



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias con Línea Terminal Construcción

Difusión de nanopartículas de zirconia en vidrios que se usen en la industria de la construcción, para hacerlos resistente al impacto.

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

Presenta:

Ing. Alejandro Valadez Perea

Dirigido por:

Dr. Salvador Jiménez García

SINODALES

Dr. Salvador Jiménez García
Presidente

Dr. Juan Bosco Hernández Zaragoza
Secretario

Dr. Teresa López Lara
Vocal

Dr. Jaime Horta Rangel
Suplente

Dr. Jorge Luis Alamilla López
Suplente

Ing. Jorge Martínez Carrillo
Director de la Facultad de Ingeniería

Firma

Firma

Firma

Firma

Firma

Dr. Sergio Quesada Aldana
Director de Investigación y
Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Diciembre, 2002
México

No. Adq. TS 67647

No. Título _____

Clas. 666.13

V175d

Ej. 1

RESUMEN

En el presente estudio, se Infiltraron vidrios comerciales con nanoparticulas de zirconia con el fin de modificar sus propiedades mecánicas. El proceso aquí desarrollado permite que las nanoparticulas de zirconia se distribuyan homogéneamente dentro de la matriz vítrea. Los compositos sintetizados se caracterizaron por análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido(SEM) y mapeo de dispersión de electrones(EDS). Además, se llevaron a cabo métodos de ensayo ASTM de resistencia al impacto, densidad, dureza Knoop. Se encontró que las propiedades son mejores aunque no se ha determinado el punto máximo.

(**Palabras clave:** vidrios, zirconia, materiales, nuevos materiales, DTA, TGA, DRX, SEM, EDS).

SUMMARY

In the present study, zirconia nanoparticles were infiltrated into commercial glass to modify their mechanical properties. The process developed allows a homogeneous distribution of the nanoparticles within the glassy matrix. Differential Thermal analysis(DTA), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (DRX), Scanning electron Microscopy (SEM) and Electron Dispersion Scattering(EDS) mapping analysis were utilized to characterize the resulting composites. Besides, these and with a view of determining mechanical properties, ASTM Test Methods for impact resistance, density , Knoop indentation hardness. It was found that the properties are better although the maximum point has not been determined.

(**Key words:** glass, zirconia, materials, new material, DTA, TGA, DRX, SEM, EDS,)

DEDICATORIAS

Esta tesis se la dedico a mi familia por todo los sacrificios que hicieron mientras yo terminaba este postgrado.

INDICE GENERAL

	Página
Resumen.....	i
Summary.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice general.....	v
Índice de tablas.....	viii
Índice de figuras.....	ix
I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. Antecedentes y justificaciones.....	2
I.2. Objetivo.....	3
I.3. Hipótesis.....	3
II. ESTADO DEL ARTE.....	4
II.1. Descripción del problema.....	4
II.2. Proceso de elaboración del vidrio.....	4
II.2.1. Reacciones de los componentes y formación del vidrio.....	5
II.2.2. Reacciones en el sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$.....	6
II.2.3. Reacciones en el sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$.....	9
II.2.4. Métodos para el estudio de las reacciones de los componentes.....	14
II.2.5. Disolución del excedente de sílice.....	16
II.2.6. Afinado y homogenización del vidrio.....	18
II.2.7. Reposo y acondicionamiento térmico.....	20
II.2.8. Procedimientos de conformación y moldeo del vidrio.....	20
II.2.9. Enfriamiento.....	21

II.3.	Filtración y permeabilidad en sólidos.....	22
II.4.	Difusión.....	25
II.4.1.	Mecanismo de difusión en sólidos.....	26
II.4.2.	Primera ley de Fick.....	29
II.4.3.	Difusión en estado constante.....	35
II.4.4.	Difusión en estado inestable.....	37
II.4.5.	Segunda ley de Fick.....	38
II.4.6.	Interacción entre sólido y líquido.....	41
II.4.7.	Coeficiente de difusión.....	44
II.5.	Zirconia.....	45
II.5.1.	Transformación martensítica.....	46
II.6.	Resistencia al impacto de los materiales.....	47
III.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	48
III.1.	Preparación de los especímenes.....	48
III.2.	Análisis térmico diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA).....	48
III.3.	Análisis rayos X.....	49
III.4.	Caracterización microestructural.....	49
III.5.	Caracterización estructural.....	49
III.6.	Incremento de la densidad con el tiempo de infiltración.....	49
III.7.	Determinación de la dureza de los vidrios infiltrados.....	50
III.8.	Determinación de resistencia al impacto.....	50
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
IV.1.	Análisis térmico diferencial y Análisis Termogravimétrico.....	52
IV.2.	Difracción de Rayos X.....	54
IV.3.	Caracterización microestructural.....	55
IV.4.	Caracterización estructural.....	57
IV.5.	Incremento de la densidad con el tiempo de filtración.....	62
IV.6.	Determinación de la dureza de los vidrios infiltrados.....	66
IV.7.	Determinación de la resistencia al impacto.....	68
V.	CONCLUSIONES.....	69

VI. REFERENCIAS.....	70
VII. APÉNDICE.....	72
A. Fotografías del vidrio normal y tratado.....	72
B. Resultados de pruebas mecánicas.....	74
C. Formulas.....	89
D. Definiciones.....	91
E. Equipo utilizado.....	92
F. Artículo internacional.....	94

INDICE DE TABLAS

	Pagina
Tabla 2.1: Transformación térmica en el sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CO}_2$.....	7
Tabla 2.2: Transformación térmica en el sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$.....	10
Tabla 2.3: Transformación térmica $10\text{SiO}_2\text{-4CaCO}_3\text{-4Na}_2\text{SO}_2\text{-0.25C}$.....	14

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1: Difusión de dos gases.....	25
Figura 2.2: Energía potencial de los átomos.....	28
Figura 2.3(a): Primer mecanismo de difusión.....	30
Figura 2.3(b): Segundo mecanismo de difusión.....	30
Figura 2.3(c): Tercer mecanismo de difusión.....	31
Figura 2.4: Desplazamiento neto de una partícula.....	32
Figura 2.5: Gradiente de concentración en el medio difuso.....	33
Figura 2.6: Perfil de concentración en la difusión de estado constante.....	36
Figura 2.7: Esquema de la permeación de un gas en estado estacionario.....	37
Figura 2.8: Cambios en el perfil de concentración con respecto a la distancia.....	38
Figura 2.9: Partícula de difusión en un elemento volumétrico....	38
Figura 2.10: Concepto de ángulo de contacto.....	42
Figura 2.11: Angulo de contacto y capacidad de humidificación.....	45
Figura 3.1: Maquina para prueba de impacto.....	51
Figura 3.2: Probeta para ensayo de impacto.....	51
Figura 4.1: Análisis térmico diferencial de zirconia.....	53
Figura 4.2: Análisis termogravimétrico de zirconia y vidrio.....	53
Figura 4.3: Difracción de rayos X de la zirconia y vidrio.....	55
Figura 4.4: Micrografía de un vidrio con ZrO_2	56
Figura 4.5(a): Mapeo distributivo de Si, por (EDX).....	56
Figura 4.5(b): Mapeo distributivo de Zr, por (EDX).....	57
Figura 4.6: Imagen de alta resolución de nanopartículas de zirconia.....	58
Figura 4.7: Muestra del sistema policristalino.....	58
Figura 4.8: Barrido por dispersión de energía (EDS).....	59

Figura 4.9: Difracción de electrones.....	59
Figura 4.10: Micrográfica (TEM) de zirconia monoclinica.....	60
Figura 4.11: Barrido por dispersión de energía(EDS).....	60
Figura 4.12: Tamaño de nanoparticulas de zirconia.....	61
Figura 4.13(a,b): Lavado del vidrio con agua natural y secado..	62
Figura 4.14(a,b): Lavado del vidrio con agua PH=7 y secado.....	63
Figura 4.15: Volumen de nanoparticulas de zirconia.....	63
Figura 4.16: Colocación del vidrio en el recipiente.....	64
Figura 4.17: Esquema del dispositivo para infiltrar vidrios.....	65
Figura 4.18: Incremento de zirconia.....	65
Figura 4.19: Aumento de densidad.....	66
Figura 4.20: Determinación de la dureza.....	67
Figura 4.21: Determinación del poro.....	67
Figura 4.22: Ensayo de impacto.....	68

I. INTRODUCCIÓN

El mezclado de diferentes materiales para desarrollar componentes con varias fases ofrece la posibilidad de diseñar sistemas que pueden utilizarse en aplicaciones específicas. Una de las principales claves de dichos procesos es el mezclado uniforme de las diferentes fases que conforman al material. Por otro lado, una forma de introducir fases adicionales en un material es el proceso de infiltración de una matriz porosa (tal como en vidrio) con partículas que tengan una distribución de tamaño adecuado y permitir que ocurra la mezcla a escalas muy finas; la matriz infiltrada puede entonces, en pasos posteriores ser tratada térmicamente y desarrollar un componente de uso multifásico. Este método ha sido empleado con éxito para introducir alumina dentro de sustratos de zirconia parcialmente estabilizada y mulita en alumina por citar sólo algunos sistemas. Sin embargo, no existe bibliografía referente a la introducción de nanopartículas de zirconia dentro de una matriz vítrea porosa.

Por otro lado, el método de infiltración tiene como principal ventaja el poder introducir fases adicionales después de que un material ha sido conformado usando técnicas de procesamiento bien establecidas tales como prensado, extrusión, vaciado o fusión. Como la técnica de infiltración puede utilizarse para introducir nanopartículas de zirconia a cualquier profundidad dentro de un cuerpo vítreo, se pueden producir modificaciones en la superficie de bulto de estos materiales, desarrollando así incrementos en resistencia mecánica, resistencia al impacto y otras propiedades de ingeniería. Desde este punto de vista, se puede

estudiar el efecto que surge al introducir tensiones superficiales de compresión debido al enfriamiento después del sinterizado, debido a diferencias en coeficientes de expansión térmica entre la superficie y el bulto del sustrato. Además, en cuerpos parcialmente infiltrados, el incremento en resistencia a la fractura surge debido a tensiones de compresión en la superficie, mientras que en cuerpos totalmente infiltrados, otros mecanismos de resistencia a la fractura surgen por desviación de grietas que pueden ser el resultado de introducir la fase adicional. En este trabajo se dan detalles del procesamiento de cuerpos vítreos/nanopartículas de zirconia usando el proceso de infiltración. Como diferentes estudios (mencionados en el capítulo de bibliografía) han demostrado que mientras mayor es la cantidad de óxidos refractarios, más baja es la fragilidad de un cuerpo vítreo, en el presente trabajo se espera producir, mediante esta técnica cuerpos vítreos con propiedades de resistencia al impacto superiores a los vidrios tradicionales.

I.1. Antecedentes y justificaciones.

Esta investigación se justifica dentro del marco de la Ingeniería de Construcción porque existe una marcada tendencia a utilizar mayor cantidad de vidrio en las estructuras de gran altura, debido a que se reducen sus costos de edificación y en nuestros tiempos también se combina con la estética (Torre PEMEX, World Trade Center). Así, la fabricación y aplicación de vidrios irrompibles en este tipo de construcciones evitaría pérdidas en construcción y abatiría costos de mantenimiento por reemplazo de piezas de vidrio de gran tamaño.

I.2. Objetivo.

Infiltrar con nanopartículas de zirconia en solución, vidrios comerciales para aumentar su resistencia al impacto.

I.3. Hipótesis.

Se puede sintetizar vidrios con mayor resistencia al impacto que los existentes actualmente en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZrO}_2$ siempre y cuando las adiciones por infiltración de nanopartículas de ZrO_2 en el vidrio se distribuyan homogéneamente en toda la matriz vítrea.

II. ESTADO DEL ARTE

II.1. Descripción del problema.

Existen en la actualidad diferentes tipos de vidrio, que actualmente se usan en la construcción (D. Turnbull and M. H. Cohen, 1960; H. Rawson, 1967; Doremus R., 1973) pero son de bajas propiedades mecánicas como tracción, compresión, torsión, impacto y penetración (M. Mézard et al, 1987; W. Gotze, 1989; S. Franz and G. Parisi, 1996) esto genera, a la Ing. Civil y Arquitectura grandes problemas cuando se trata de diseñar nuestras edificaciones. Sin embargo en la zona del vidrio en el diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ (E. Marinari and G. Parisi, 1996; S. Franz and G. Parisi, 1997) se presenta un amplio intervalo de posibilidades para el desarrollo de un nuevo vidrio, con adiciones de nanopartículas de zirconia, dando origen al estudio del sistema cuaternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{-ZrO}_2$. El estudio de dicho diagrama de equilibrio de fases en Ingeniería de Construcción se puede entonces aplicar en la fabricación de un vidrio irrompible que tendría resistencias al impacto superiores a los actuales, al mejorarse también propiedades como densidad, dureza, fragilidad, elasticidad, compresión, y tracción.

II.2. Proceso de elaboración del vidrio.

La elaboración del vidrio es un largo y complejo proceso que comienza con la formulación de la mezcla y termina con la salida del producto frío en la desembocadura del túnel o de la área de recocido. El proceso puede considerarse dividido en seis etapas más o menos diferenciadas (G. Tammann, 1921; H. Rawson, 1956, H. Rawson, 1967)

- Reacción de los componentes y formación de vidrio.
- Disolución de excedente de sílice sin reaccionar.
- Afinado y homogenización.
- Reposo y acondicionamiento térmico.
- Conformación.
- Enfriamiento y recosido.

Las cuatro primeras etapas se suceden sin solución de continuidad dentro del horno con arreglo a un programa térmico cuidadosamente establecido que, de modo general, comprende un aumento progresivo de la temperatura hasta un máximo de unos 1550°C, seguido de un enfriamiento y de un periodo de estabilización en la que la maza vítrea debe alcanzar la rigurosa homogeneidad térmica requerida para su inmediata conformación.

El conjunto de esas cuatro etapas recibe el nombre de fusión del vidrio. Tal denominación es incorrecta, ya que no se trata de una fusión propiamente dicha, sino de una serie de reacciones que, tras la formación de distintas fases cristalinas, conducen finalmente a una fase líquida. Por analogía con algunos procesos metalúrgicos resultaría más propio hablar de fundición o, más correctamente, de vitrificación o de formación de vidrio. Sin embargo, el extendido uso de este término en el lenguaje vidriero común hace muy difícil que pueda desarraigarse y ser sustituido por otro.

II.2.1. Reacciones de los componentes y formación del vidrio.

La formación del vidrio comprende una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas a alta temperatura, en virtud de la cual la mezcla vitrificable se convierte en una masa vítrea (R.H. Doremus, 1973).

Durante este proceso los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones que incluyen transformaciones cristalinas, la evaporación del agua de humedad, la deshidratación de las sales hidratadas, la disociación de los carbonatos y sulfatos, las reacciones entre las diferentes especies químicas, su fusión y la de los productos de reacción, y su disolución en el fundido que se va formando. La simultaneidad con la que se produce algunas de estas transformaciones fisicoquímicas, por una parte, y el elevado número de componentes que intervienen en los sistemas de la mayoría de los vidrios, por otra, hace muy complejo el estudio de los equilibrios de todas estas reacciones, por lo que, para poder abordarle, es preciso referirle a sistemas parciales más sencillos.

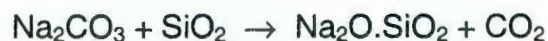
Aunque las reacciones químicas entre los componentes de la mezcla vitrificable empiezan a producirse a bajas temperaturas, mientras estos se hallan todavía en estado sólido, transcurren con gran lentitud hasta que se alcanza la temperatura de formación de los primeros eutécticos y tiene lugar la aparición de fase líquida.

La reacción se inicia siempre en la superficie de los granos, en los puntos de mayor actividad, donde existen cargas libres y valencias sin saturar, y es tanto más eficaz cuanto mayor sea la superficie de los granos y más íntimo su contacto.

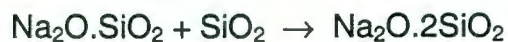
II.2.2. Reacciones en el sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$.

El sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ha sido estudiado ampliamente, se ha establecido la formación, y se ha determinado el punto de fusión de las tres fases cristalinas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (S. Franz and G. Parisi, 1997).

La descomposición del Na_2CO_3 empieza a producirse a unos 550°C dando lugar a la formación de metasilicato sódico, de acuerdo con la reacción:



A unos 700°C el metasilicato sódico puede reaccionar con más sílice, en presencia de un exceso de está, formando disilicato sódico:



o con más Na₂O, si existe un predominio de carbonato sódico:



Las diferentes fases cristalinas forman varios eutécticos cuyo punto de fusión se indica en la tabla 2.1, junto con las temperaturas singulares correspondientes a otra transformación que tiene lugar.

Tabla 2.1: Transformaciones térmicas producidas en el sistema Na₂O- SiO₂- CO₂

TEMPERATURA [°C]	TRANSFORMACIÓN
356	Transición cristalina del Na ₂ CO ₃
486	Transición cristalina del Na ₂ CO ₃
≈ 550	Formación de Na ₂ O.SiO ₂
573	Inversión α-β del cuarzo
≈ 700	Formación de Na ₂ O.2SiO ₂
789	Fusión del eutéctico Na ₂ O.2SiO ₂ -SiO ₂
837	Fusión del eutéctico Na ₂ O.2SiO ₂ -Na ₂ O.SiO ₂
867	Punto de fusión Na ₂ O.2SiO ₂
1094	Punto de fusión Na ₂ O.SiO ₂
1115	Punto de fusión 3Na ₂ O.2SiO ₂

El tamaño del grano influye de una manera sensible sobre la reacción entre la sílice y el carbonato sódico y se ha observado mediante análisis térmico diferencial que, para mezclas con un tamaño medio de partículas mayor de 0.124 mm, el máximo de la reacción se produce entre 780°C y 850°C, mientras

que si la granulometría, especialmente la de la sílice, desciende por de bajo de este tamaño, la reacción se anticipa unos 20°C.

La influencia que ejerce algunos componentes minoritarios que eventualmente se incorporan a los vidrios industriales resultan también apreciables en algunos casos. Así, se ha observado que la adición de un 1% de Na₂O en forma de NaNO₃, en sustitución de su equivalente en Na₂CO₃, adelanta la formación de fase líquida a la temperatura de 305°C, que corresponde al punto de fusión del NaNO₃, con lo que se facilita la reacción entre la arena y la sosa, haciendo que en su mayor parte transcurra dentro del intervalo comprendido entre 780 y 880°C. La incorporación de 1mol % de Na₂O en forma de NaF da lugar a la fusión a 660°C del eutéctico NaF – Na₂CO₃. La disociación del carbonato sódico se produce a 690°C y la reacción química entre los componentes se adelanta de 850°C a 760°C. Si éstos presentan una granulometría inferior a 0.05 mm, la formación de vidrio tiene lugar a unos 20°C menos que en ausencia de NaF.

La presencia de Na₂SiF₆ sustituyendo en proporción equivalente a 1mol % de Na₂O produce un efecto similar a la del NaF. A 600°C el fluosilicato reacciona con el carbonato formando metasilicato y fluoruro sódico, con desprendimientos de anhídrido carbónico. El fluoruro sódico resultante forma, como en el caso anterior, un eutéctico con el carbonato sódico que acelera la reacción de la sílice en el carbonato y adelanta ligeramente la formación del vidrio.

Con la adición de NaCl el resultado es análogo al que se obtiene con NaF, si bien el eutéctico Na₂CO₃ – NaCl que se forma en este caso, funde a 635°C. La fase fundida acelera la descomposición del carbonato.

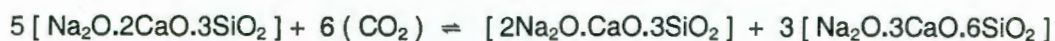
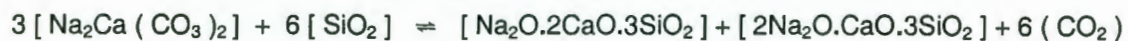
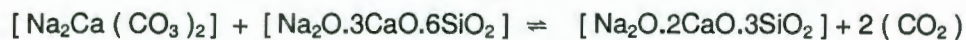
El sulfato amónico y los óxidos de arsénico y antimonio no ejercen, en cambio, ninguna influencia sobre la reacción de la sílice con el carbonato.

