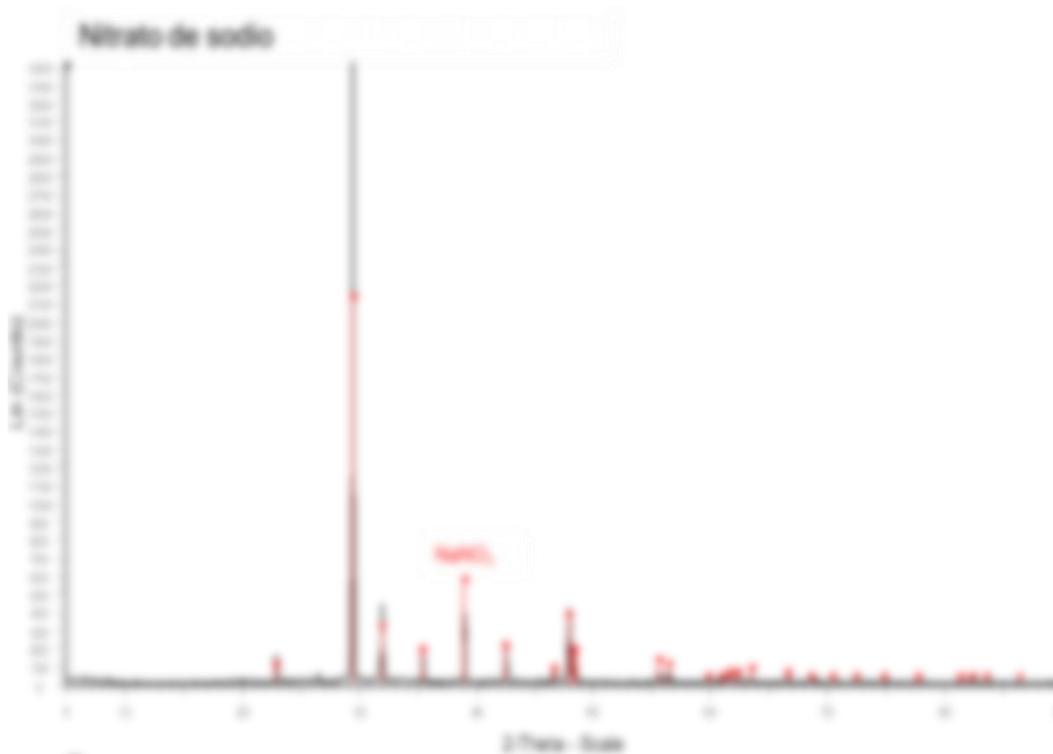


Figura 1.8 Difractograma del nitrato de sodio

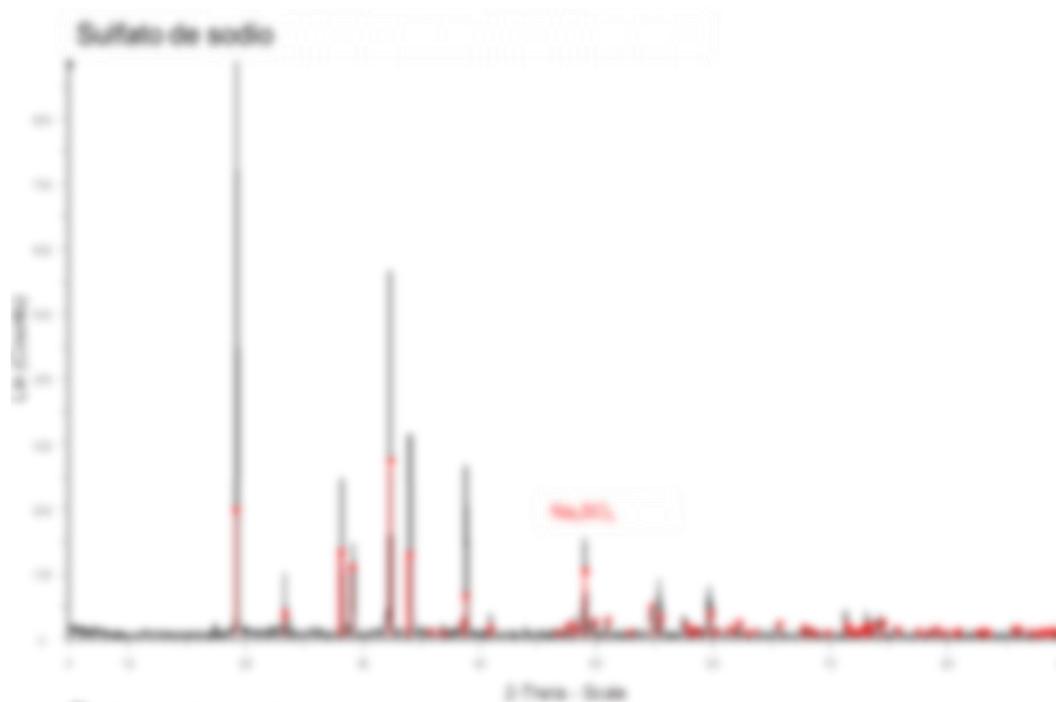


Figura 1.9 Difractograma del sulfato de sodio

2. Dispersión de rayos X de los vidrios

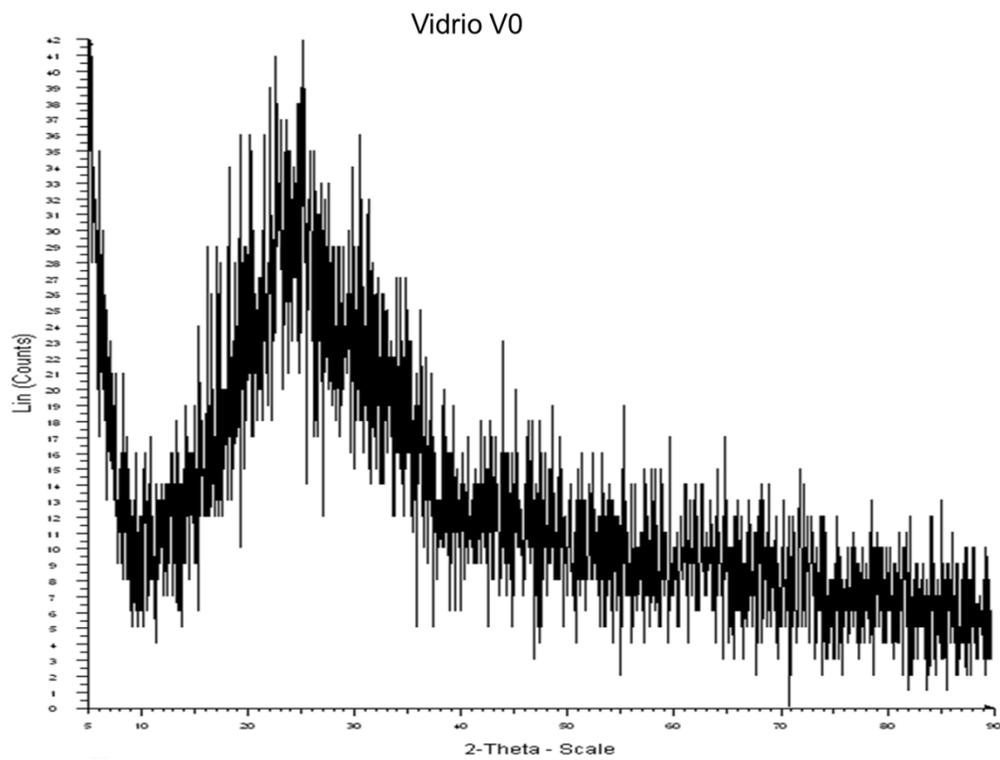


Figura 2.1 Patrón de difracción del vidrio V0

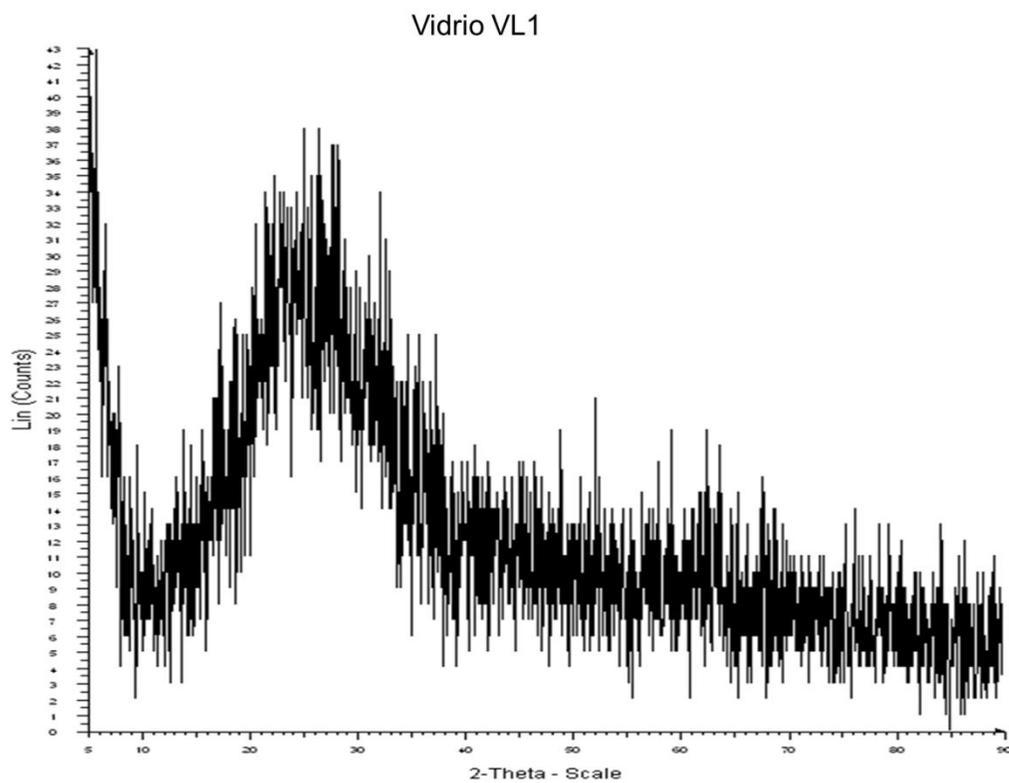


Figura 2.2 Patrón de difracción del vidrio VL1

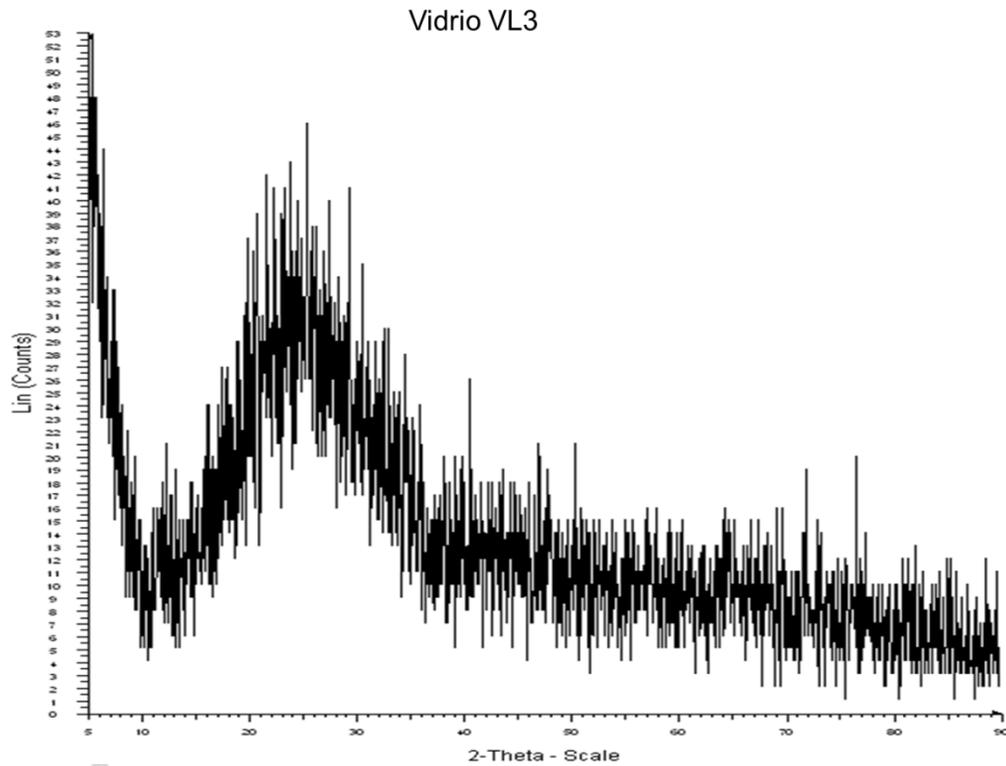


Figura 2.3 Patr3n de difracci3n del vidrio VL3

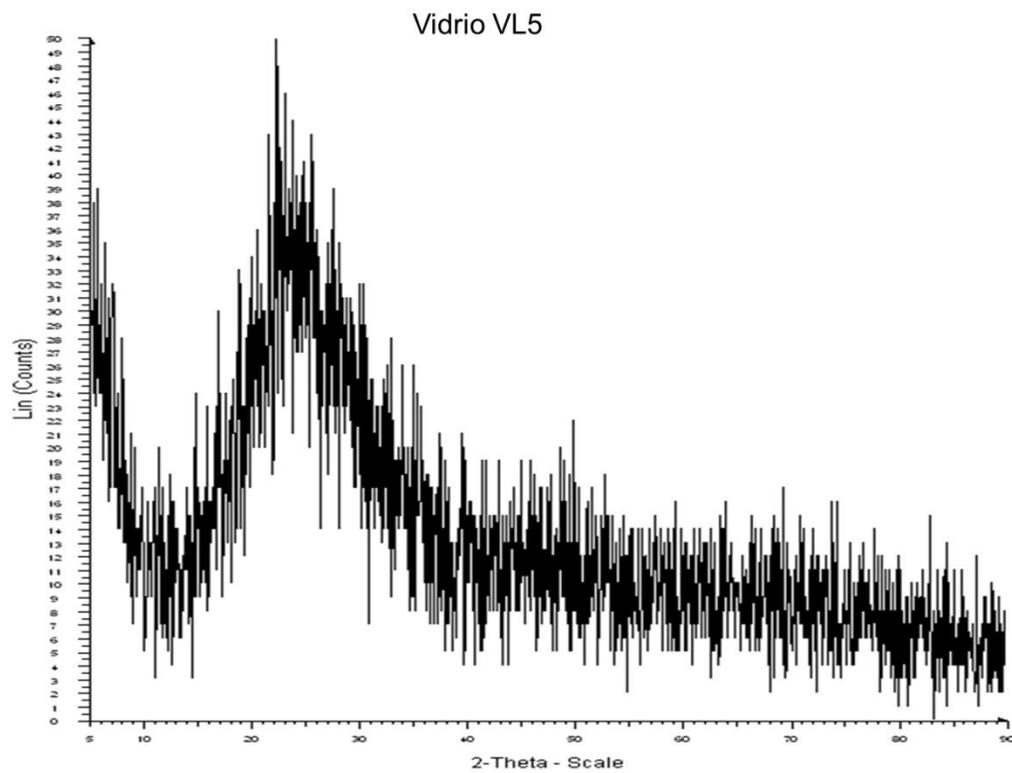


Figura 2.4 Patr3n de difracci3n del vidrio VL5

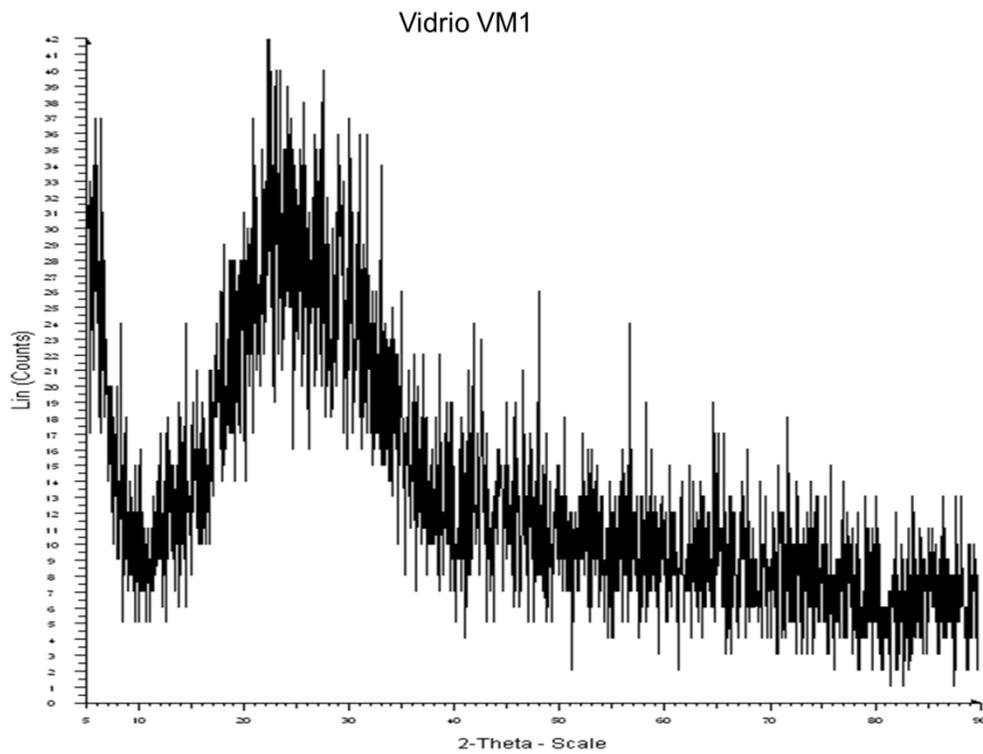


Figura 2.5 Patrón de difracción del vidrio VM1

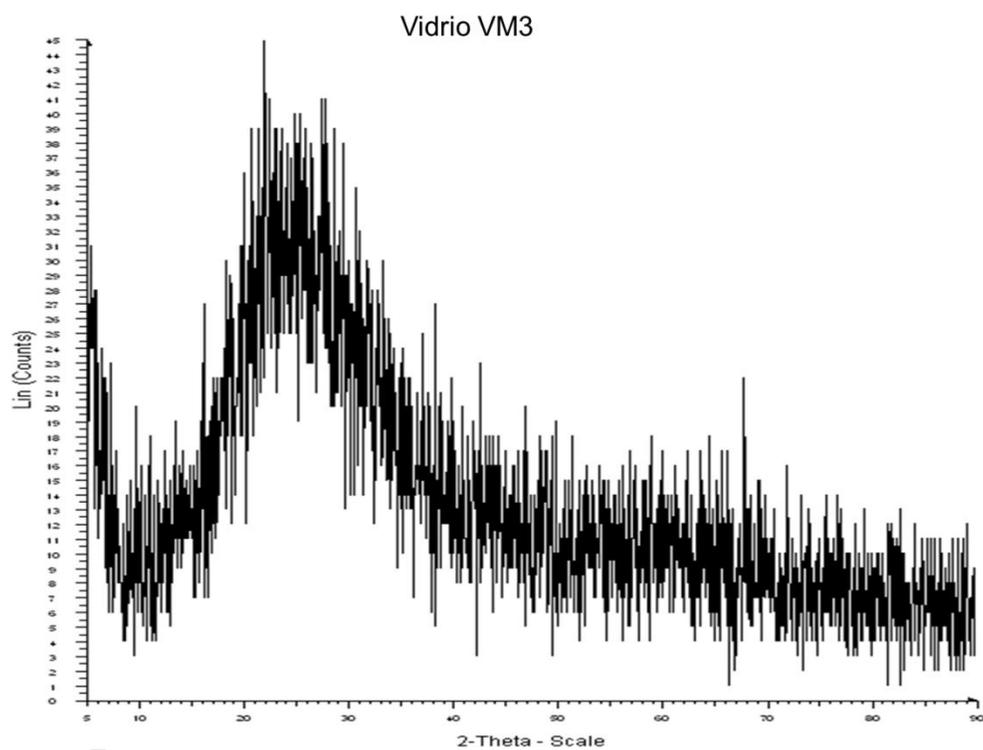


Figura 2.6 Patrón de difracción del vidrio VM3