II.2.3. Reacciones en el sistema Na₂O – CaO – SiO₂ – CO₂

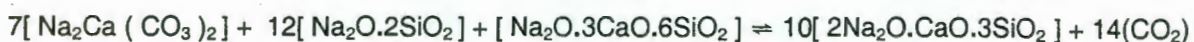
Este sistema es, sin duda, el que ofrece mayor interés desde el punto de vista industrial, pues sirve de base a los vidrios más usuales. El establecimiento de las diferentes reacciones que en él se producen resultan, sin embargo, muy difícil y no es posible ajustarle a un esquema único, ya que, entre otros factores, depende de la proporción relativa en que intervengan sus componentes, del tamaño de sus partículas y de la velocidad de calentamiento. Esto explica, por otra parte, que los resultados de los numerosos estudios realizados en este sistema no sean siempre plenamente concordantes.

La primera reacción que tiene lugar, a partir de unos 600°C, es la formación del carbonato doble de sodio y calcio [Na₂Ca (CO₃)] que funde a 813°C. Este carbonato doble puede formar con mas carbonato cálcico cristales mixtos que a 785°C presenta un punto eutéctico para la relación aproximada de 2CaCO₃ . 3Na₂CO₃, que corresponde al primer signo de fusión que se aprecia.

Dado que dos de las reacciones de equilibrio correspondientes a este punto son de carácter ternario, el número de equilibrio monovariantes se reduce a cuatro, que son los siguientes:



A temperaturas más elevadas interviene la fase fundida y, en las regiones más ricas en álcali, se establece el siguiente equilibrio independiente:



Por acción del silicato sódico sobre el carbonato cálcico se forman devitrita según:



Los resultados anteriores corresponden a ensayos realizados en atmósfera de CO₂. Sin embargo, si la presión parcial de CO₂ es menor, como sucede en los hornos industriales de fusión de vidrio en los que se mantiene por debajo de 0.2 atmósferas, disminuye la temperatura de equilibrio. Así, en estas condiciones ocurre la reacción:



Las principales reacciones y transformaciones que tiene lugar en este sistema pueden resumirse en la tabla 2.2.

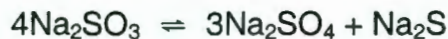
Tabla 2.2: Transformaciones térmicas producidas en el sistema Na₂O–CaO–SiO₂–CO₂

TEMPERATURA [°C]	TRANSFORMACIÓN
≈ 600	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca} (\text{CO}_3)_2$
< 760	$3[\text{Na}_2\text{Ca} (\text{CO}_3)_2] + 10[\text{SiO}_2] \rightarrow 2[\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2] + [\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 6 (\text{CO}_2)$
≈ 760	Fusión peritética $[\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + [\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2] \rightarrow [\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2] + \text{liquido}$
785	Fusión del eutéctico $2\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{CO}_3$
790	Fusión del eutéctico $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
827 – 834	Fusión peritética $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{liquido}$
1045	Fusión incongruente del $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$
1125	Fusión incongruente del $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$
1141	Fusión incongruente del $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
1284	Fusión incongruente del $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
≈ 1450	Fusión incongruente del $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$

El diagrama de equilibrio correspondiente al sistema Na₂O – CaO – SiO₂ ha sido parcialmente estudiado ampliamente (W. Gille et al, 2002) en la zona más

próxima al vértice de sílice que corresponde precisamente a la que comprende la mayor parte de las descomposiciones habituales de los vidrios sílico – calcio – sódico.

En cuanto si la relación del sulfato pasa o no por la etapa intermedia de formación de sulfito, ha sido objeto de controversia; pero, a la temperatura que tiene lugar la reducción de sulfato, se produzca directamente la formación de sulfuro, ya que el sulfito no sería estable, puesto que a 530°C sufre la siguiente reacción de desproporción:

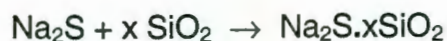


Esta temperatura disminuye en presencia de sustancias sólidas, como, por ejemplo, carbono o cuarzo. El carbono actúa sobre los productos de reducción de sulfato y conduce al establecimiento de un punto séxtuple en el que coexisten los equilibrios monovariantes siguientes:

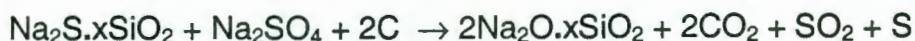


Las coordenadas de este punto son 110 tor y 630°C, temperatura que marca el límite de estabilidad de la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}$.

La presencia de cuarzo retarda la reducción de sulfato, si bien la reacción se inicia a la misma temperatura. Por otro lado, el sulfuro sódico resultante reacciona con la sílice formando un sulfosilicato de estequiometría variable, de naturaleza vítrea y de color pardo oscuro:

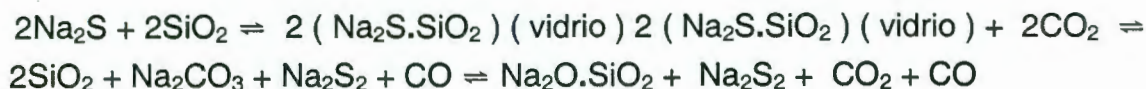


que a continuación reacciona con más sulfato y carbón de acuerdo con la reacción:



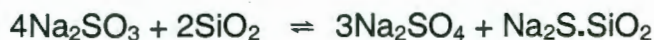
El azufre libre se fija sobre parte del sulfuro dando lugar a la formación de polisulfuros.

Para la formación de sulfosilicato, la reacción completa transcurre a través de las siguientes etapas:



El segundo proceso fundamental a tener en cuenta en los vidrios de sulfato es la reacción de descomposición entre el sulfuro y el sulfato. Esta reacción, que sólo puede llevarse a cabo a muy alta temperatura, se favorece, aunque no llegue a completarse, mediante la adición de SiO_2 que, como ya se ha indicado, rebaja la temperatura a la que se efectúa la desproporción del sulfuro.

Ello se debe a la formación de sulfosilicato según las reacciones:



El equilibrio sulfito – sulfato tiene una presencia de cuarzo un carácter monovariante hasta unos 780°C. Por encima de esta temperatura disminuye fuertemente la presión, debido a la aparición de fundidos no saturados y a fenómenos de inmiscibilidad.

La adición de óxido de calcio en forma de CaO en presencia de cuarzo desplaza la reacción sulfuro – sulfato unos 100°C hacia temperaturas superiores. Como la presencia simultánea de cuarzo y cal también desplaza la reducción de sulfato hacia temperaturas más altas, los dos procesos tienen lugar en un intervalo de temperaturas comprendiendo entre 700 y 900°C si bien transcurre independientemente. La adición de cal dificulta más que la adición de sílice la reducción de sulfato, debido a una mayor estabilización del sulfosilicato de acuerdo a las siguientes reacciones:



A medida que decrece la proporción de carbono, disminuye la velocidad de reducción del sulfato. Cuando estas reacciones tienen lugar en un horno de fusión abierto, con evacuación gaseosa. Como ocurre en la práctica, en vez de en un sistema cerrado de equilibrio, las condiciones varían evidentemente y el curso de la misma depende de las presiones parciales de los distintos gases que se desprenden.

En cuanto a la temperatura más singulares correspondientes a la transformaciones térmicas que se producen en este sistema, la tabla 2.3 muestra las reacciones correspondientes.

Tabla 2.3: Transformaciones térmicas producidas a lo largo del calentamiento creciente de una mezcla de 10SiO_2 , 4CaCO_3 , $4\text{Na}_2\text{SO}_4$, 0.25C .

TEMPERATURA [°C]	TRANSFORMACIÓN
235	Transición cristalina del Na_2SO_4
740-800	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$
740	Fusión del eutéctico $\text{Na}_2\text{S} - \text{Na}_2\text{SO}_2$
756	Fusión del eutéctico $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$
785	Fusión del eutéctico $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$
795	Fusión del eutéctico $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaCO}_3$
865	Fusión del eutéctico $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
> 950	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{fundido} + \text{SO}_2$

II.2.4. Métodos para el estudio de las reacciones de los componentes.

El estudio de las reacciones que tienen lugar durante el complejo proceso de formación de vidrio requiere el concurso de diversas técnicas instrumentales, unas, que proporcionen información sobre la naturaleza de las sucesivas transformaciones físicas y químicas que experimenta la mezcla y las temperaturas a las que aquéllas producen, y otras, que permitan identificar los componentes existentes en cada momento. Para ello se recurre habitualmente a la combinación alternativa de procedimientos dinámicos y procedimientos estáticos.

Los primeros consisten en métodos térmicos que, mediante una variación gradual de la temperatura, ofrece la posibilidad, bien de observar visualmente la evolución de la muestra a lo largo de todo su calentamiento hasta su fusión, o bien de obtener un registro gráfico continuo de los cambios operados en ellas durante el ensayo. La observación óptica, realizada con un microscopio de calefacción o con un microscopio de platina caliente, muestra sólo de manera cualitativa algunas de las modificaciones morfológicas producidas, la iniciación de ciertas reacciones, los desprendimientos gaseosos y la aparición de fase líquida. Para obtener

resultados cuantitativos es preciso recurrir a técnicas analíticas como el análisis térmico diferencial (ATD) y al análisis térmico gravimétrico (ATG) que suele llevarse a cabo de modo simultaneo con el mismo equipo instrumental. Los resultados de ATD se recogen en un diagrama en el que se registran diferencialmente, por comparación con una muestra inerte de referencia (consistente en α - alumina calcica), los cambios de calor producidos en la muestra estudiada en función de la temperatura, cambios que se manifiestan por la aparición de efectos endotérmicos o de efectos exotérmicos. Así, pues, un termograma indica a que temperatura se produce cada uno de estos efectos, si las reacciones que los determinan transcurren con absorción o con desprendimiento de calor y cual es la cantidad de calor consumido o cedido por la muestra.

Las reacciones de descomposición, las de disociación gaseosa, las evaporaciones y las fusiones son endotérmicas, mientras que las oxidaciones, las cristalizaciones, las desvitrificaciones y algunas transformaciones cristalinas son exotérmicas.

A partir de los datos de análisis térmico diferencial pueden calcularse algunas magnitudes termodinámicas como, por ejemplo, las entalpías, las energías libres y las entropías de reacción. Los análisis termogravimétricos muestran la variación de peso en función de la temperatura que, como consecuencia de volatilizaciones, desprendimientos gaseosos, oxidaciones, etc, experimenta la muestra durante su calentamiento. Estos datos constituyen una valiosa información complementaria de los que se suministra el ATD, y de la relación entre ambos termogramas se extrae conclusiones mas precisas sobre el tipo de transformación producidas. Conectando la cámara de reacción al circuito de un cromatógrafo de gases puede además realizarse al mismo tiempo un análisis de los gases desprendidos en la reacción.

Los procedimientos estáticos son en esencia los mismos que se emplea en el estudio de diagramas de equilibrio de fases a elevadas temperaturas. Consiste

en calentar distintas porciones de las mezclas a diferentes temperaturas constantes y, después de un determinado tiempo de mantenimiento, enfriarlas bruscamente hasta la temperatura ambiente, con lo cual quedarán congeladas las fases formadas en las condiciones térmicas que hubieran alcanzado. Seguidamente se lleva a cabo su identificación por rayos X o por microscopía petrográfica. El seguimiento de las reacciones por este método, si bien requiere un elevado número de ensayos térmicos sucesivos, ofrece la ventaja de poder conocer de forma inequívoca las fases presentes a cada temperatura. Con equipo de difracción de rayos X provistos de cámara de alta temperatura se simplificará considerablemente la experimentación.

II. 2.5. Disolución del excedente de sílice

Después de haber reaccionado entre sí los componentes de la mezcla vitrificable y de haber dado lugar a la formación de una fase fundida, queda todavía un exceso de sílice sin digerir por el vidrio. Su incorporación se lleva a cabo mediante un lento proceso de disolución regido por un mecanismo de difusión. Así, pues, el tiempo que tardan los granos de arena en disolverse es directamente proporcional al cuadrado de su radio e inversamente a su coeficiente de difusión. De acuerdo con ello, parecería conveniente disminuir lo más posible su tamaño; pero, si bien es cierto que así se aceleraría su disolución, también tendría el inconveniente, anteriormente mencionado, de que se produciría un notable y prematuro aumento de la viscosidad del fundido, sin dar tiempo a que se eliminaran parte de los gases disueltos y ocluidos en él, lo que dificultaría posteriormente su afinado.

Los granos de cuarzo durante su calentamiento sufren primeramente la inversión β - α a la temperatura de 573°C. Como la modificación cristalina de alta temperatura posee una ordenación estructural de menor densidad, los granos experimentan una brusca expansión que determina su resquebrajamiento. Estos granos, a temperaturas más altas, son atacados en sus bordes por el vidrio

fundido que penetra a través de sus grietas, tanto mas profundamente cuanto menor sea su tensión superficial. Alrededor de cada grano se forma inicialmente $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ que se disuelve en el vidrio. Este ataque puede ir acompañado también de la transformación parcial del cuarzo en cristobalita en la zona periferia de los granos, transformación que resulta favorecida por el efecto mineralizador que ejerce el fundido. A una temperatura de unos 1250°C toda la arena se disuelve en la masa vítrea formándose alrededor de los granos pequeñas zonas muy enriquecidas en sílice que constituyen heterogeneidades locales de composición que posteriormente han de difundirse para constituir un vidrio lo mas homogéneo posible.

Es importante que todo el cuarzo se disuelva con relativa rapidez en el vidrio. De lo contrario, los granos tenderían a acumularse formando una capa sobre la superficie del fundido a la que llegan ascendiendo lentamente, en ocasiones arrastrados en su movimiento por las propias burbujas que se producen en su reacción y que quedan adheridas a sus bordes. Si se sobrepasa la temperatura de transformación del cuarzo cristobalita, de menor densidad que este, sin que se haya disuelto los granos, su incorporación al vidrio resultaría mucho más difícil.

Un fenómeno característico que se produce durante la disolución de la sílice en el vidrio es la formación de numerosas burbujas producidas por el aumento de acidez que experimenta el fundido. En la primera etapa de reacción y fusión el fundido es muy alcalino y ello favorece a la disolución química de cantidades importantes de CO_2 , SO_3 y vapor de agua. Pero al irse incorporando la sílice por digestión, el vidrio se va haciendo cada vez más ácido y la solubilidad de dichos gases disminuye produciéndose su segregación en forma de burbujas. Esta es la razón de que siempre se observa una aureola de pequeñas burbujas rodeando a los granos de sílice en disolución. El nacimiento de estas burbujas en ese medio saturado de gases resulta además favorecido por un proceso de nucleación heterogénea en las inmediaciones de tales granos.

II.2.6. Afinado y homogeneización del vidrio.

Una vez disueltos en el fundido los últimos residuos sólidos de la mezcla, la masa vítrea resultante presenta todavía numerosas heterogeneidades. Como ya se ha indicado, al fundir los productos de reacción de los componentes y al disolverse los granos de sílice, se producen variaciones locales de composiciones que constituyen pequeños recintos que dan al conjunto una estructura celular discontinua. Estas células, cuyo tamaño suele oscilar entre 1 y 3 mm, se diferencian entre si no sólo por su composición, sino también consecuentemente por su distinta viscosidad y tensión superficial que dificultan su interdifusión y determina que se establezca límites interfaciales bien definidos. Los recintos de mayor tensión superficial adoptan formas convexas y por su mayor tendencia retráctil son los que presentan mayor estabilidad y los que más tardan en homogeneizarse.

Junto a estas inclusiones vítreas el fundido contiene una gran cantidad de gases disueltos y ocluidos que, lo mismo que aquellas, es preciso eliminar para conseguir el grado de homogeneidad que requiere el vidrio acabado.

El proceso de homogeneización de la masa vítrea fundida y de eliminación de parte de los gases disueltos y de las burbujas ocluidas recibe el nombre de afinado.

Dentro de este proceso uno de los aspectos que reclaman mayor atención es el de la interacción del vidrio con las fases gaseosas que se encuentran en contacto con el. Su gran importancia reside no sólo en la complejidad y diversidad de las reacciones que tienen lugar, sino también en sus repercusiones prácticas, por cuanto el equilibrio gas vidrio determina la disolución gaseosa, la formación y la eliminación de las burbujas y, en definitiva, el grado de calidad del producto obtenido.

A lo largo de todas las etapas del proceso de elaboración del vidrio y mientras este se mantenga fundido o en estado plástico, se hallan continuamente sometidos a la influencia de diferentes gases, unos, los que constituyen la atmósfera exterior en contacto con superficie libre, y otros, los que se encuentran aprisionados en el interior de su masa.

En el periodo de afinado debe conseguirse la eliminación de todas la burbujas, así como de la mayor parte de los gases disueltos, con el fin de evitar, en el transcurso de las sucesivas etapas de reposo y conformación del vidrio, el riesgo de aparición de burbujas.

Todos los procedimientos químicos de afinado poseen como característica común la adición al vidrio de sustancias que se descomponen térmicamente dando lugar a un intenso desprendimiento gaseoso. Para que pueda aprovecharse al máximo su potencial gaseoso, la principal condición que debe satisfacer los afinantes es la de tener una elevada tensión de descomposición que les permita retrasar su cesión gaseosa hasta temperaturas demasiadas altas.

Los gases cedidos por la sustancia afinante debe ser, en lo posible, diferentes de los que se hallan ocluidos en las burbujas que traten de eliminarse.

Como agentes afinantes se emplean principalmente sulfatos, que dejan en libertad SO_2 ; óxidos de arsénico y de antimonio en unión de nitratos, que ceden O_2 ; óxidos y peróxidos que aportan O_2 ; halogenuros, que se volatizan, y cloratos y percolatos, que proporcionan O_2 .

II.2.7. Reposo y acondicionamiento térmico.

A la etapa de afinado, en la que el vidrio fundido debe alcanzar un grado de homogeneidad física y química lo más perfecto posible, le sucede una etapa de reposo en la que ha de adquirir también su homogeneidad térmica. Tras el calentamiento adicional a que se le había sometido inmediatamente antes para medir su viscosidad y facilitar así la eliminación de los gases, tiene que ser enfriado en la zona de trabajo del horno, entre unos 300 y 350°C, hasta que alcance uniformemente en toda su masa la temperatura adecuada al proceso de conformación a que vaya a ser sometido. Con este acondicionamiento térmico se persigue además igualar la viscosidad y, con ello, la velocidad de flujo y el reparto de materia para conseguir espesores uniformes y evitar defectos de forma.

Con el acondicionamiento térmico concluye el proceso de fusión del vidrio y este queda en disposición de ser extraído y moldeado en su forma definitiva.

II.2.8. Procedimientos de conformación y moldeo del vidrio.

El comportamiento plástico – viscoso que presentan todos los vidrios a alta temperatura, permite moldearlos a lo largo de un intervalo térmico más o menos amplio, por diversos procedimientos, tales como colado, soplado, estirado, laminado y prensado. En cada caso, el vidrio debe acondicionarse térmicamente en la zona del trabajo con objeto de estabilizar su viscosidad. El intervalo de moldeabilidad del vidrio esta comprendido entre 10^3 y 10^7 dPa s aproximadamente.

Además de un valor determinado de la viscosidad, cada procedimiento requiere que el vidrio presente una cierta variación de esta magnitud en función de la temperatura. En un proceso de fabricación automática, el vidrio solo debe permanecer en estado plástico durante los pocos segundos que dura su

conformación. Una vez que aquel haya tomado su forma final, debe alcanzar el estado rígido con toda la rapidez que exija su cadencia de fabricación.

De acuerdo con la amplitud del intervalo térmico de moldeabilidad delimitado entre las temperaturas correspondiente a 10^3 y 10^6 dPa s, se acostumbra según la jerga vidriera, a clasificar los vidrios en largos y cortos. Si este intervalo es superior a unos 400°C , el vidrio se considera largo y si es menor, se considera corto.

II.2.9. Recocido del vidrio.

Una vez que el vidrio ha adquirido su forma, falta todavía someterle a uno de los procesos que mayor atención y cuidado requieren: el de su enfriamiento o recocido. A lo largo de el vidrio ha de pasar desde un estado plástico a un estado rígido con la suficiente lentitud para que su estructura se relaje lo más uniformemente posible y adquiera en todos sus puntos el mismo volumen específico. Si el enfriamiento se conduce inadecuadamente, se produce en su seno tensiones mecánicas que le hacen inservible para casi todas sus aplicaciones, pues no solo alteran su homogeneidad física y, con ello, muchas de sus propiedades, sino que además constituye un gran riesgo de rotura. El régimen de enfriamiento es especialmente crítico en los vidrios ópticos y a los destinados ala fabricación de termómetros. Para las aplicaciones, más comunes no se requiere una relajación tan controlada y son tolerables ciertas tensiones residuales, siempre que estas no sobrepasen de unos $0.20\text{E}10^7$ N/m² en el vidrio plano. En la practica industrial se requiere someter el vidrio a un régimen de enfriamiento tal que, en el menor tiempo posible permita reducir sus tensiones por debajo del limite máximo tolerable. Este proceso de enfriamiento controlado recibe el nombre de recocido del vidrio.

Las condiciones óptimas se consiguen dividiendo el ciclo en tres etapas:

- a) una primera etapa de estabilización térmica, en el cual el vidrio se mantiene a una temperatura constante próxima a la del punto superior de recocido durante el tiempo suficiente para relajar sus tensiones.
- b) una etapa crítica de lento enfriamiento hasta una temperatura ligeramente por de bajo del punto inferior de recocido, a lo largo de la cual la disipación térmica debe transcurrir de manera muy uniforme para evitar la creación de nuevas tensiones.
- c) una última etapa de enfriamiento relativamente rápido hasta la temperatura ambiente.

Cada tipo de pieza requiere un ciclo de recocido determinado, cuya duración y condiciones térmicas dependen por una parte de las características propias del vidrio, y por otra, de su forma y espesor.

II.3. Filtración y permeabilidad en sólidos.

Las nociones de filtración y permeabilidad son muy importantes para la caracterización de estructuras sólidas y los procesos relacionados de interacciones del sólido-fluido. Sin embargo, el uso de estas nociones no siempre es correcto; es más, ellos son frecuentemente mixtos. Como resultado, existen en las teorías de filtración y permeabilidad (R. M. Barrer, 1941; J. Frenkel, 1946; K. H. Sun, 1947, H. W. Safford and A. Silverman, 1947, H. W. Safford, 1947; D.E. Day and G. E. Rindone, 1962; D. E. Day and G. E. Rindone, 1962; D. M. Young and A. D. Croweell; L. Holland, 1964; A. Adamson, 1967) dificultades físicas y matemáticas en sus estudios.

Analizando el aspecto terminológico de filtración y permeabilidad, nosotros observamos que estas nociones son muy íntimas, casi sinónimos. Sin embargo, su uso en la literatura física difiere significativamente (F. Room, 1999). En la

mayoría de los casos, por filtración entendemos la habilidad de una estructura de permitir la penetración de fluidos, considerando que la permeabilidad es la cantidad de fluido que penetra a través de la estructura. El problema de la filtración se define como sigue: se debe determinar la concentración del umbral crítico para dirigir eslabones en una red de filtración, en la que un racimo infinito se dirige en formen eslabones hacia dentro del sustrato cambiando las propiedades del mismo (A. Skal, 2000). Por su parte, la noción de permeabilidad puede tener ambos sentidos. Ahora bien, existen dos definiciones diferentes para permeabilidad, las cuales son : (1) *la permeabilidad es la habilidad de una membrana u otro material de permitir a una sustancia pasar a través de un sustrato* ; y (2) cuantitativamente, *la permeabilidad se define como la proporción de difusión de gas o líquido debida a una diferencial de presión a través de un material poroso* (F. Room, 2001). De la literatura citada arriba, vemos que en la literatura científica, la divergencia principal entre estas definiciones está en la filtración que representa el efecto cualitativo y la permeabilidad que describe el efecto cuantitativamente, es decir ¿cuánto penetra el material que se infiltra?. Es decir, la permeabilidad se usa sólo en su sentido cuantitativo. Además de esta diferencia principal, se pueden resaltar los siguientes factores que hacen la diferencia entre esas nociones:

1. La filtración sólo caracteriza la estructura sólida, su porosidad, complejidad, etc., considerando que la permeabilidad describe el sistema entero el fluido + sólido, el parámetro característico principal de la estructura sólida en este caso es su tortuosidad.

2. La filtración correctamente organizada puede no causar destrucción de la estructura sólida, considerando que las pruebas de permeabilidad pueden ser fácilmente destructivas. Es más, debido a cierta destrucción de la estructura, la prueba de permeabilidad del mismo material puede mostrar histéresis: las curvas de permeabilidad contra presión del fluido, representan cambios relacionados con la cantidad de sustrato destruido.

Permeabilidad Cero. La permeabilidad cero de una estructura sólida que ocurre por arriba del valor correspondiente al umbral de filtración (estructura abierta) puede ocurrir debido a propiedades específicas del fluido, por ejemplo, partículas que sean demasiado grandes pueden ser rechazadas por el medio sólido como es el caso de muchos líquidos poliméricos que no pueden penetrar en una estructura sólida que tiene tortuosidad alta. Por otro lado, *la permeabilidad no cero* de una estructura sólida que ocurre bajo el umbral de filtración (estructura cerrada o semi-abierta) puede aparecer en casos específicos tales como absorción del fluido por el sólido. Ahora bien, el inconveniente principal de las teorías existentes de filtración es la suposición de que existe penetración no-destructiva del fluido, si no se aplica ninguna presión exterior, el fluido sólo se detendrá dentro del medio sólido si todas las subestructuras están cerradas, y no existe ninguna interacción específica entre el sólido y la fase fluida. Sin embargo, es normal para los experimentos reales, es normal que siempre se aplique una presión y con esto se provoque cierta destrucción del sólido.

Así, los cálculos del umbral de filtración pueden ser aplicables a situaciones en que el fluido infiltrado: (a) consiste de partículas del mismo tamaño que las partículas que componen al sólido y (b) no hay ninguna interacción específica entre fluido y sólido. Una diferencia básica existente entre difusión en estado líquido y difusión en estado sólido, es la lentitud de la difusión en los sólidos. Así, en la estructura de los cristales, es posible apreciar lo difícil que es la difusión de átomos o iones a través de esta estructura generalmente "cerrada". De hecho la energía necesaria para "comprimir" la mayoría de los átomos o iones a través de la estructura de cristal ideal es tan alta como para hacer que la difusión sea casi imposible. En este contexto, para llevar a la práctica la difusión en estado sólido, por lo general se requiere de la existencia de defectos puntuales.

II.4. Difusión.

El ejemplo de difusión que es más fácil de comprender es en el que dos gases, separados inicialmente se difunden uno en el otro cuando es eliminada la pared de separación (Fig.2.1). Sin embargo, anteriormente se señaló con relación a la corrosión que también puede ocurrir la difusión a través de los sólidos, a pesar de que esto parezca improbable. Si esto no sucediera, entonces solamente se podría oxidar la capa superficial de átomos de un metal, en tanto que en la practica se encuentra que la capa de óxidos que se forma tiene muchas moléculas de espesor. Un ejemplo adicional es la difusión de los gases a través del vidrio, que hace que se “suavice” las botellas al vacío, las válvulas termoiónicas (bulbos) y las pantallas de rayos catódicos después de muchos años de servicio, aun cuando la envoltura de vidrio permanezca intacta.

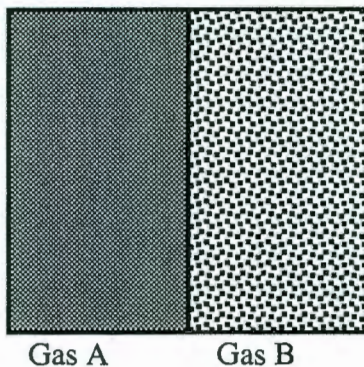


Figura 2.1: Dos gases que inicialmente están separados por una pared, se difunde entre sí cuando se elimina la pared común.

En todos los casos anteriores, hay movimiento atómico desde una región de alta concentración del medio difusor a uno de baja concentración. A este proceso se le llama *difusión química*. En contraste, *autodifusión*, que es la difusión aleatoria a través de un material de sus propios átomos no necesita de un gradiente de concentración. Sus distintivos característicos son (a) que hay una transferencia neta de átomos a través del material y (b) que ocurre como resultado de un gradiente en la concentración atómica(J. C. Anderson et al 1978).

La difusión controla la aparición de muchos fenómenos de “transporte” o “acarreo” de masa dentro de un sólido, y entre sólido y sólido, sólido y líquido y sólido y gas (Z. D. Jastrzebski; 1979). Este fenómeno consiste en un movimiento de átomos, iones o moléculas como el producto de perturbación o agitación térmica. Aunque dicha agitación puede ser causada por un movimiento desordenado de los átomos, existe una cierta “tendencia ordenada” en la dirección de su gradiente de concentración la difusión es muy rápida en gases y líquidos, pero es un proceso lento en los sólidos, en el cual el movimiento de los átomos está restringido notablemente. A pesar de lo señalado, la difusión rige la mayor parte de las reacciones de estado sólido.

II.4.1. Mecanismo de difusión en los sólidos

Se han definido como sólidos a aquellos materiales cuyos átomos, iones o moléculas están ordenados en una forma fija y regular de mínima energía, llamada red cristalina. Aún siendo regulares, las *redes cristalinas* naturales pocas veces son perfectas: la descripción y el control de las imperfecciones existentes, y aún la creación de imperfecciones en una red cristalina perfecta, son un aspecto importantísimo de la ingeniería de los materiales. Las imperfecciones de la red pueden consistir en la ausencia de uno o más átomos en los puntos correspondientes de la misma (*vacancias*) ó en la aparición de un átomo diferente (de mayor o menor radio) lo que provoca tensiones y distorsiones en la red. Los átomos más pequeños pueden acomodarse también en los huecos dejados por los átomos de la red (*sitios intersticiales*) constituyendo otro tipo de imperfección. Y aún los mismos, los átomos, iones o moléculas ordenados en la red tienen energía como para desplazarse de un punto a otro, intercambiando posiciones con otro átomo idéntico, siguiendo las tendencias homogeneizantes antes mencionadas. Puesto que no todos los átomos tienen la misma energía, se podrá aplicar un criterio estadístico.

La probabilidad de intercambiar posiciones depende de la temperatura según la ecuación de Arrhenius :

$$k = Ae^{-E_a / RT}$$

en la cual A es una constante relacionada con la frecuencia a la que las moléculas cruzan la barrera. E_a es la energía de activación empírica por mol, k es la constante de velocidad o la velocidad de la reacción específica, o la constante de reacción; y R es la constante de los gases (en cal/mol K). Nótese que $R = k \cdot N_A$

La energía de activación es la energía que debe tener un átomo, ión o molécula, para poder llegar a su nueva posición: es fácil ver que los átomos se encuentran en una situación normal, de baja energía y relativamente estable. Al difundir, al abrirse paso a un nuevo sitio, el átomo debe comprimir los átomos circundantes, vencer una barrera energética, esa es la energía de activación. El calor aplicado es lo que proporciona esa energía. Un bajo valor de E_a representa una difusión fácil.

La difusión en los sólidos se lleva a cabo por el desplazamiento relativo de los átomos o moléculas dentro de dicho sólidos. Para cualquier átomo o molécula se mueva de una posición a otra dentro del retículo de cristal, debe traspasar la barrera de energía potencial y poseer un espacio al cual pueda llegar (Fig. 2.2). Para que esto ocurra se necesita: 1) una cierta energía de activación que se origina en la vibración térmica de los átomos o moléculas, y 2) la presencia de vacíos u otros defectos en el cristal. En el caso de átomos intersticiales, estos saltan de un espacio intersticial al próximo, al ejercer compresiones entre los átomos del retículo de cristal. De este modo, el número de átomos que se difunden corresponderá al número de átomos activados que traspasa la barrera de energía, en una unidad de tiempo.

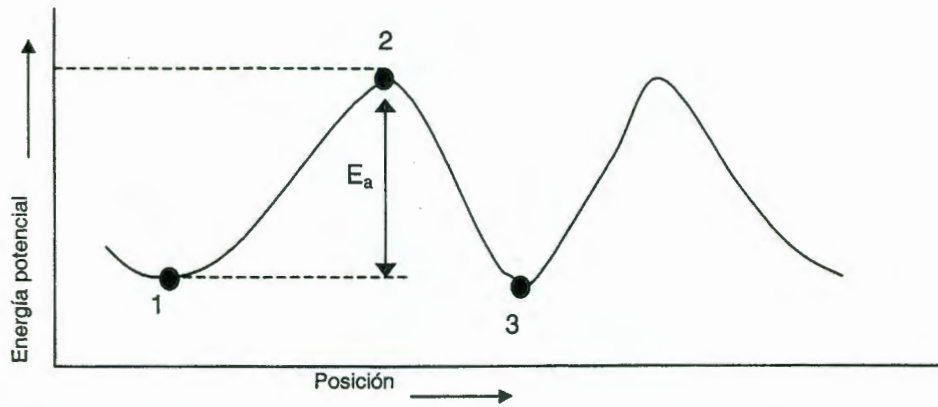


Figura 2.2: Energía potencial de los átomos "migratorios" como una función de suposición reticular .

En vista de que la difusión en los sólidos ocurre por medio de defectos, como los vacíos y los intersticios, los mecanismos de la misma se clasifican como: de vacío, intersticial y de intersticialidad.

El mecanismo de vacío comprende al átomo que se difunde, el cual salta a un vacío cercano del espacio reticular.

El mecanismo intersticial se presenta cuando un átomo pasa de un estado intersticial a otro de los espacios intersticiales más cercanos, sin desplazar, en forma permanente, a cualquiera de los átomos de la matriz. El tamaño del átomo que se difunde suele ser mucho menor que el del átomo de la matriz. Si el átomo intersticial que se difunde es casi tan grande como los átomos en el espacio normal del retículo, entonces la deformación del retículo se vuelve demasiado grande y se presenta el mecanismo de intersticialidad para la difusión. El átomo intersticial "fuerza" su trayectoria dentro del espacio reticular, mientras que el átomo desplazado del retículo penetra en un espacio intersticial diferente. Una modificación especial de mecanismo de intersticialidad es llamada "aglomeración"

* Cuando un átomo salta de una posición a otra E_a es la energía de activación necesaria para traspasar la barrera potencial. Las posiciones 1 y 3 son posiciones de equilibrio en el retículo. La posición 2, llamada también "punto de depresión" es la posición del átomo que se difunde en estado activo.

en la cual el átomo adicional es comprimido en una disposición muy compacta, desplazando de esta manera a varios átomos de su posición de equilibrio. Otro mecanismo posible es el de “anillación” e intercambio, en el cual el átomo que se difunde se mueve intercambiando su posición con otro átomo del retículo por medio de una rotación correlacionada de tres o más átomos.

Conociendo lo anterior, es claro que el caso más sencillo de comprender debe ser en el que el gradiente de concentración es tanto uniforme como controlable. En consecuencia, las mediciones de los gases que se difunden a través de sólidos porosos muestra que el flujo de los átomos es sencillamente proporcional al gradiente de concentración.

II.4.2. Primera ley de Fick

La difusión ocurre en los materiales sólidos por dos razones:

1. Cada átomo vibra 10^{12} veces por segundo en su posición en la retícula o red espacial;
2. algunos átomos tienen modos fáciles de “saltar” a una nueva posición (Fig 2.3.)

Difusión por vacancia: tanto en la autodifusión como en la difusión de átomos sustitucionales, un átomo puede abandonar su sitio en la red para llenar una vacancia cercana. Pero en el mismo momento se crea una vacancia en el sitio antes ocupado por él. Al progresar la difusión se observa un flujo de átomos y de vacancias en sentidos opuestos, conocido como difusión por vacancia (Fig.2.3a).

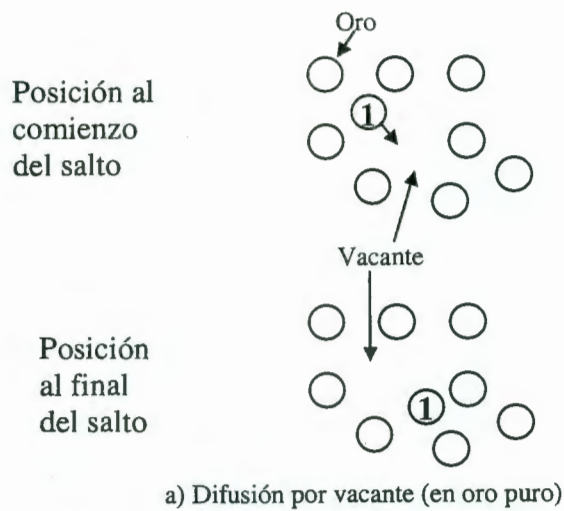


Figura 2.3a. Esquema del primer mecanismo de difusión en cristales.

Difusión intersticial: si en la estructura cristalina está presente un átomo o ión pequeño en un sitio intersticial, éste pasará de un sitio intersticial a otro sin necesidad que existan vacancias. Este mecanismo será mucho más rápido que el anterior, ya que el número de sitios intersticiales es muchísimo mayor que el de vacancias (Fig. 2.3b).

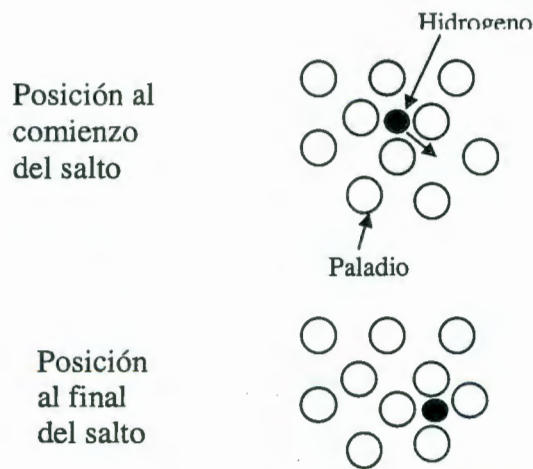


Figura 2.3b. Esquema del segundo mecanismo de difusión en cristales.

En casos raros, un átomo grande se mete apretadamente en una interstición de su propia estructura cristalina, produciendo así una configuración llamada *intersticialidad*. Como en el caso de una vacante, el salto de un átomo adyacente (átomo 2 en la Fig. 2.3c) produce el traslado de esta configuración.



Figura 2.3c. Esquema del tercer mecanismo de difusión en cristales.

A temperaturas elevadas, el mecanismo de la difusión permite que un átomo salte hasta 10^8 veces por segundo. La difusión ocurre también en los gases y los líquidos, pero en los sólidos tiene importancia decisiva porque en ellos suele ser el único mecanismo para el transporte atómico, mientras que en gases y líquidos la convección y la mezcla mecánica son medios efectivos de traslado.

Por el inmenso número de saltos de las partículas en un sistema sujeto a la difusión, suele ser útil el tratamiento estadístico. Un enfoque acertado en este caso sería el *paseo al azar*, aplicable a gases, líquidos y sólidos. Considérese un material en que una partícula salta Γ veces por segundo y realiza desplazamientos r_i en el i -ésimo salto. En el tiempo t la partícula hará $\Gamma t = n$ saltos difusivos (Fig. 2.4). Un resultado significativo de la teoría del paseo al azar

es la expresión siguiente para el desplazamiento total medio \bar{R}_n de una partícula típica después de n saltos:

$$\bar{R}_n^2 = n\bar{r}^2 \text{ -----(1)}$$

donde \bar{r} es el desplazamiento medio en un solo salto. Esta ecuación se aplica a gases, líquido y sólidos, pero tiene una interpretación particular en el caso de los sólidos, donde \bar{r} es la distancia d del vecino más próximo.