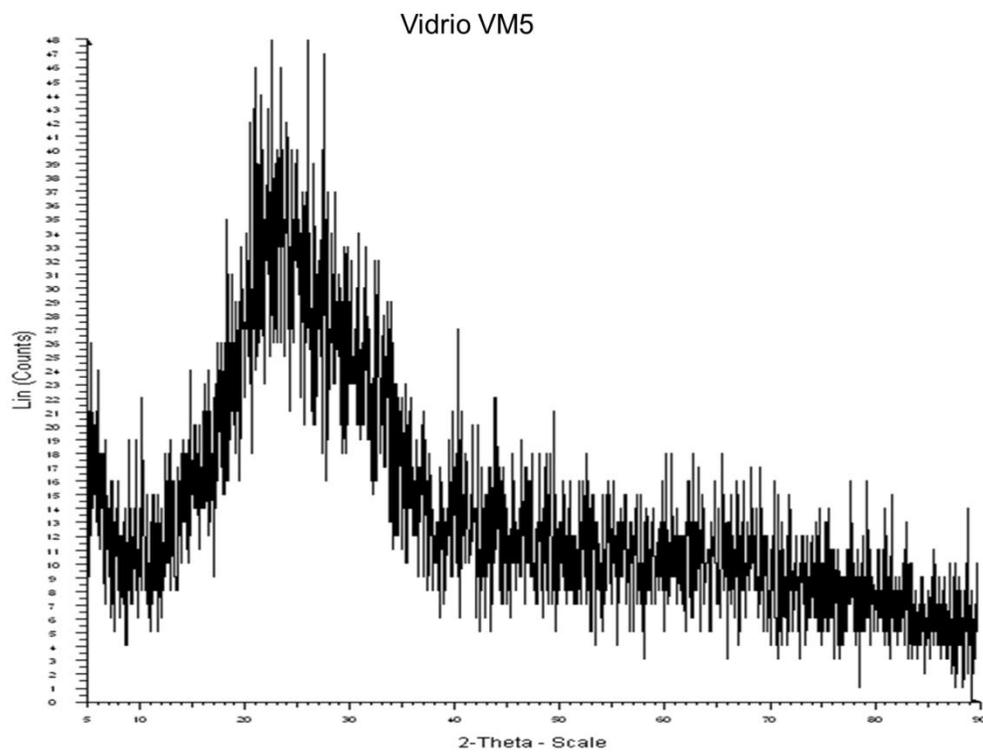


Figura 2.7 Patrón de difracción del vidrio VM5

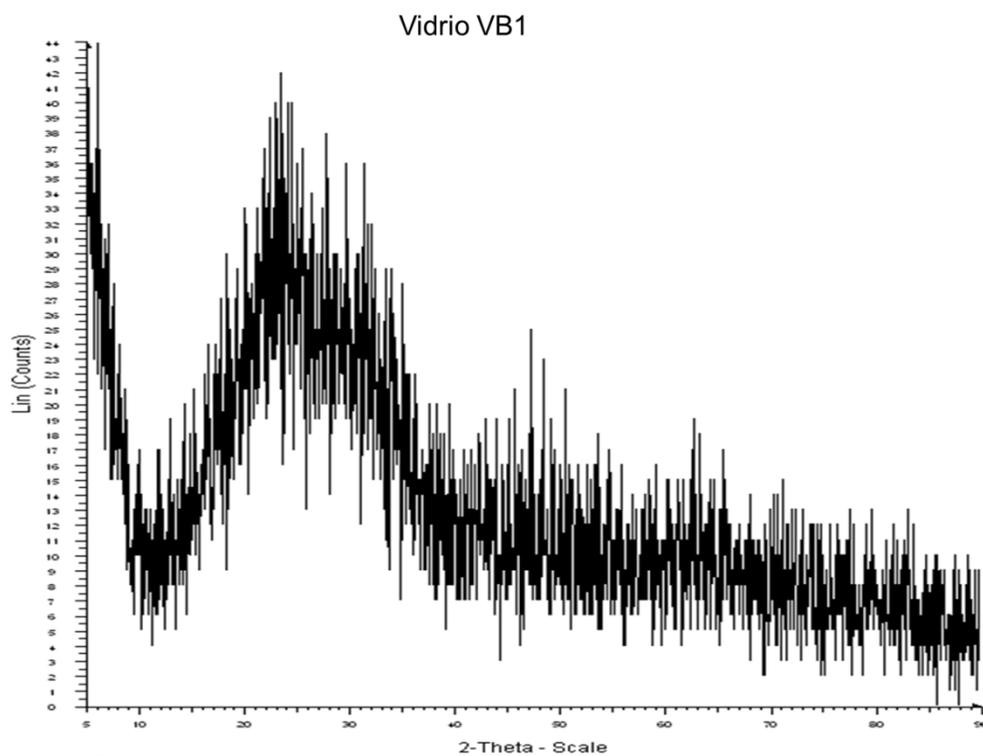


Figura 2.8 Patrón de difracción del vidrio VB1

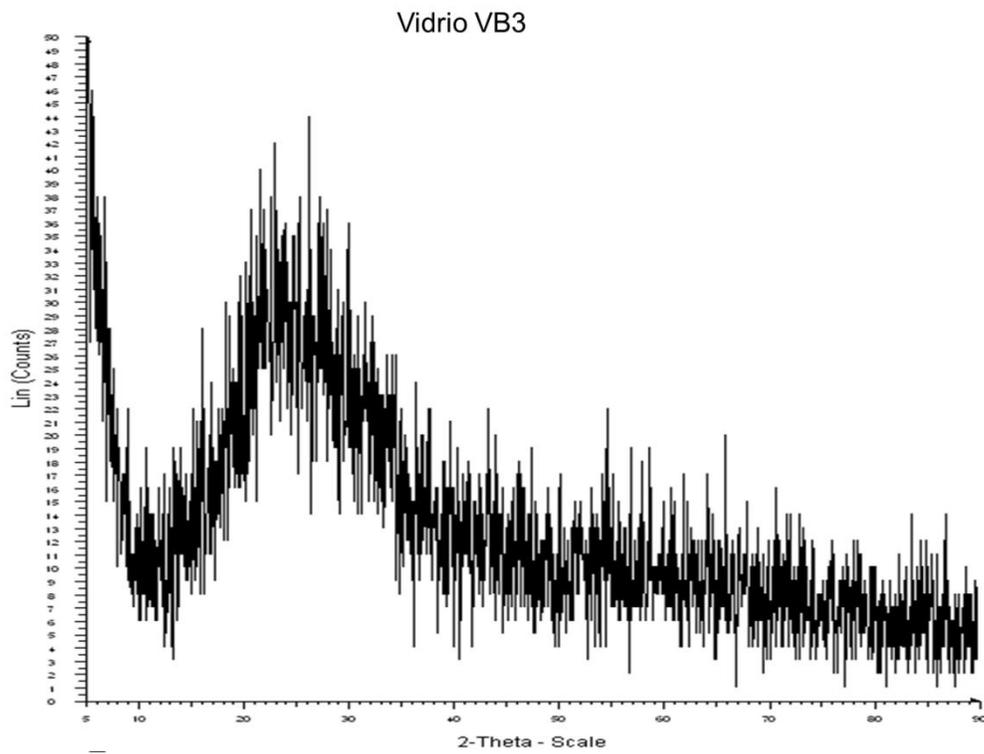


Figura 2.9 Patrón de difracción del vidrio VB3

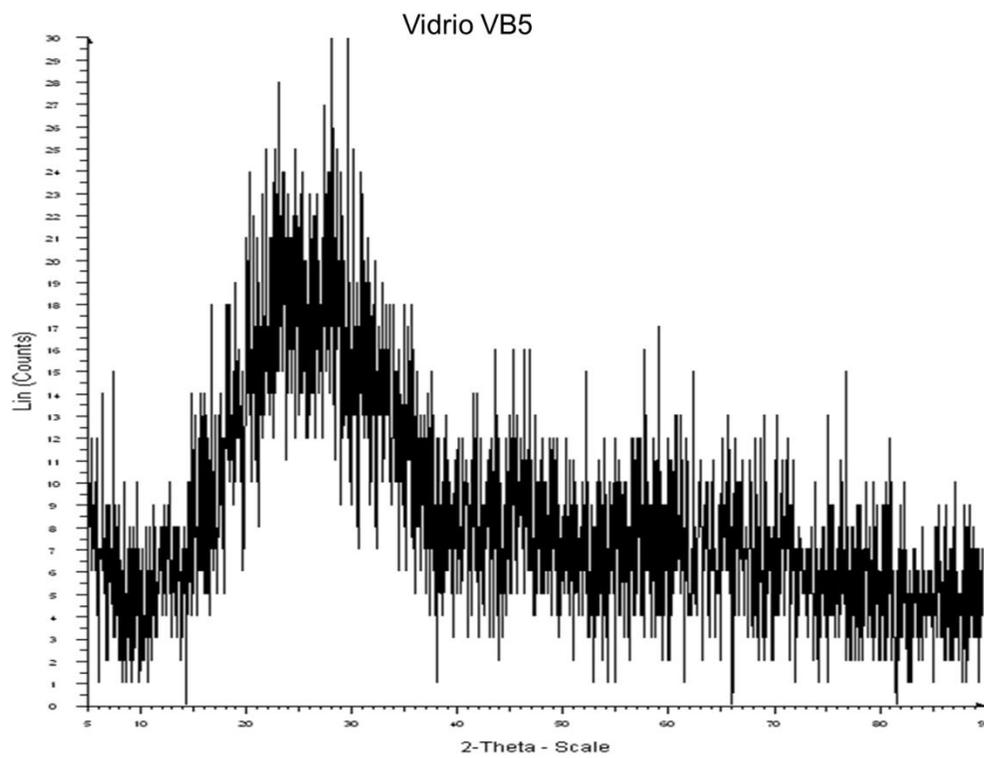


Figura 2.10 Patrón de difracción del vidrio VB5

APÉNDICE “C”

PROPIEDADES MECÁNICAS

1. Resistencia a la flexión

Tabla 1.1 Resultados de la resistencia a la flexión en cuatro puntos para el vidrio de referencia

V0 [MPa]
Promedio ± Desviación estándar

Tabla 1.2 Resultados de la resistencia a la flexión en cuatro puntos para los vidrios con litio

VL1 [MPa]	VL3 [MPa]	VL5 [MPa]
Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar

Tabla 1.3 Resultados de la resistencia a la flexión en cuatro puntos para los vidrios con magnesio

VM1 [MPa]	VM3 [MPa]	VM5 [MPa]
Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar

Tabla 1.4 Resultados de la resistencia a la flexión en cuatro puntos para los vidrios con boro

VB1 [MPa]	VB3 [MPa]	VB5 [MPa]
Promedio \pm Desviación estándar	Promedio \pm Desviación estándar	Promedio \pm Desviación estándar

Tabla 2.1 Resultados de las 36 pruebas para la determinación del módulo de Young y la dureza para cada uno de los vidrios

4. Resistencia al impacto

Tabla 1.1 Resultados de la resistencia al impacto para el vidrio de referencia

V0 [N m]
Promedio ± Desviación estándar

Tabla 1.2 Resultados de la resistencia al impacto para los vidrios con litio

VL1 [N m]	VL3 [N m]	VL5 [N m]
Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar

Tabla 1.3 Resultados de la resistencia al impacto para los vidrios con magnesio

VM1 [N m]	VM3 [N m]	VM5 [N m]
Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar

Tabla 1.4 Resultados de la resistencia al impacto para los vidrios con boro

VB1 [N m]	VB3 [N m]	VB5 [N m]
Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar	Promedio ± Desviación estándar

Capítulo 8

REFERENCIAS

1. Navarro JMF. *El Vidrio*. Segunda ed. Madrid; 1991.
2. Morey GW. *The properties of glass*: Reinhold; 1938.
3. Vogel W, Kreidl NJ, Lense E. *Chemistry of glass*: American Ceramic Society; 1985.
4. Paul A. *Chemistry of Glasses*: Springer; 1990.