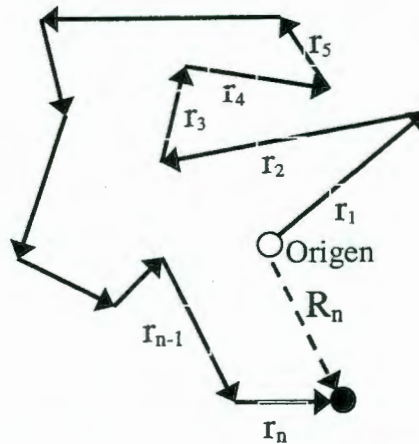


Figura 2.4: Ilustración esquemática de n saltos al azar de una partícula difusiva típica, en el tiempo t . R_n es el desplazamiento neto desde el origen.

La difusión de un componente dado entre dos regiones de un material ocurre si la concentración c (número de partículas por metro cúbico) de ese componente es distinta en las dos regiones. Por lo general, los cambios de concentración en condiciones de difusión son graduales, y sus diferencias se expresan en términos del *gradiente de concentración* dc/dx , la intensidad de cambio de la concentración con la distancia.

Ahora se puede demostrar que un gradiente de concentración dc/dx produce un flujo neto de partículas. En la deducción basada en la (Fig. 2.5) se incluyó una ingeniosa medida R_n de la anchura de las regiones de difusión.

Recuérdese que en la ecuación (1) R_n es el desplazamiento medio de una partícula en el tiempo t .

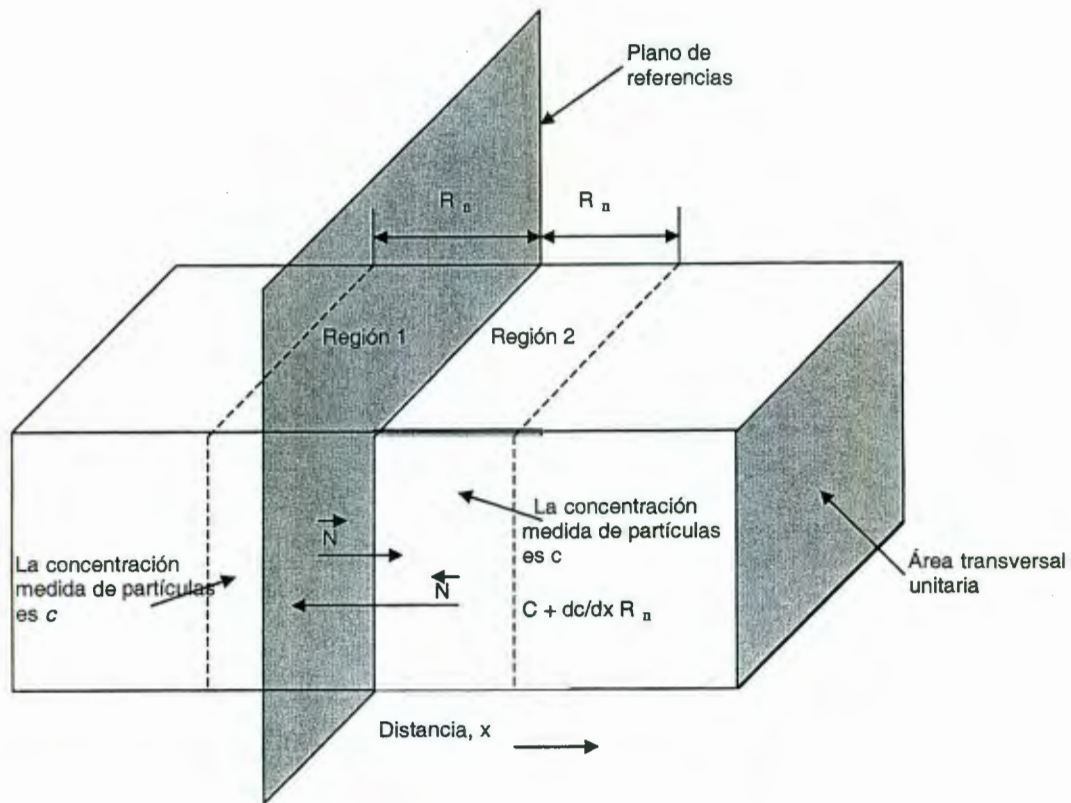


Figura 2.5: Ilustración esquemática de los números de partículas que cruzan el plano de referencia en direcciones opuestas cuando dc/dx es el gradiente de concentración en el medio difuso.

En el proceso de difusión, algunas partículas de la región 1 cruzan el plano de referencia, penetrando en la región 2, y viceversa. Supóngase que el área de la sección de cruce es de 1 m^2 . Si c es el número medio de partículas por unidad de volumen en la región 1, el número total de partículas en esta región es $R_n c$. En vista de la definición de R_n , es posible imaginar a todas esas partículas difundiendo desde la región 1. Si un tercio del número total se difunde según cada una de las tres direcciones de coordenadas, un sexto de ese número se estará difundiendo en la dirección $-x$ y un sexto en la dirección $+x$. Por consiguiente, el número de las que cruzan el plano de referencia en el tiempo t es

$$\vec{N} = \frac{1}{6} \bar{R}_n c \text{ -----(2)}$$

La concentración media de partículas en la región 2 es $c + (dc/dx) R_n$, y así el número de las que cruzan el plano de referencia en la dirección opuesta sería

$$\overleftarrow{N} = \frac{1}{6} \bar{R}_n c + \frac{1}{6} \frac{dc}{dx} \bar{R}_n^2 \text{ -----(3)}$$

La densidad del flujo es la cantidad desalojada por unidad de tiempo y por unidad de área transversal. En el caso considerado la densidad del flujo neta J de partículas (número por segundo y por metro cuadrado) es \overleftarrow{N} menos N

$$J = \frac{N(\text{neto})}{t} = -\frac{\bar{R}_n^2}{6t} \frac{dc}{dx} = \frac{\Gamma \bar{r}^2}{6} \frac{dc}{dx} \text{ -----(4)}$$

donde Γ es la frecuencia de salto n/t . Por comodidad del cálculo de la letra D sustituirá a la cantidad

$$D = \frac{\Gamma \bar{r}^2}{6} \text{ -----(5)}$$

para obtener la forma usual de la primera ley de Fick,

$$J = -D \frac{dc}{dx} \text{ partículas / (m}^2 \cdot \text{s) -----(6)}$$

donde D es el *coeficiente de difusión* y se mide en metros cuadrados por segundo. Si se asignan valores empíricos apropiados al coeficiente de difusión, la ecuación (6) servirá para describir los fenómenos de difusión en una amplia variedad de condiciones.

II.4.3. Difusión en estado constante

La ecuación (6) muestra que J y dc/dx poseen signos opuestos; esto significa que la corriente de difusión J fluye en dirección opuesta a la de gradiente de concentración. En la (Fig. 2.6.) se representa el perfil de una concentración que se desarrolla en dirección perpendicular a la superficie, como función de la distancia x . La ecuación (6), en el estado constante, puede ser integrada en la forma:

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{\Delta x} \text{ -----(6.1)}$$

en la cual C_1 y C_2 son concentraciones en los extremos de la longitud de difusión $\Delta x = x_2 - x_1$. El flujo de difusión queda definido, en forma matemática, por medio de:

$$J = \frac{m}{A \times t} \text{ -----(6.2)}$$

en la cual m es la masa o número de átomos que se difunden, A es el área de la difusión, y t es el tiempo de difusión. Al substituir J de la ecuación (6.1), por su equivalente (ecuación 6.2) se obtiene:

$$m = A \times D \times \left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right) \times t \text{ -----(6.3)}$$

en la cual:

$$\Delta C = C_1 - C_2 = -(C_2 - C_1)$$

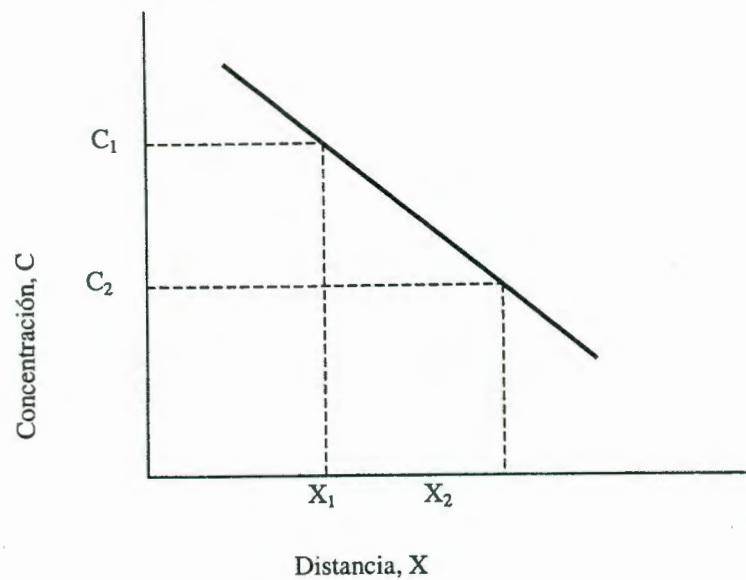


Figura. 2.6. Perfil de concentración en la difusión de estado constante.

Una aplicación directa de la primera ley de Fick es el paso (o permeación) de gases a traves de sólidos, entre ellos los polímeros y los vidrios inorgánicos. Si la presión P_2 en un lado de la lamina de vidrio es mayor que en el otro lado (Fig. 2.7), la concentración (o solubilidad) del gas en la superficie de l vidrio será mas alta también. En consecuencia existe un gradiente de concentración y se produce la difusión. La primera ley de Fick es una ecuación diferencial, pero puede resolverse fácilmente para la *difusión en estado estacionario*, cuando la densidad del flujo J no varia en el tiempo. Si se supone constante al coeficiente de difusión puede emplearse el método estándar (separación de variable) en la ecuación 6 de manejo más sencillo.

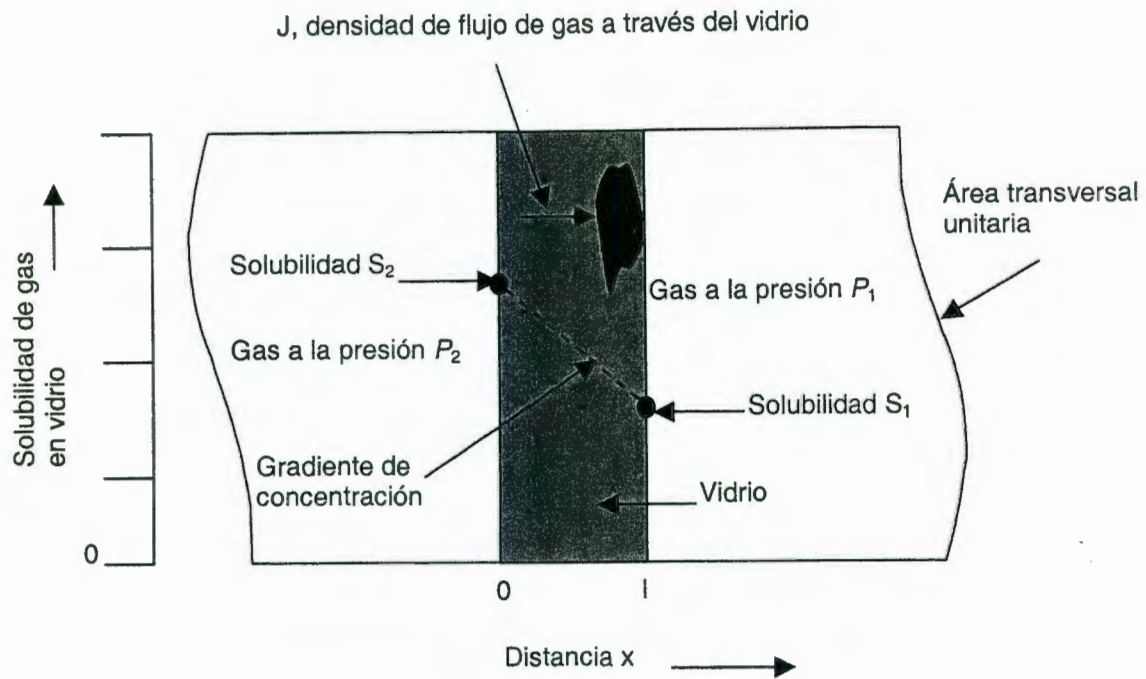
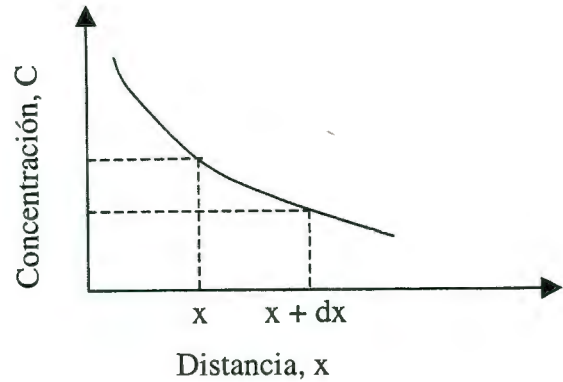
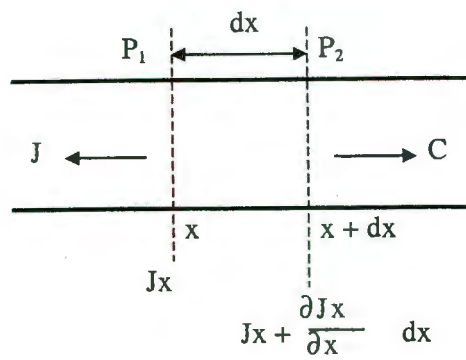


Figura 2.7: Esquema de la permeación de un gas a través de una hoja de vidrio en régimen permanente o de estado estacionario.

II.4.4. Difusión en estado inestable

En las circunstancias que privan en un estado inestable, existirá una acumulación de materia difusible en una unidad de volumen, y la concentración en cualquier punto dentro del sólido varía con el tiempo; por lo tanto $\partial C/\partial t \neq 0$. El incremento en la cantidad de sustancia dentro de un elemento de volumen limitado por dos planos paralelos P_1 y P_2 que poseen una área unitaria y se localizan a las distancias x y $x + dx$, será igual a la diferencia en el flujo J en x y en $x + dx$ (Fig. 2.8)



a)

b)

Figura. 2.8: Difusión de un estado inestable. a) Derivada de la segunda ley de Fick. b) Cambios en el perfil de concentración con respecto a la distancia.

II.4.5. Segunda ley de Fick

En la mayoría de los procesos de difusión, la concentración de la especie que se difunde cambia en el tiempo. El calculo respectivo requiere un razonamiento basado en la segunda ley de Fick. Considérese un elemento de volumen $(dx)(1 \text{ m}^2)$, definido por dos planos de referencia en la forma mostrada en la (Fig. 2.9).

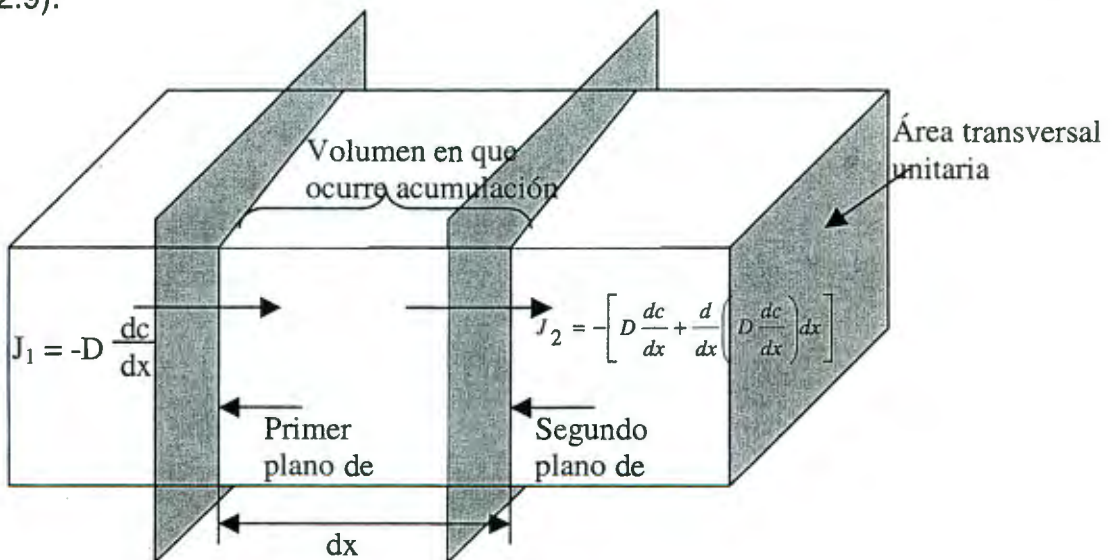


Figura. 2.9: Esquema que ilustra la deducción de la segunda ley de Fick. Las partículas difundidas se acumulan en un elemento volumétrico de sección transversal unitaria con anchura dx .

El gradiente de concentración dc/dx que origina la densidad de flujo de difusión J_1 a través del primer plano de referencia causa también, a través del segundo plano, la densidad de flujo J_2 , cuyo valor es

$$J_2 = J_1 + \frac{dJ_1}{dx} dx \text{ -----(7)}$$

La cantidad dJ_1/dx es la intensidad de cambio de la densidad de flujo con la distancia (análoga a dc/dx , cambio de concentración con la distancia). Puesto que $J = -D dc/dx$, ecuación (6), dJ_1/dx puede también escribirse en la forma $-d(D dc/dx)/dx$.

La cantidad de material, dm , que se acumula en el elemento de volumen por segundo es la diferencia

$$dm = J_1 - J_2 = -\frac{dJ_1}{dx} dx = +\frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) dx \text{ -----(8)}$$

siendo $dm/(dx \cdot 1 \text{ m}^2 \cdot 1 \text{ s})$ la rapidez dc/dt con que la concentración en el elemento de volumen cambia en el tiempo, la ecuación (8) da la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \text{ -----(9)}$$

conforme a la practica usual en matemáticas, se empleara el símbolo ∂ para indicar la derivada parcial, como en $\partial c/\partial t$. El cambio total dc en la concentración es ahora la suma del cambio en el tiempo y con la distancia:

$$dc = \frac{\partial c}{\partial t} dt + \frac{\partial c}{\partial x} dx \text{ -----(10)}$$

La ecuación (9) es una ecuación diferencial parcial, pero muchos problemas importantes en la difusión pueden expresarse como dependientes de una sola variable.

Aunque el coeficiente de difusión varía con la concentración, D en muchos casos puede considerarse constante, lo que permite una versión más simple

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ -----(11)}$$

Esta ecuación representa la segunda ley de Fick permite calcular la concentración en función de la posición y del tiempo. Se puede observar lo anterior, en el estado constante, en el cual el número de átomos que cruzan en una interfase dada es constante con respecto al tiempo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

y

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$$

D es una constante, $\partial^2 C / \partial x^2$ es igual a cero y, en consecuencia, $\partial C / \partial x$ debe ser una constante y puede substituirse por $\Delta C / \Delta x$; por estas razones, la concentración disminuye a través de toda la capa. De este modo, la segunda ley de Fick es un enunciado más general que abarca a la primera ley, y en cual se cumple la proporcionalidad entre el flujo de difusión y el gradiente de concentración.

II.4.6. Interacción entre sólido y líquido

La interacción de las superficies sólidas con los gases o líquidos conduce a la adsorción física de moléculas o átomos en la superficie del sólido. El carácter de esta adsorción depende de la energía de superficie de los sólidos y de la naturaleza química de los adsorbentes. La adsorción física se efectúa por medio de fuerzas de dispersión, mientras que la adsorción se debe al intercambio de electrones entre el sólido y la molécula adsorbida, lo que conduce a la formación de un enlace químico, iónico o covalente. Debido a esto la capa adsorbida químicamente suele consistir de una sola molécula densa, mientras que en la adsorción física se producen capas moleculares sucesivas. Las moléculas adyacentes a la superficie sólida son sometidas a fuerzas de atracción mucho mayores que las moléculas de las capas subsecuentes. Las capas cercanas a la superficie del sólido suelen tener una disposición más ordenada, la cual desaparece gradualmente conforme la distancia entre las capas subsecuentes y la superficie del sólido aumenta.

Las superficies sólidas pueden clasificarse en superficies de baja y de alta energía. Las superficies sólidas de energía elevada, como la de la mayor parte de los metales, diversos óxidos metálicos, el diamante, el cuarzo, los vidrios y sustancias similares, poseen energías de superficie que fluctúan de 500 a 5000 erg/cm^2 ; cuanto mayores sean los valores, mayores serán la dureza y los puntos de fusión del material. Las superficies sólidas de baja energía, las cuales son típicas en los polímeros orgánicos, resinas, ceras y la mayor parte de los compuestos orgánicos, poseen energías de superficie específicas menores a 100 erg/cm^2 . las superficies sólidas, no contaminadas, de energía elevada, son humedecidas por todos los líquidos puros (excluyendo los metales líquidos), debido a que poseen energías de superficie mayores a 100 erg/cm^2 . las superficies sólidas de baja energía no son totalmente humedecidas por una amplia variedad de líquidos puros. Todos los líquidos que poseen baja energía de superficie específica se expanden siempre, en forma libre, en una superficie de

energía elevada, extraordinariamente limpia, a temperaturas ordinarias, a menos que la capa adsorbida por el sólido lo transforme en una superficie de baja energía que presente una tensión de superficie menor que la del líquido. Los líquidos que producen la formación de una capa orientada y adsorbida en la superficie del sólido, la cual provoca una superficie de baja energía (menor aún que la del líquido que se expande), se llama “autófobos”.

Ahora bien, el concepto de ángulo de contacto como una medida de la capacidad de humidificación de un sólido por un líquido esta dado por la relación siguiente (Fig. 2.10)

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \text{ -----(12)}$$

y

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \text{ -----(13)}$$

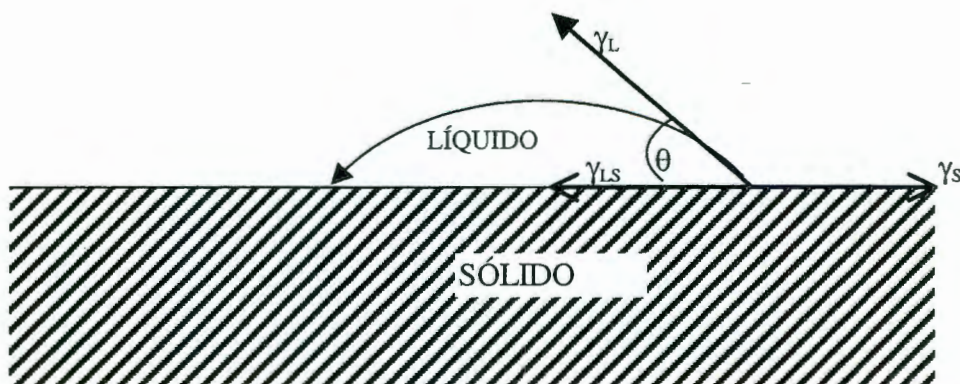


Figura. 2.10: Concepto de ángulo de contacto. Los subíndices L, S y LS asignan las interfaces de líquido y aire, sólido y aire, y líquido y sólido.

γ = Tensión superficial

En las figuras 2.11 a y b, se presenta la relación entre el ángulo de contacto y las capacidades de humidificación.

El trabajo de adhesión para la interfase de un sólido y un líquido se pueden calcular de la manera siguiente.

$$W_a = \gamma_L + \gamma_s - \gamma_{LS} \text{ -----(14)}$$

W_a = Trabajo de adhesión

en la cual los subíndices L, S y LS representan las interfaces de líquido y aire, sólido y aire, y sólido y líquido. Al combinar estas ecuaciones con la ecuación (12) se obtiene:

$$W_a = \gamma_L + \gamma_L \cdot \cos\theta$$

y

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) \text{ -----(15)}$$

La ecuación 14 indica que la energía de adhesión aumenta de valor cuando tiene valor alto γ_s y γ_L , y γ_{SL} un valor bajo. Las superficies adherentes sólidas deben estar completamente limpias para conservar alto el valor de γ_s . Es posible garantizar el incremento de γ_s por medio de un cambio de características químicas de la superficie, al aplicar un tratamiento químico o al corrugarse la superficie. El valor bajo de γ_{SL} suele ser manifiesto cuando el líquido posee una afinada química sobre el substrato sólido (adherente).

La tensión superficial de un líquido es una medida directa de las fuerzas intermoleculares; de hecho, equivale exactamente a la mitad de la energía libre de cohesión. De este modo, el trabajo o la energía de cohesión de un líquido que posee una superficie de tensión, γ_L es:

$$W_c = 2\gamma_L \text{ ----- (16)}$$

W_c = Trabajo de cohesión

II.4.7. Coeficiente de difusión

Se presenta la difusión de un líquido en un sólido si:

$$S = W_a - W_c > 0 \text{ -----(17)}$$

en la cual S es el coeficiente de difusión, y W_a y W_c están definidos en las ecuaciones 14, 16, respectivamente. Por lo tanto:

$$S = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} - 2\gamma_L = \gamma_s - (\gamma_L + \gamma_{SL}) \text{ -----(18)}$$

y para que ocurra la difusión en un sólido:

$$\gamma_s > \gamma_L + \gamma_{SL} \text{ -----(19)}$$

Si γ_{SL} se considera insignificante en comparación a γ_L , en el caso de un líquido orgánico que se expande en la superficie de un sólido orgánico, se tiene:

$$\gamma_s > \gamma_L$$

Por consiguiente, cuando se presenta la difusión, la energía específica de la superficie del líquido suele ser menor que la del sólido.

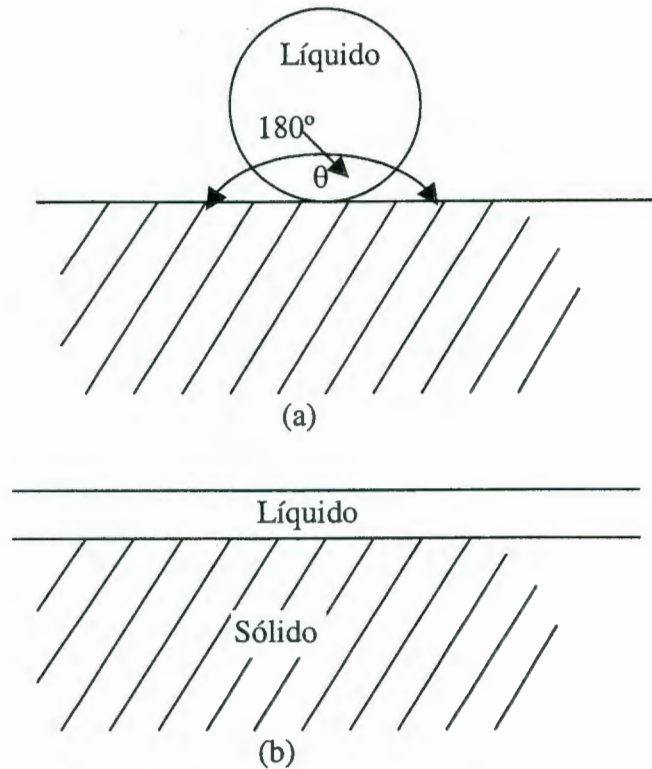


Figura.2.11: Angulo de contacto y capacidad de humidificación. a) Condiciones no humectantes, $\theta = 180^\circ$. b) Humidificación completa $\theta = 0^\circ$.

II.5. Zirconia.

Se sabe también que la zirconia existe en tres formas cristalográficas (E. C. Subbarao, H. S. Maiti, and K.K. Srivastava, 1974), monoclinica, tetragonal y cúbica, dependiendo de la temperatura. Sin embargo, su verdadero potencial fue descubierto a partir de los trabajos sobre la propiedad de la zirconia relacionada con la tenacidad de la misma (R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R. T. Pascoe, 1975) donde se concluye que este material cerámico tiene, bajo ciertas condiciones, valores de tenacidad similares a los del acero. A partir de este descubrimiento, se han hecho numerosos estudios sobre el tema, concluyendo todos que el aumento en dicha propiedad de los materiales que contienen este óxido, se debe a una transformación de fase en estado sólido, conocida como transformación

martensítica y que ocurre desde la fase tetragonal hasta la fase monoclínica. Además de la importancia científica de este descubrimiento, el potencial tecnológico de este óxido se ha desarrollado al grado de emplearse en diversas industrias y en la actualidad, bajo la forma de nanopartículas, se emplea en campos tan diversos como la industria aeronáutica o la industria cerámica tradicional (Ch. L. Chen et al, 2001; C. Kaya et al, 2002). Sin embargo, nada se ha estudiado respecto a la infiltración de estas nanopartículas en vidrios comerciales. Así, el trabajo aquí presentado es una contribución novedosa y original, donde se explota la transformación martensítica de la zirconia con el fin de disminuir la fragilidad de los vidrios.

II.5.1. Transformación martensítica.

Esta transformación fue descubierta en aceros templados y su naturaleza cristalográfica aclarada en 1929 (E.C. Bainn, 1929). Cuando se temple el acero, la estructura cristalina del mismo sufre un reacomodo atómico, sin difusión, lo que significa que la red cristalina original sólo se deforma, sin cambiar su composición química. Esta deformación induce a su vez, la formación de esfuerzos residuales que endurecen al material. Al liberarse estos esfuerzos residuales, el material adquiere valores de tenacidad mayores a los del acero sin templar. Esta transformación no es privativa de los aceros, y uno de los materiales cerámicos que la presenta es la zirconia. Por otro lado, las características de una transformación martensítica son las siguientes: 1) ocurren sin difusión, es decir sin cambio químico, 2) ocurren en dos etapas: nucleación y crecimiento, 3) Está acompañada por un cambio de forma cristalina, 4) es siempre reversible y 5) esta asociada con un ciclo de histéresis.

II.6. Resistencia al impacto de los materiales.

La norma ASTM C 368 (**ASTM C 368-99**) define la resistencia al impacto del vidrio como la capacidad de absorber energía sin fracturarse. Además un ensayo de impacto sirve para determinar si un material se fractura en forma frágil o en forma débil es decir es una medida de la tenacidad. Sin embargo existen materiales cuya naturaleza no es totalmente frágil ni totalmente dúctil por lo que es necesario determinar el punto crítico de transición de fractura frágil a fractura dúctil o viceversa este punto de transición depende significativamente de la temperatura que a su vez esta relacionada con la rigidez de los enlaces dentro de los átomos que compone el material de la siguiente forma a menor temperatura, mayor rigidez de enlace por lo tanto menor tenacidad y en consecuencia menor capacidad de absorción de energía de los materiales.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para poder controlar el proceso de infiltración de nanopartículas de zirconia en una matriz vítrea se deben controlar dos parámetros muy importantes: el tiempo de infiltración y la química de las nanopartículas. La química de las nanopartículas precursoras se controló de acuerdo con los trabajos realizados, mientras que los tiempos de infiltración y los fenómenos relacionados con el mismo, se controlaron en este trabajo de acuerdo a los siguientes pasos:

III.1. Preparación de los Especímenes.

La infiltración de los vidrios se llevo a cabo a temperatura ambiente mediante total inmersión de las muestras en una solución de nanopartículas de zirconia, previamente sintetizadas por el método sol-gel utilizando carbonato de zirconio como precursor. Para la serie de experimentos reportados en esta tesis, se trato de inducir infiltración total, con el fin de desarrollar con esto cuerpos vítreos donde las partículas se deben distribuir a través de todo el sustrato, es decir a saturación. Los especímenes tuvieron un tiempo de permanencia de inmersión de 4 días, después de los cuales mostraron peso constante. Después de esto, los cuerpos vítreos infiltrados se secaron durante varias horas en aire a temperatura ambiente.

III.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

Se hicieron análisis térmico diferencial con velocidades de calentamiento de 10⁰C/min y análisis termogravimétrico sobre las muestras infiltradas y se obtuvieron los espectros. Para estos análisis se utilizó un equipo Dupont 2000.

III.3. Análisis de Rayos X.

Para establecer el desarrollo de las fases tetragonal y monoclinica dentro de los cuerpos infiltrados, se obtuvieron una serie de patrones de difracción de rayos X entre temperatura ambiente y 900 °C utilizando radiación CuK α en un difractometro modelo Siemens D-5000 después de calentar varios polvos de acuerdo con los análisis de DTA y TGA. Las muestras se calentaron de acuerdo a dichas temperaturas y se enfriaron al aire.

III.4. Caracterización microestructural.

Se obtuvieron, de cada muestra, micrografías de SEM en un microscopio JEOL 5200, equipado con análisis EDS.

III.5. Caracterización estructural.

Se hicieron análisis estructural y químico, micrografías de TEM en un microscopio de transmisión JEM-2010 con un espectrómetro de energía dispersiva acoplado

III.6. Incremento de la densidad con el tiempo de infiltración.

Los experimentos de infiltración se llevaron a cabo en un dispositivo que consistía de una báscula analítica digital conectada a un sistema de computo con un programa que registraba el aumento de peso como función del tiempo. Se hace una gráfica de peso contra tiempo. Por otro lado, se determino la densidad del vidrio en función del tiempo de acuerdo con la norma ASTM C 693-98 Standard

test method for density of glass by bouyancy. Se realiza una gráfica de densidad contra tiempo de infiltración.

III.7. Determinación de la dureza de los vidrios infiltrados.

La dureza de los especímenes infiltrados se midió cada 1000 minutos aproximadamente de acuerdo con la norma ASTM C 730-98, Standard test method for Knoop indentation hardness of glass. La figura 4.16 muestra una gráfica de densidad contra dureza.

III.8. Determinación de resistencia al impacto.

Este método de prueba determina la capacidad de un material para resistir un impacto.

Las pieza de prueba se sujeta en posición vertical en el tornillo de la maquina, con o sin la muesca a nivel con la parte superior de las mordazas del tornillo y viendo hacia la pieza que le produce el impacto. La masa del impacto es liberada con un mecanismo pendular a través de un ángulo de 45° para que choque con la probeta. El péndulo soportado, que es embalado se adapta para chocar con la pieza con una energía de impacto de 120 libras-pie.

Esta prueba se realiza en la maquina de impacto Tinius-Olsen de péndulo, figura 3.1, la cual mide la energía que absorbe el material cuando hace impacto el péndulo. La energía se mide en libra/pulgada. Cuando se fractura la probeta, se debe cumplir con las especificaciones que establece la norma. El resultado esta en función del espesor de la probeta y se obtienen unidades de libra-pie/pulgada.

La resistencia al impacto de los vidrios infiltrados se determinó a varias temperaturas de acuerdo con la norma ASTM C 368-99, Standard test method for

impact resistance of ceramic tableware. Se obtuvo la gráfica de absorción de energía contra temperatura de ensayo para vidrios con diferente densidad.

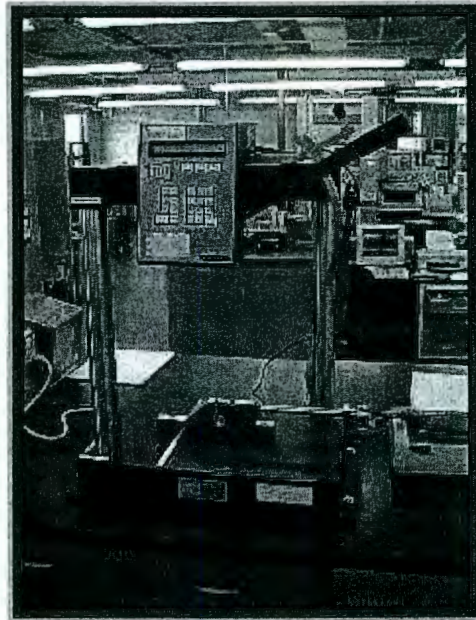


Figura 3.1: Máquina para prueba de impacto TINIUS-OLSEN

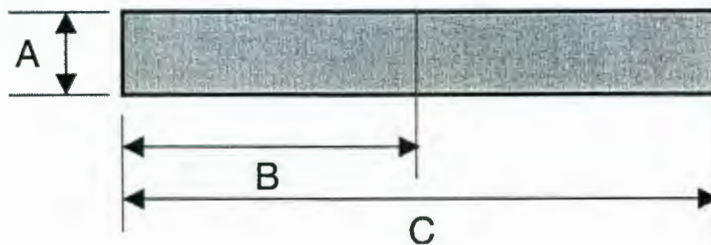


Figura 3.2: Dimensiones de la probeta para impacto.

Donde:

$$A = 2.5 \pm 0.2 \text{ mm}$$

$$B = 32 \pm 1 \text{ mm}$$

$$C = 64 \pm 2 \text{ mm}$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.

La figura 4.1 es un análisis térmico diferencial mostrando que las reacciones de evaporación de compuestos volátiles, donde se encuentran inmersas las nanopartículas de zirconia, ocurren a 92.29°C y 273°C correspondiendo estas temperaturas a eliminación de agua y carbonatos respectivamente, mientras que la temperatura de transición de fase amorfa a fase tetragonal ocurre a 461°C aproximadamente. Por su parte, la figura 4.2 muestra un análisis térmico diferencial acoplado a un análisis termogravimétrico. En esta figura se corroboran las temperaturas de volatilización de agua y carbonatos, esto se deduce de la curva TGA la cual está perdiendo peso en este intervalo de temperaturas. El pico a 329°C en el DTA muestra que ha ocurrido un cambio de fase y se siguen volatilizando carbonatos porque la curva TGA sigue descendiendo. A 492°C , ocurre otro cambio de fase con continua pérdida de material volátil. Finalmente, a 668°C ocurre un cambio de fase, pero esta vez sin pérdida de material porque la curva TGA es asintótica con el eje de temperaturas, indicando con esto que la transformación de fase ha ocurrido a peso constante. Debe mencionarse que la figura 4.1 representa a las nanopartículas de zirconia solas, mientras que la figura 4.2 representa las nanopartículas de zirconia embebidas en el vidrio. Esta es la razón de la diferencia en temperaturas entre las dos figuras.

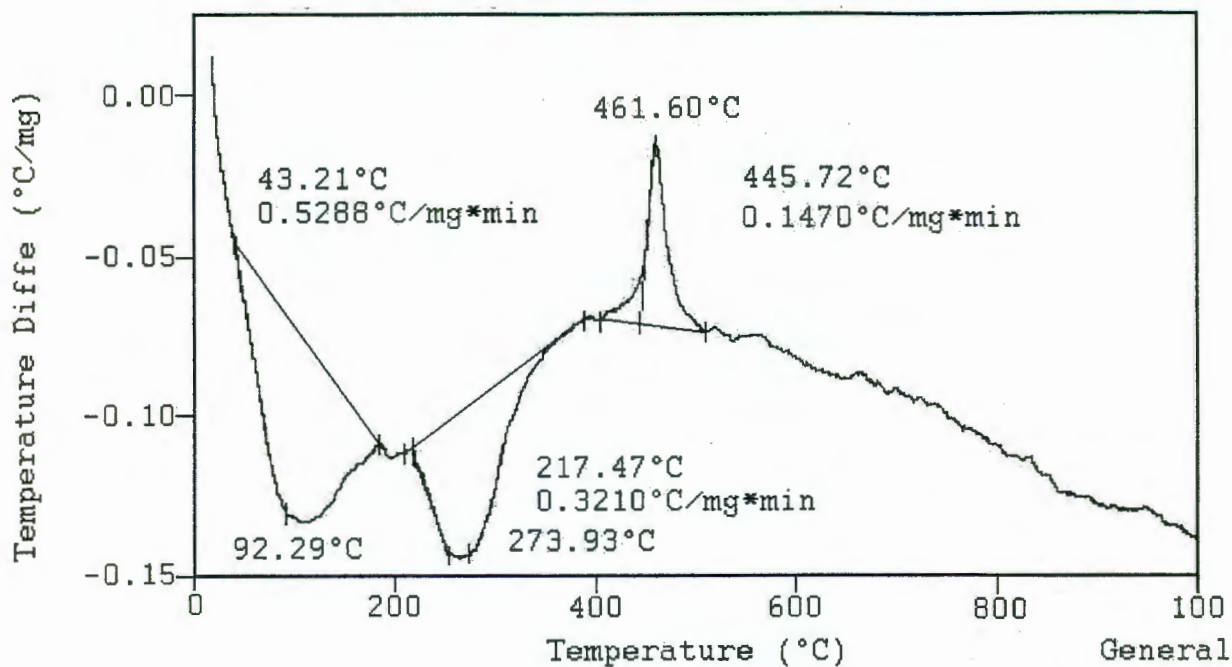


Figura 4.1: Análisis térmico diferencial de las puras nanoparticulas de zirconia.