5. Le Bourhis E. Mechanical Strength of Glass. *Glass*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007:135-159.
6. Falk G, Lernet, Scholssorsch. *Metalotecnica fundamental*; 1986.
7. William D. Callister J. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Vol 1. Barcelona; 2007.
8. Naray-Szabo I, Ladik J. Strength of Silica Glass. *Nature*. 1960;188(4746):226-227.
9. Griffith AA. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*. 1921;221.
10. Donald IW. Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. *Journal of Materials Science*. 1989/12/01 1989;24(12):4177-4208.
11. Kingston JGR, Hand RJ. Compositional effects on the fracture behaviour of alkali-silicate glasses. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. 2000;23(8):685-690.
12. Dietzel A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasung Vorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. *Z. Elektrochem*. 1942;48:9-23.
13. Inglis CE. Stresses in a plate due to pressure of cracks and sharp corners. *Transactions of the Royal Institute of Naval Architects*. 1913;55:219-241.
14. Kurkjian CR, Gupta PK, Brow RK, Lower N. The intrinsic strength and fatigue of oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003;316(1):114-124.
15. Charles R. Kurkjian PKG, Richard K. Brow. The strength of silicate glasses: what do we know, what do we need to know? *International Journal of Applied Glass Science*. 2010;1:12.
16. Gupta PK, Kurkjian CR. Intrinsic failure and non-linear elastic behavior of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005;351(27-29):2324-2328.
17. Michalske TA, Freiman SW. A molecular interpretation of stress corrosion in silica. *Nature*. 1982;295(5849):511-512.
18. F. Celarie SP, D. Bonamy, L. Ferrero, E. Bouchaud, C. Guillot and C. Marliere. Glass Breaks Like Metal but Not at the Nanometer Scale. *Physical Review Letter*. 2003;90(7):075504.075501-075504.075504.
19. Mould RE, Southwick RD. Strength and Static Fatigue of Abraded Glass Under Controlled Ambient Conditions: I, General Concepts and Apparatus. *Journal of the American Ceramic Society*. 1959;42(11):542-547.
20. Nordberg ME, Mochel EL, Garfinkel HM, Olcott JS. Strengthening by Ion Exchange. *Journal of the American Ceramic Society*. 1964;47(5):215-219.