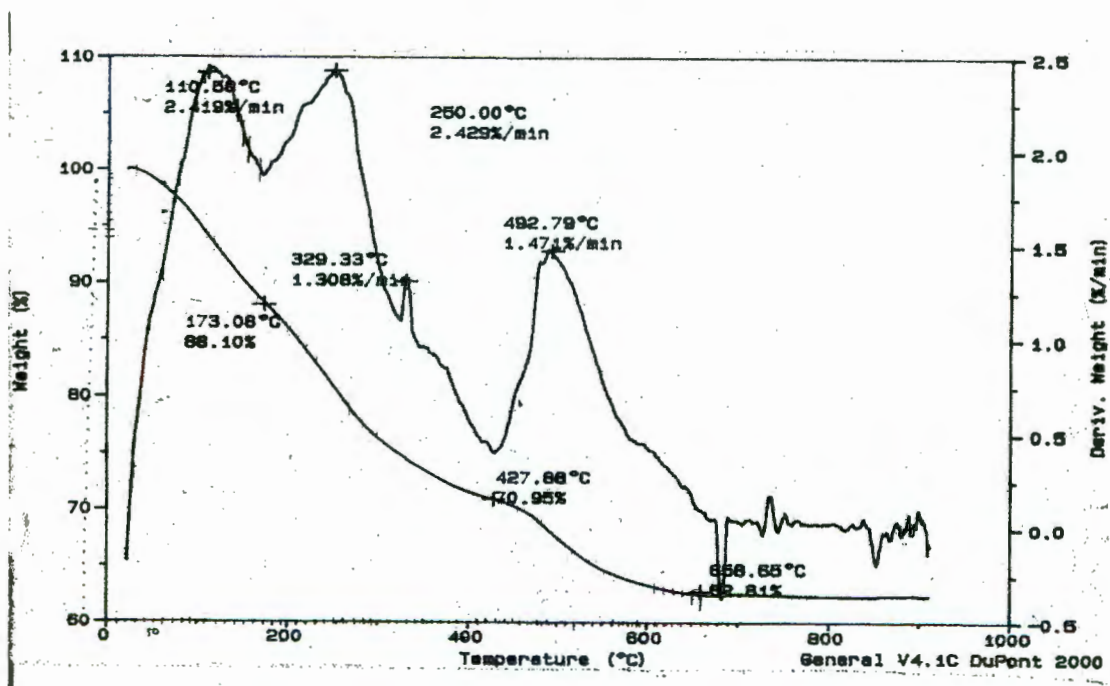


Figura 4.2: Análisis termogravimétrico con las nanoparticulas de zirconia infiltradas en el vidrio comercial.

IV.2. Difracción de Rayos X.

La figura 4.3 muestra una serie de patrones de difracción de vidrio infiltrado con nanopartículas y calentado a diferentes temperaturas, las cuales abarcan el intervalo representado en los análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.

Esta figura muestra que entre 25°C y temperaturas menores a 300°C, las nanopartículas dentro del vidrio son amorfas, sin embargo, por arriba de 300 °C, comienza a aparecer la fase tetragonal, lo cual coincide con la señal a 329C del DTA de la figura 4.2. Entre 300°C y hasta antes de 700°C se desarrolla la fase tetragonal, lo que significa, que existen reacciones de volatilización coexistiendo con el desarrollo de la fase tetragonal dentro del vidrio. A 700 °C, comienza a desarrollarse la fase monoclinica coexistiendo con la fase tetragonal.

Esta temperatura coincide con la señal a 668°C del DTA, sin pérdida de peso ya que a esta temperatura la curva TGA es constante respecto a la coordenada de pérdida en peso. Así, a esta temperatura comienza a ocurrir la transformación tetragonal a monoclinico de la zirconia dentro del vidrio y su desarrollo termina hasta antes de 900°C, donde sólo existe fase monoclinica. De aquí se puede deducir que existe una transformación desde una fase más frágil (la tetragonal) hasta una fase más dúctil (la monoclinica). Se espera que esta transformación influya en la resistencia al impacto del vidrio, aumentando su tenacidad.

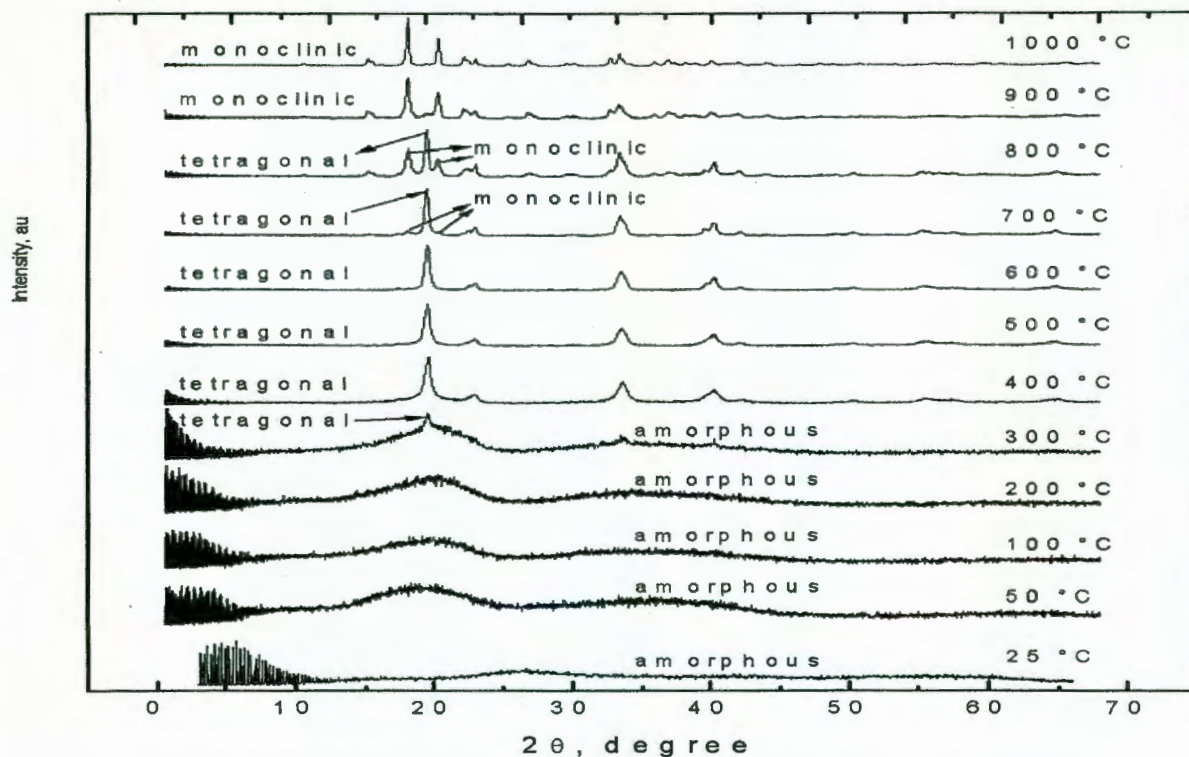


Figura 4.3: Difracción de Rayos x de las nanoparticulas de zirconia en el vidrio.

IV.3. Caracterización microestructural.

La figura 4.4 muestra una micrografía de SEM de la matriz vítrea con un aglomerado de nanoparticulas de zirconio (el aglomerado se presenta como las partes blancas, la parte oscura es el vidrio). A la misma región se le hizo un mapeo para determinar la distribución de elementos del aglomerado y sus alrededores. Este mapeo por zirconio (EDX), figura 4.5a, mostró una marcada aglomeración de éste elemento en la misma zona del aglomerado mostrado en la figura 4.4. Esta evidencia demuestra que la infiltración no se llevó a cabo en su totalidad porque este tipo de aglomerados impidió el paso de las nanoparticulas al seno del vidrio. También se realizo un mapeo de silicio y reveló una distribución homogénea, la que sin duda pertenece al vidrio (los puntos blancos representan al silicio) Fig. 4.5b;



Figura 4.4: Micrografía de una porción de vidrio tratado con nanoparticulas de ZrO_2 amorfo (SEM).



Figura 4.5a. Mapeo distributivo del elemento Zr, obtenido por (EDX).

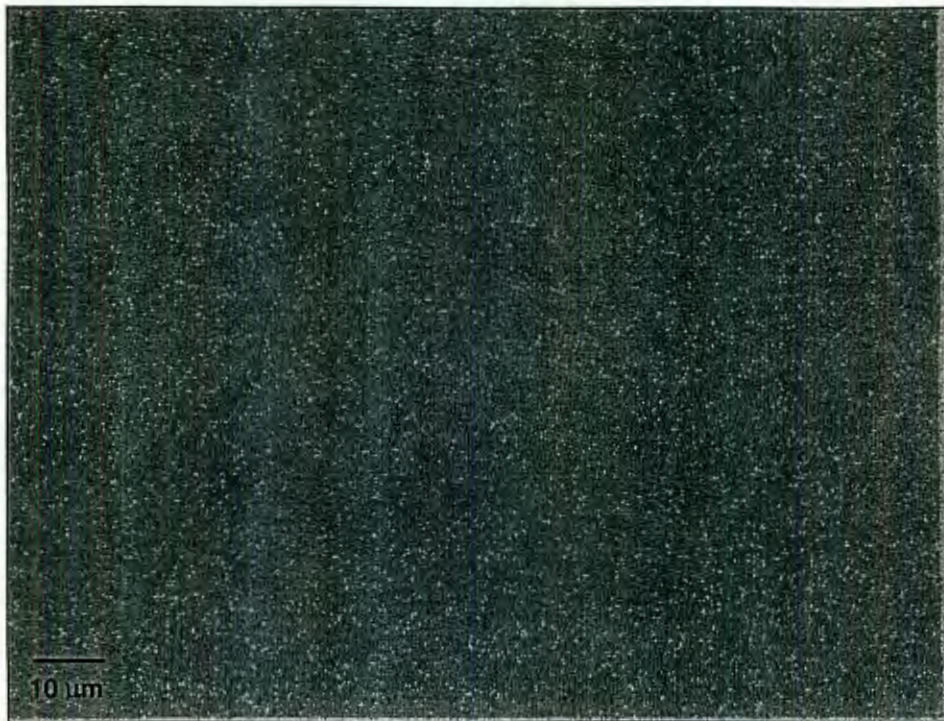


Figura 4.5b. Mapeo distributivo del elemento Si, obtenido por (EDX).

IV.4. Caracterización estructural.

La figura 4.6 muestra una imagen de alta resolución de las nanopartículas de zirconia embebidas en la matriz vítrea. Dichas nanopartículas tienen un tamaño promedio de 10nm nanómetros. La fotografía muestra las orientaciones de las partículas relativas a la fase monoclinica. Por otro lado, la figura 4.7 muestra al sistema policristalino, sugiriendo significativamente la presencia de nanopartículas de zirconia dentro del vidrio (los puntos blancos pequeños mas distantes del centro son nuestras nanopartículas y el punto blanco del centro es el haz de electrones que atraviesa el material), lo cual se corroboró con el análisis EDS sobre esta área, donde se detectó la presencia de materia y con los siguientes porcentajes $\%Zr = 25$, $\%Si = 40$, $\%Cu = 35$. (figura 4.8). De los análisis SEM y TEM se puede concluir lo siguiente: las nanopartículas se difunden hacia el interior del vidrio hasta que comienzan a formarse aglomerados, los que impiden la total

difusión de las nanopartículas porque forman una barrera no porosa. Dichas nanopartículas muestran una fuerte señal de zirconio, otra razón para asegurar que el material infiltrado contiene zirconia.

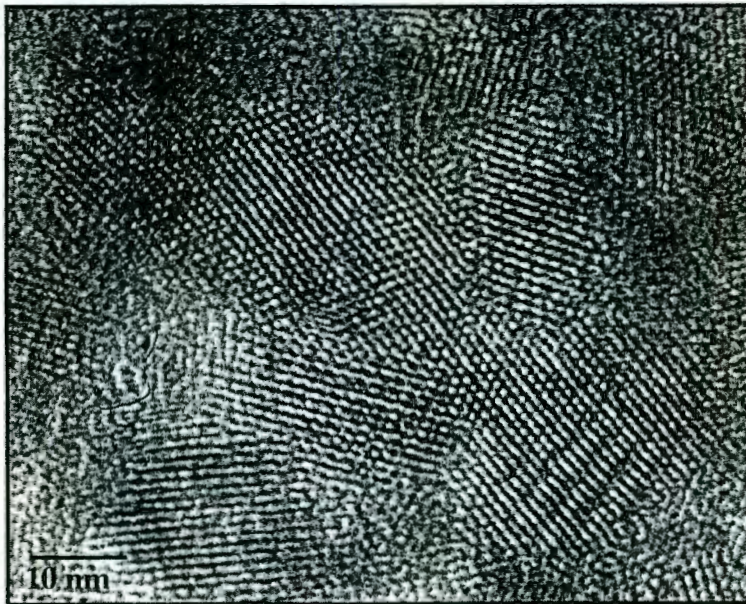
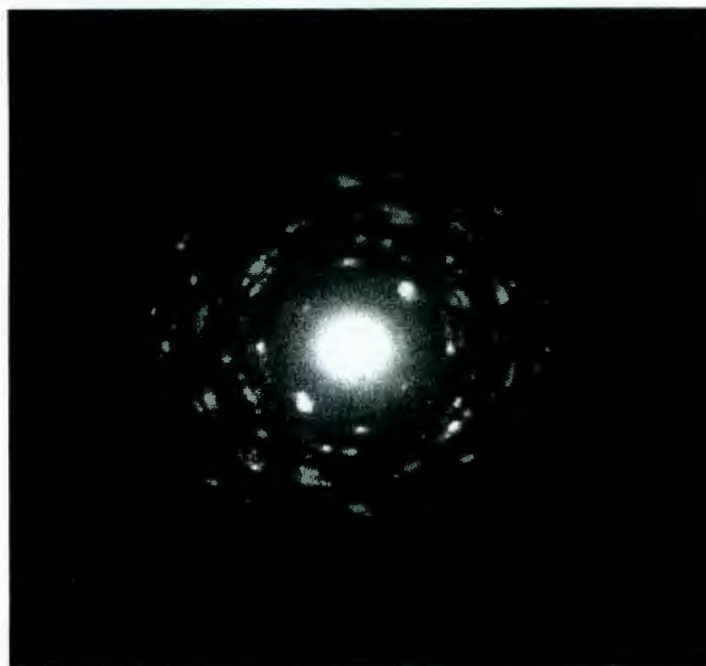


Figura 4.6. Imagen de alta resolución de nanopartículas de zirconia (TEM).



10 μm

Figura 4.7: Muestra del sistema policristalino (TEM).

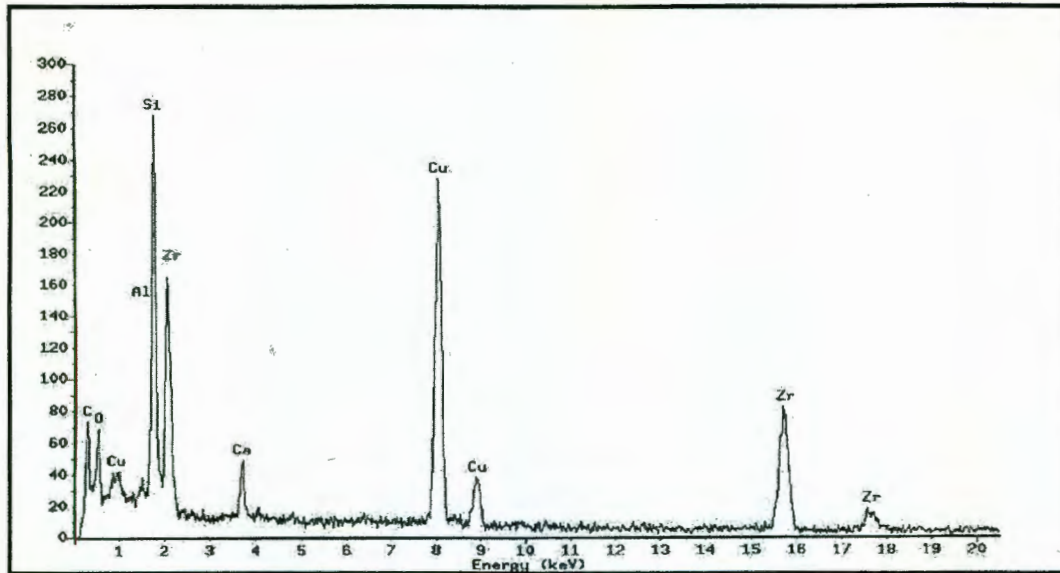


Figura 4.8: Barrido por dispersión de energía del vidrio tratado con ZrO_2 (EDS).

% Zr = 25

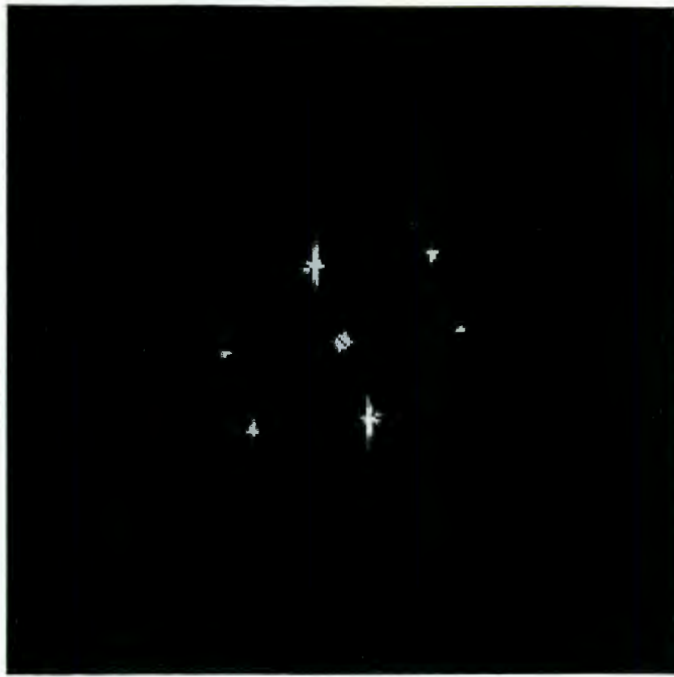
%Cu = 35

% Si = 40

La figura 4.9 muestra el patrón de difracción de electrones, los puntos blancos o estrellas que se observan al centro muestran la estructura monoclinica de la zirconia (los ángulos entre ejes, dos son de 90° y uno diferente de 90°). Esto comprueba la transformación de las nanopartículas tetragonales a estructura monoclinica. Mientras que la figura 4.10 muestran las nanopartículas de zirconia monoclinica embebidas en la matriz vítrea y orientadas en la dirección $[-2-3 1]$ de acuerdo al patrón de difracción. Las direcciones monoclinicas demuestran que ha ocurrido una transformación de fase de tetragonal a monoclinica. Además, la figura 4.11 muestra el análisis químico asociado con la zona observada y con los siguientes porcentajes %Al = 65, %Si = 30, %Cu = 5.

Finalmente, la figura 4.12 es evidencia de la existencia del tamaño de las nanopartículas de zirconia infiltradas al vidrio, y tienen una forma esférica.

Por otro lado, las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 son evidencia de que ha ocurrido una transformación de fase de tetragonal a monoclinica en la región del vidrio donde se infiltraron las nanopartículas.



10 μm

Figura 4.9. Difracción de electrones mostrando la estructura monoclinica de zirconia (TEM).

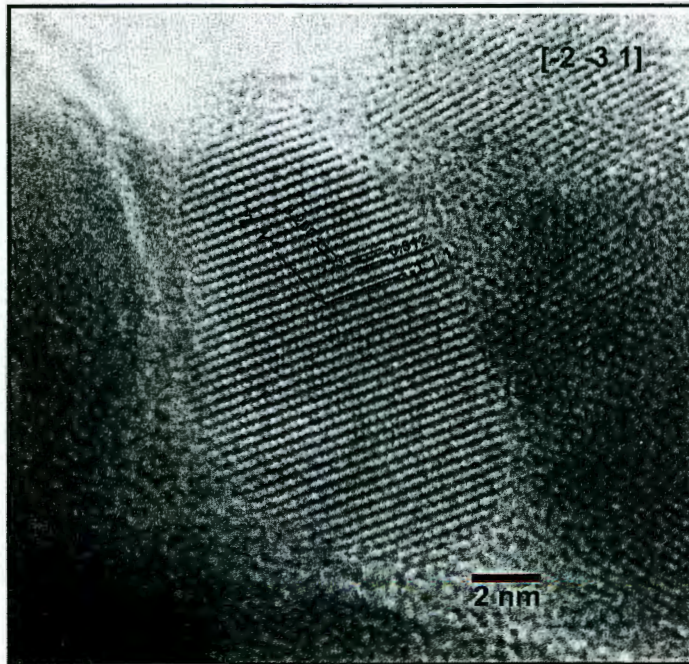


Figura 4.10: Micrografía TEM mostrando nanoparticulas de zirconia monoclinica embebidas en la matriz vítrea y orientadas en la dirección $[-2\ 3\ 1]$.

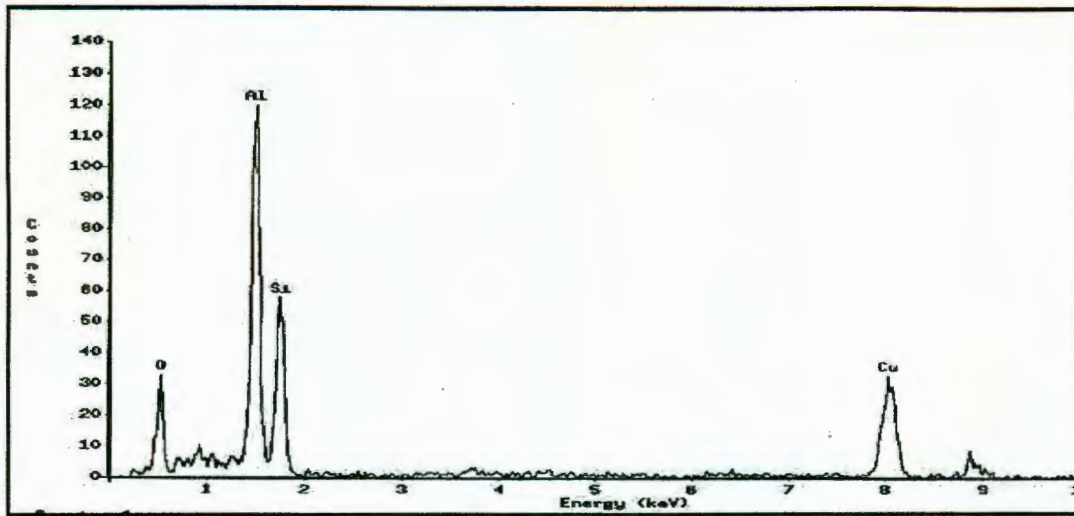


Figura 4.11: Barrido por dispersión de energía del vidrio normal (EDS).

%Al = 65

%Si = 30

%Cu = 5

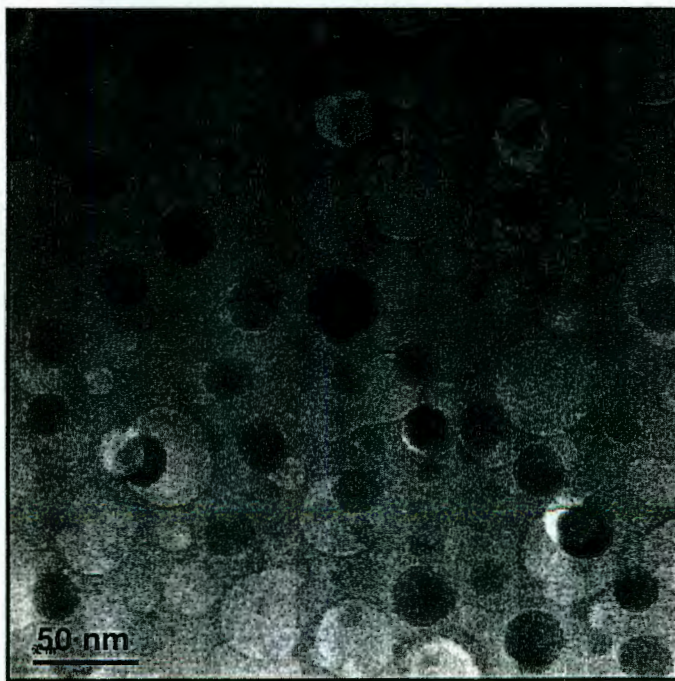


Figura 4.12: Mostrando el tamaño de las nanoparticulas de zirconia (TEM).

IV.5. Incremento de la densidad con el tiempo de filtración.

La preparación de las muestras para el proceso de filtración consiste en:

- a) Se cortan aproximadamente 160 vidrios de 10 x 10 x 0.2 cm;
- b) Se lavan con agua natural y son secados con aire a presión, figura 4.13 a y b;
- c) Nuevamente se lavan los vidrios, ahora con agua desionizada (PH = 7) y se secan con aire a presión, para contaminar lo menos posible las muestras se utilizaron guantes esterilizados, figura 4.14 a y b;
- d) Se lavan los recipientes donde van a sumergirse los vidrios, con agua normal y agua desionizada (PH =7) y se secan con aire a presión.
- e) Se utilizaron 100 ml de nanoparticulas de zirconia para infiltrar cada muestra, figura 4.15.
- f) Se colocaron las muestras de vidrio dentro de los recipientes que contenía las nanoparticulas de zirconia, figura 4.16.



(a)

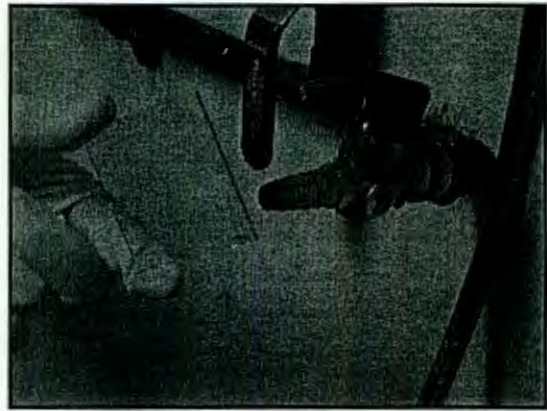


(b)

Figura 4.13: (a) Lavado del vidrio con agua natural; (b) Secado con aire a presión.



(a)



(b)

Figura 4.14: (a) Lavado del vidrio con agua deionizada (PH=7); (b) Secado con aire a presión.



Figura 4.15: Volumen utilizado de nanoparticulas de zirconia.

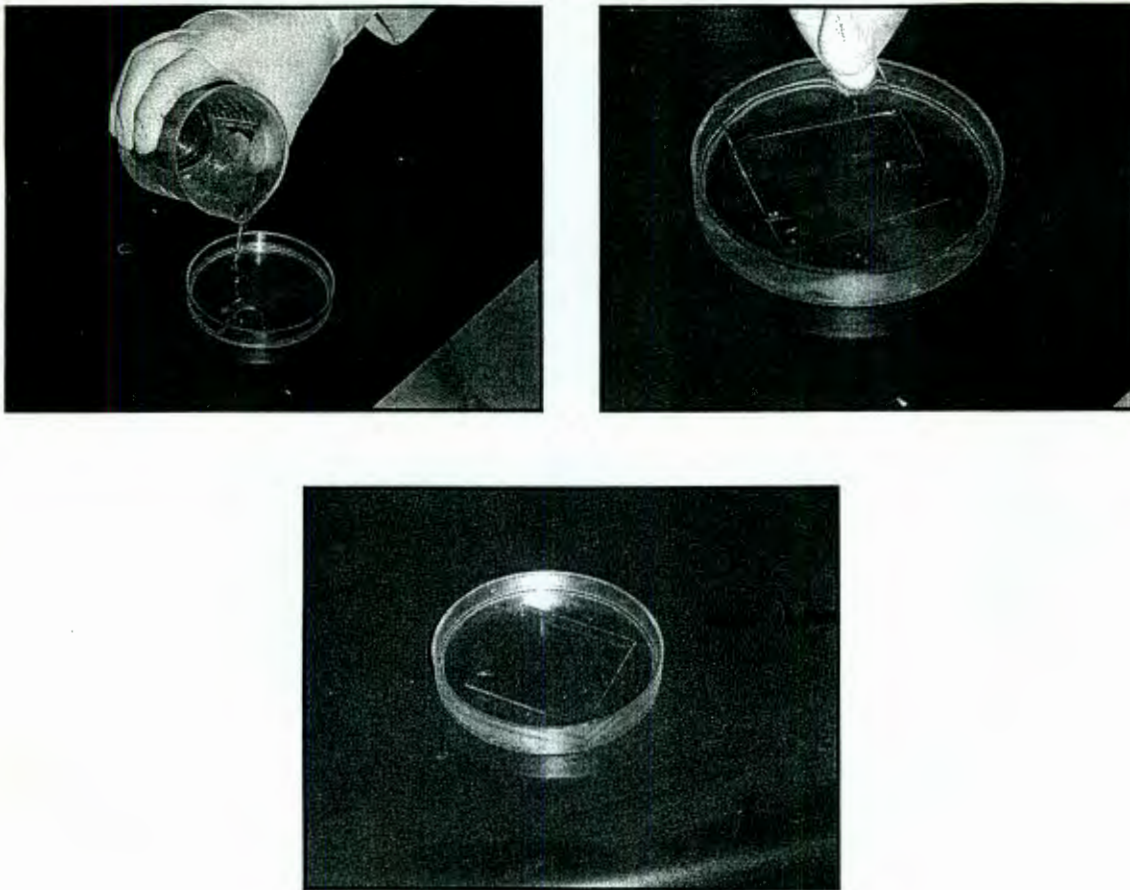


Figura 4.16: Colocación de las muestras en el recipiente.

Los vidrios son colocados dentro de la balanza digital que a su vez esta conectada a una computadora que contiene un programa que nos ayuda a calcular el incremento de peso del vidrio con respecto al tiempo. La figura 4.17 muestra un esquema del dispositivo utilizado para infiltrar los vidrios.

La figura 4.18 muestra la relación existente entre el aumento en peso de los especímenes y el tiempo de infiltración. La tendencia de esta gráfica es volverse constante respecto al peso con el paso del tiempo, lo cual podría interpretarse como que el vidrio se ha saturado e infiltrado por completo. Sin embargo, la figura 4.4 muestra aglomerados que impiden el paso de más

nanopartículas al seno del vidrio. Dichas nanopartículas, al encontrarse con estos aglomerados y no poder infiltrarse, regresan a la solución y así, el peso se hace constante. Esto se refleja en la gráfica de densidad contra tiempo de infiltración de la figura 4.19, que tiene la misma tendencia.

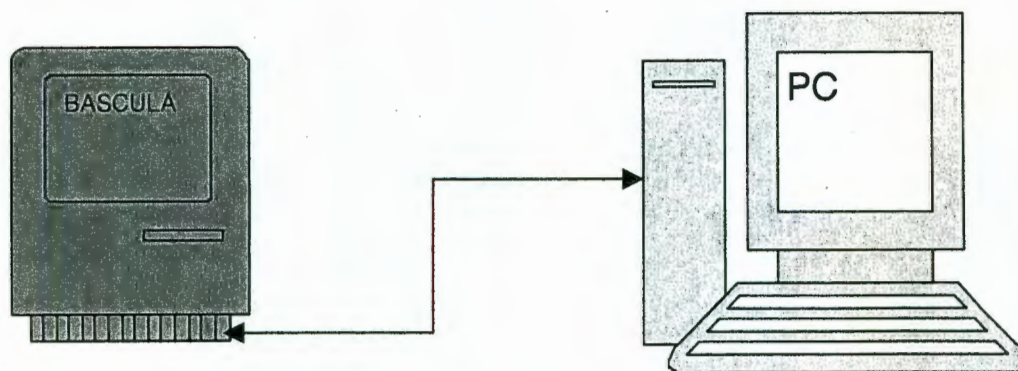


Figura 4.17: Muestra de un esquema del dispositivo utilizado para infiltrar los vidrios.

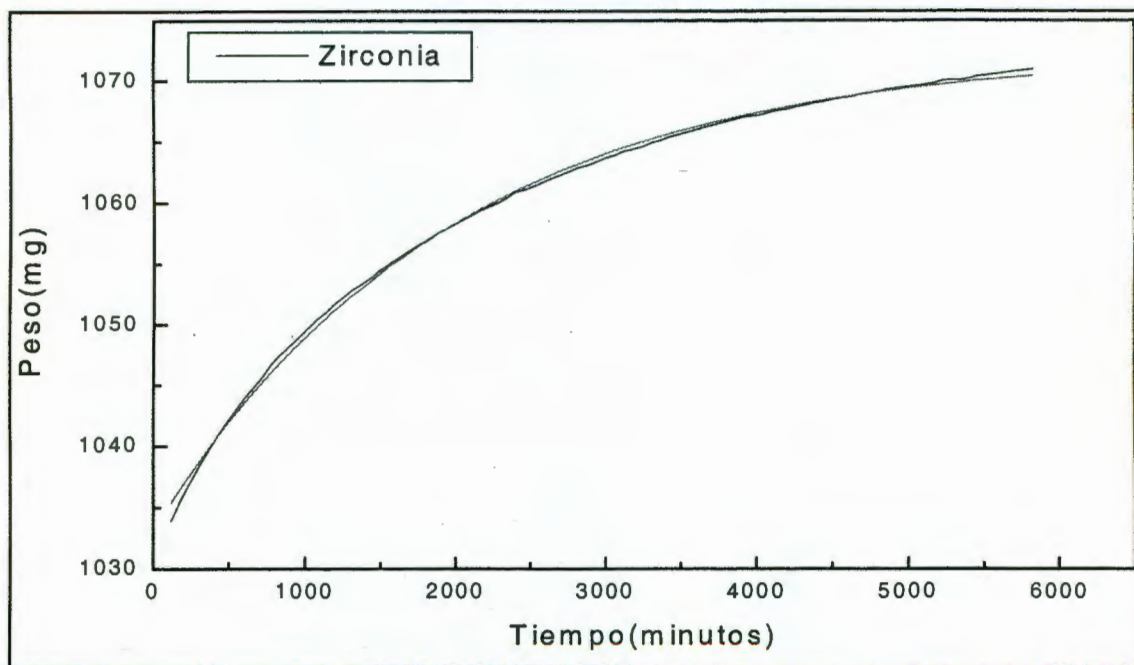


Figura 4.18: Grafica de incremento de zirconia en el vidrio.

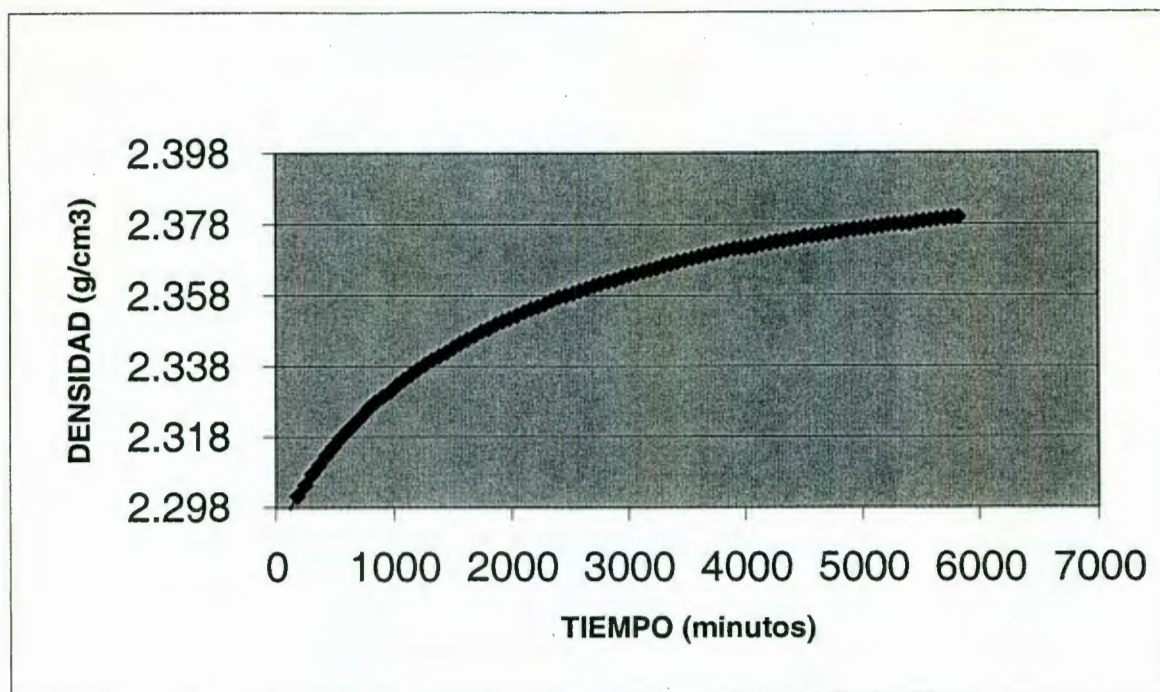


Figura 4.19: Aumento de densidad con respecto al tiempo.

IV.6. Determinación de la dureza de los vidrios infiltrados.

Esta prueba se realiza en una maquina que se aplica una carga a un punzón de diamante de base cuadrada para marcar con un punto la superficie del material. Este tipo de punzón, no se deforma fácilmente y las impresiones creadas por diferentes cargas tienen la misma forma geométrica. La pirámide de diamante es cortada a un ángulo de 130° y las cargas usadas varían de 5 hasta 120 kg. La relación de carga y tiempo de penetración, son controlados por el mecanismo de la maquina. Después que se ha hecho la marca se adapta un microscopio en posición tal que la distancia a través de las diagonales en la marca cuadrada se miden y leen con un contador digital.

La figura 4.20 muestra la relación existente entre la dureza y la densidad. La gráfica muestra una disminución en la dureza conforme aumenta la densidad,

lo que está de acuerdo con la teoría, ya que a mayor número de poros, en general, un material es más frágil y por lo tanto, más duro.