21. Fletcher PC, Tillman JJ. Effect of Silicone Quenching and Acid Polishing on the Strength of Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1964;47(8):379-381.
22. Barsom JM. Fracture of Tempered Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1968;51(2):75-78.
23. M. R. Sozanski AKV. Strengthening of glass tubes and containers by flame-sprayed glazing. *American Ceramic Society Bulletin*. 1987;66.
24. Yashchishin IN, Zheplinskii TB, Matskyavichus DY, et al. Strengthening glass containers by a thermochemical flame method. *Glass and Ceramics*. 1989;46(1):7-9.
25. Fabes BD, Uhlmann DR. Strengthening of Glass by Sol-Gel Coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(4):978-988.
26. Hand RJ, Wang FH, Ellis B, Seddon AB. Glass Strengthening Using Ormosil Polymeric Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998;13(1-3):695-699.
27. Zuccelli P. Oxycombustion for glass conditioning and fire polishing. *International Glass Journal*. 2004;133:26-31.
28. Rivard JD, K. B. Sabau, A. Ohriner, E. K. Ludtka, G. M. Tiegs, T. N. Stiglich, J. J. . The Use of High Density Infrared Heating for Surface Modification/Coatings Processes. *BOOK- INSTITUTE OF MATERIALS*. 2006;807:139-146
29. Hand RJS, A. B. An hypothesis on the nature of Griffith's cracks in alkali silicate and silica glasses. *Physics and chemistry of Glasses*. 1997;38:11-14.
30. Sehgal J, Ito S. A New Low-Brittleness Glass in the Soda-Lime-Silica Glass Family. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81(9):2485-2488.
31. Zarzycki J. *Glasses and the vitreous state*: Cambridge University Press; 1991.
32. Yordanos Bisrat RJH. The effect of alkaline-earth ions on the mechanical properties of silicate glasses. 2003.
33. Hand RJ, Tadjiev DR. Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010;356(44–49):2417-2423.
34. de Oliveira APN, Leonelli C, Manfredini T, et al. Properties of glasses belonging to the Li₂O-ZrO₂-SiO₂ system. *Physics and chemistry of Glasses*. 1998;39(4):213-221.
35. Radovan Karel JKMC. Properties of selected zirconia containing silicate glasses. *Ceramics-Silikáty*. 2006;50:78-82.
36. Richard K. Brow NPL, Adam J. Lang, Charles R. Kurkijan|. Structure and the Intrinsic Strength of Glass. 2002.
37. Pukh VP, Baikova LG, Kireenko MF, Tikhonova LV, Kazannikova TP, Sinani AB. Atomic structure and strength of inorganic glasses. *Physics of the Solid State*. 2005/05/01 2005;47(5):876-881.
38. L. G. Baikova VPP, Yu. K. Fedorov, A. B. Sinani, L. V. Tikhonova. Mechanical Properties of Phosphate Glasses as a Function of the Total Bonding Energy per Unit Volume of Glass. *Glass Physics and Chemistry*. 2007;34:126-131.
39. Kaur G, Pandey OP, Singh K. Effect of modifiers field strength on optical, structural and mechanical properties of lanthanum borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358(18–19):2589-2596.
40. International A. Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture). Vol ASTM C158; 2003.
41. Askeland DR, Phulé PP. *Ciencia E Ingeniería de Los Materiales*: Cengage Learning Latin America; 2004.

42. International A. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. Vol ASTM E 1876; 2003.
43. W. C. Oliver GMP. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. 1992;7(6):1564-1583.
44. A. Rico MAG, E. Otero, J. Rodríguez. Nanoindentación en materiales cerámicos: efecto de la carga y de la geometría del indentador. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2007;46(5):253-258.
45. Donald R. Askeland PPP. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. 4ta ed; 2004.
46. Winter M. <http://www.webelements.com/>. Accessed 03/12/13.
47. Luisa Duraes BFOC, Regina Santos, António Correia, José Campos, António Portugal. Fe₂O₃/aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Elsevier*. 2007:199-210.
48. M. Garza García JLC, C. A. Gutiérrez Chavarría, J. C. Rendón Angeles y F. Valle Fuentes. Study of a Mixed Alkaline-Earth Effect on Some Properties of Glasses of the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ System. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2007;46(3):153-162.
49. Swenson J, Adams S. Mixed Alkali Effect in Glasses. *Physical Review Letters*. 2003;90(15):155507.