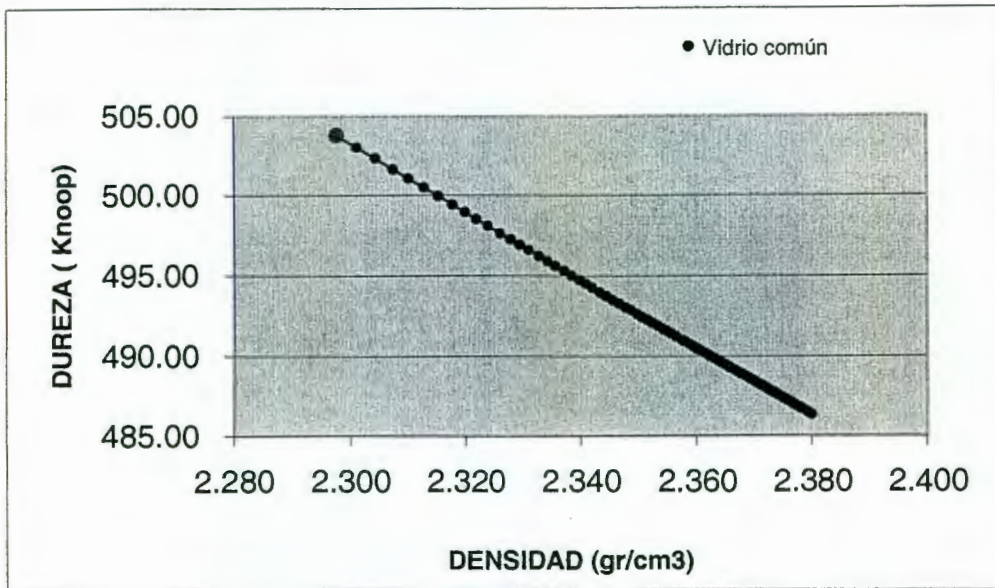


Figura 4.20: Relación existente entre la dureza y la densidad

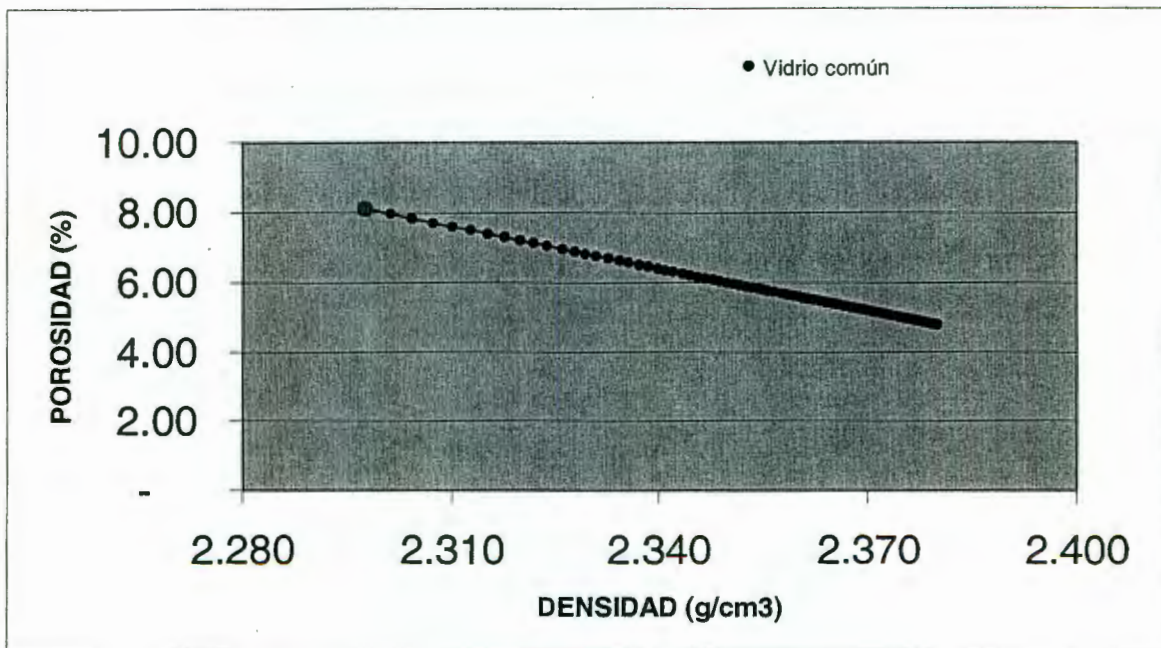


Figura 4.21: Relación que existe entre el poro del vidrio y su densidad.

IV.7. Determinación de resistencia al impacto.

La figura 4.22 muestra los resultados del ensayo de impacto a diferentes temperaturas y para diferentes densidades, de la misma se observa que la resistencia al impacto aumenta al aumentar la densidad del vidrio y disminuye al disminuir la temperatura de ensayo. De la figura 4.22 se puede inferir que la infiltración de nanopartículas de zirconia al vidrio aumenta la densidad del mismo, provocando con esto que la absorción de energía durante un impacto aumente también, es decir, la resistencia al impacto se incrementa.

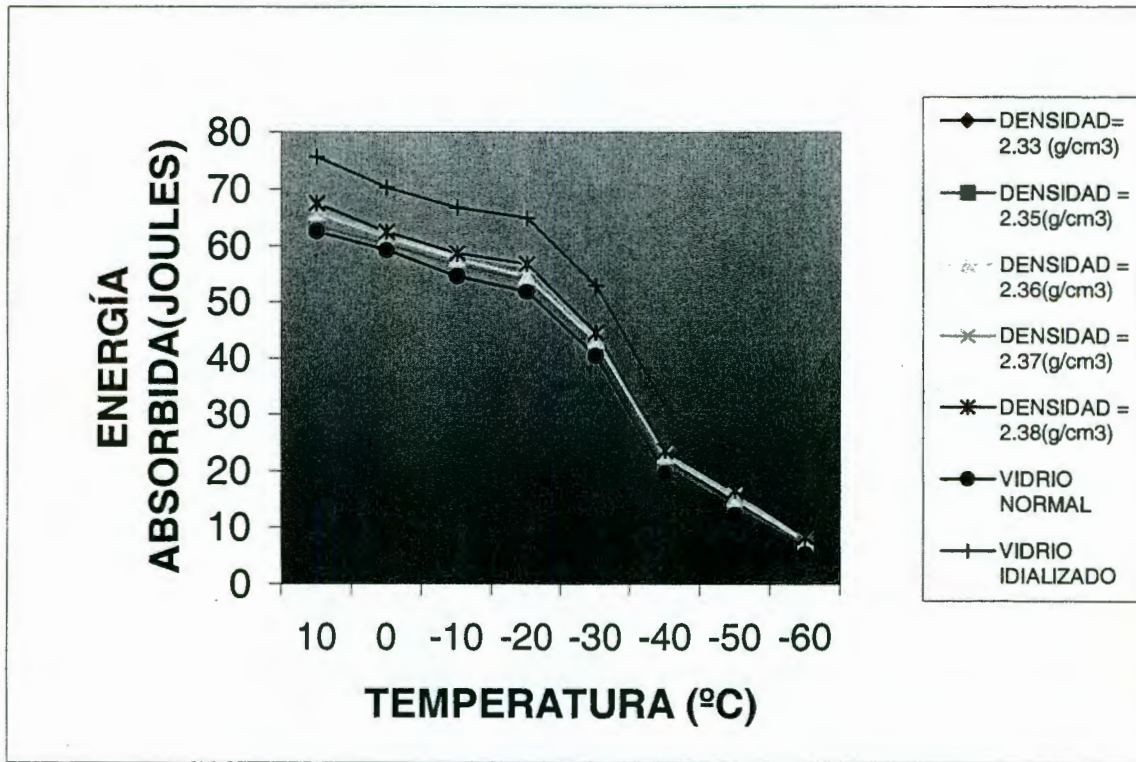


Figura 4.22: Resultados de ensayo de impacto.

V. CONCLUSIONES

El trabajo se basa en la técnica de infiltración para introducir las nanopartículas de zirconia en un cuerpo vítreo poroso y con defectos puntuales.

Por DRX las nanopartículas de zirconia embebidas en la masa vítrea presentan una forma tetragonal a temperaturas que van en un rango de 300 a 700° C; el compuesto sintetizado contendrá una segunda fase monoclinica, al elevar su temperatura de 700 a 1000 ° C.

El cambio de fase (tetragonal a monoclinica) en las nanopartículas de zirconia, indica que ocurrió una transformación martensítica. Al ocurrir esta transformación, el vidrio aumenta su tenacidad.

El aumento de peso en el vidrio, resultado de la infiltración de nanopartículas de zirconia, demuestra que se obtuvo una densidad mayor con respecto a la del vidrio normal lo cual genera menor dureza y fragilidad.

A menor dureza mayor densidad, lo que indica que tenemos un vidrio menos poroso. Al disminuir los defectos puntuales y la porosidad, el vidrio registra mayor energía de absorción; es decir se incrementa su resistencia al impacto.

Las pruebas químicas realizadas a los vidrios tratados con nanopartículas de zirconia, demostraron que existe una transformación martensítica en la matriz vítrea. Mediante pruebas mecánicas se obtuvieron los resultados que confirman una mayor resistencia al impacto.

VI. REFERENCIAS

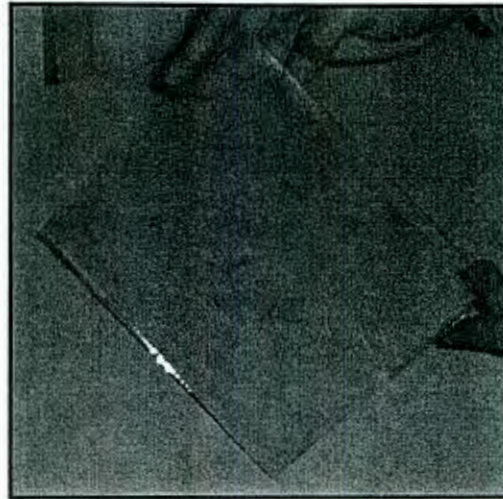
- A. Adamson. 1967. The Physical Chemistry of Surfaces. Wiley-Interscience. New York.
- A.G. Guy. 1981. Fundamentos de Ciencia de Materiales. Mc. Graw-Hill. Pag. 119-133, Florida.
- A. Skal. 2000. Physic and Thermodynamics. Sci. Israel.
- By Edgar C. Bain and Dunkirk. 1929. The Nature of Martensite. Chem. And Met. Eng. V.35 pp 25-46. New York.
- By Kuan-Han Sun. 1946. Fundamental Condition of Glass Formation. Journal of The American Ceramic Society. Urbana, Illinois.
- Chang-Lin Chen, Tao Li, Soofin Cheng and Hong-Pin Lin. 2001. Direct Impregnation Method for Preparing Sulfated Zirconia Supported on Mesoporous Silica. Taiwan.
- D. M. Young and A. D. Crowell. 1962. Physical Adsorption of Gases. Butterworths, London.
- D. Turnbull and M. H. Cohen. 1960. In Modern Aspects of the Vitreous State. Vol. 1. J. D. Mackezine, Ed. Butterworths, London.
- E. C. Subbarao, H. S. Maiti and K. K. Srivastava. 1974. Martensitic Transformation in Zirconia. Department of Metallurgical Engineering. Indian Institute of Technology. Kanpur.
- E. Day. and Guy E. Rindone. 1962. Properties of Soda Aluminosilicate Glasses. 1, Refractive index, Density, Molar Refractivity, and Infrared Absorption Spectra. The Pennsylvania State University. Pennsylvania.
- E. Day. and Guy E. Rindone. 1962. Properties of Soda Aluminosilicate Glasses. 2, Internal Friction. The Pennsylvania State University. Pennsylvania.
- E. Marinari. G. Parisi and J.J. Ruiz Lorenzo. 1996. Report. No. Cond-Mat/9701016. Italy.
- F. Romm. 1999. Thermodynamics of Microporous Material Formation. Israel
- F. Romm. 2000. Theories and Theoretical Models for Percolation and Permeability in Multiphase Systems. Israel

- G. Tammann. 1925. The States of Aggregation. Van Nostrand. New York.
- H. W. Safford and Alexander Silverman. 1947. Alumina-Silica Relationship in Glass. J. Am. Ceram. Soc. 30. New York.
- H. Rawson. 1967. Inorganic Glass-Forming Systems. Academic, London.
- J.C.Anderson – K.D.Leavers, J.M.Alexander, R.D.Rawlings. 1978. Ciencia de los Materiales. Limusa. Pag. 175. USA.
- J. Frenkel. 1946. Kinetic Theory of Liquids. Oxford University Press. London.
- L. Holland. 1964. The Properties of Glass Surfaces. Chapman and Hall. London.
- M. Mézard, G. Parisi and M. A. Virasoro. 1987. Spin Glass Theory and Beyond. World Scientific, Singapore.
- R. C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe. 1975. Ceramic Steel. CSIRO, Australia.
- R. M. Barrer. 1941. Diffusion in and Through Solids. Cambridge University Press. Cambridge England.
- S. Franz, G. Parisi. 1995. Proc. Workshop Nonequilibrium Phenomena in Supercooled Fluids. Glasses and Amorphous Materials. World Scientific, Singapore.
- Silvio Franz and Giorgio Parisi. 1997. Phase Diagram of Coupled Glassy Systems. A Mean-Field Study. Italy.
- W. Gille, O. Kabisch, S. Reichl, D. Enke and D. Fürst. 2002. Characterization of Porous Glasses Via Small-Angle Scattering and Other Methods. Germany.
- W. Gotze 1989. Liquid, Freezing and the Glass Transition. Les Houches, North-Holland, Amsterdam.
- Zbigniew D. Jastrzebski. 1979. Naturaleza Y Propiedades De Los Materiales Para Ingenieria. Interamericana. Pag. 129. Moscu.

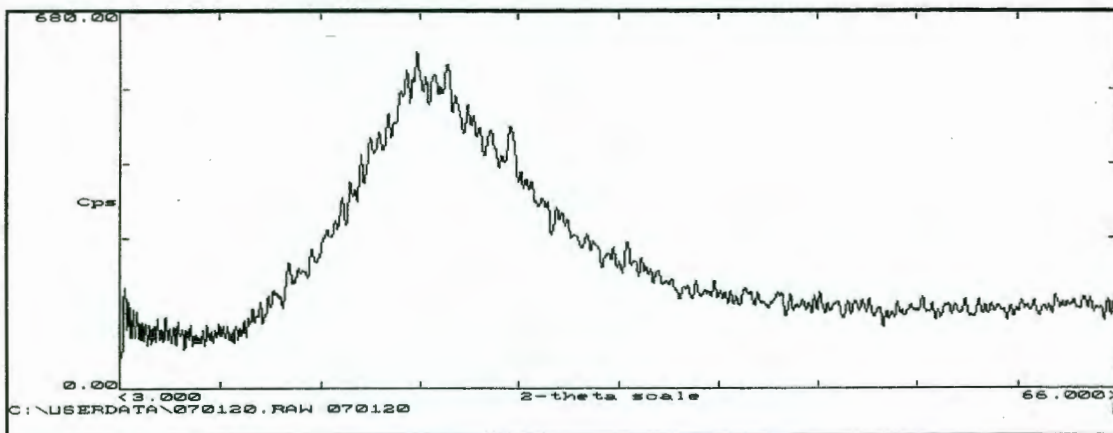
VII. APÉNDICE

A

Fotografías de antes y después de ser tratado el vidrio

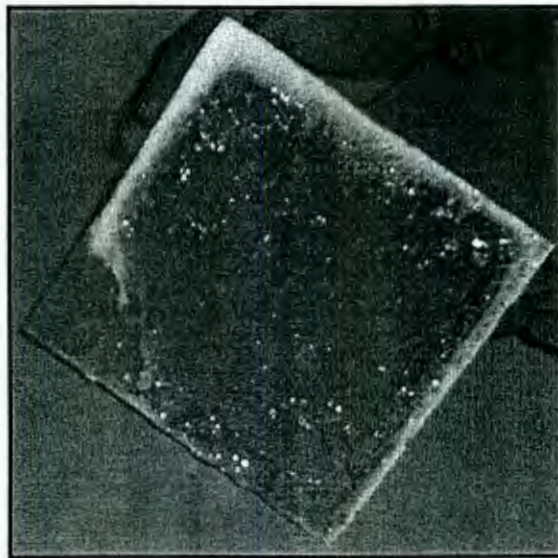


Vidrio normal

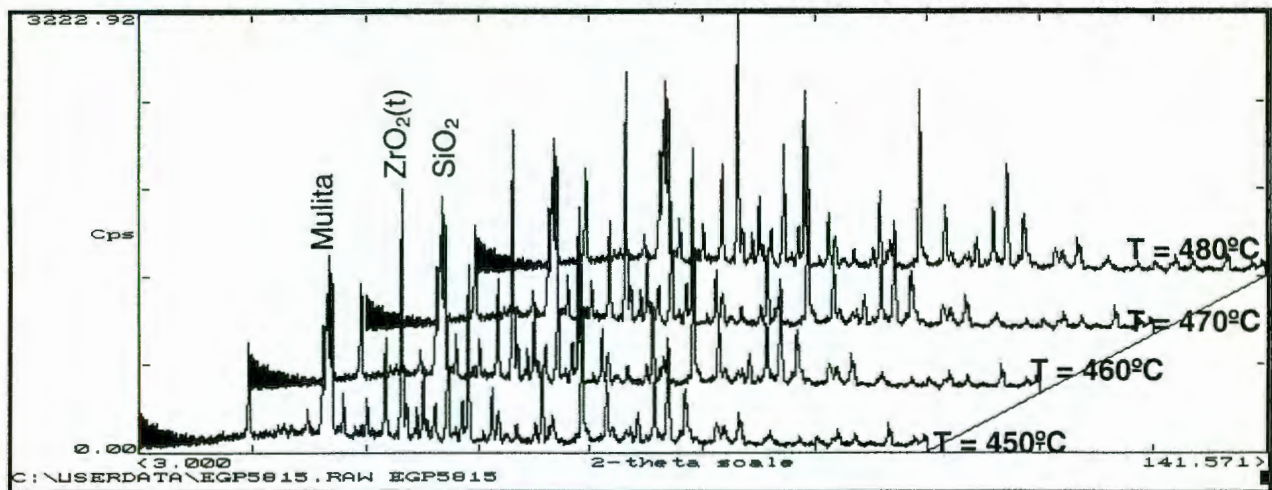


Difracción de Rayos X vidrio normal

En el cual se observa una fase amorfa homogénea.



Vidrio tratado con nanoparticulas de zirconio



Difracción de Rayos X Vidrio tratado

B Ensayo de impacto: ASTM-C 368 (1999).

EQUIPO UTILIZADO: TINIUS-OLSEN	DENSIDAD DE VIDRIO INFILTRADO 1020 MINUTOS: 2.330 g/cm ³
CAPACIDAD: 358 JOULES	DENSIDAD VIDRIO NORMAL 2.29 g/cm ³

PROMEDIO	VIDRIO INFILTRADO		VIDRIO NORMAL		PROMEDIO	TEMPERATURA DE ENSAYO
	Joules/Ft-Lb	joules	Ft-lb	Joules		Ft-Lb
45.37	63.42	45.30	62.86	44.90	44.90	+10
	63.14	45.10	63.00	45.00		
	63.98	45.70	62.72	44.80		
42.73	60.20	43.00	59.50	42.50	42.17	0
	59.78	42.70	58.80	42.00		
	59.50	42.50	58.80	42.00		
40.27	56.56	40.40	56.42	40.30	40.17	-10
	56.14	40.10	56.00	40.00		
	56.42	40.30	56.28	40.20		
37.47	53.90	38.50	53.76	38.40	37.13	-20
	49.84	35.60	49.00	35.00		
	53.62	38.30	53.20	38.00		
30.03	42.14	30.10	42.00	30.00	29.90	-30
	41.86	29.90	41.72	29.80		
	42.14	30.10	42.00	30.00		
15.17	21.42	15.30	21.7	15.20	15.07	-40
	21.14	15.10	21.00	15.00		
	21.14	15.10	21.00	15.00		
10.20	13.86	9.90	13.72	9.80	10.10	-50
	14.84	10.60	14.70	10.50		
	14.14	10.10	14.00	10.00		
5.00	7.14	5.10	7.00	5.00	4.88	-60
	6.86	4.90	6.72	4.80		
	7.00	5.00	6.79	4.85		

EQUIPO UTILIZADO: TINIUS-OLSEN	DENSIDAD DE VIDRIO INFILTRADO 2041 MINUTOS:2.350 g/cm ³
CAPACIDAD: 358 JOULES	DENSIDAD VIDRIO NORMAL 2.29 g/cm ³

PROMEDIO	VIDRIO INFILTRADO		VIDRIO NORMAL		PROMEDIO	TEMPERATURA
	Joules/Ft-Lb	joules	Ft-lb	Joules		Ft-Lb
						°C
46.21	64.540	46.10	62.86	44.90	44.90	+10
	64.400	46.00	63.00	45.00		
	64.960	46.40	62.72	44.80		
43.32	60.900	43.50	59.50	42.50	42.17	0
	60.480	43.20	58.80	42.00		
	60.340	43.10	58.80	42.00		
40.80	57.400	41.00	56.42	40.30	40.17	-10
	56.980	40.70	56.00	40.00		
	56.840	40.60	56.28	40.20		
38.60	54.320	38.80	53.76	38.40	37.13	-20
	53.620	38.30	49.00	35.00		
	54.180	38.70	53.20	38.00		
30.45	42.700	30.50	42.00	30.00	29.90	-30
	42.420	30.30	41.72	29.80		
	42.700	30.50	42.00	30.00		
15.83	22.540	16.10	21.7	15.20	15.07	-40
	21.980	15.70	21.00	15.00		
	21.980	15.70	21.00	15.00		
10.46	14.280	10.20	13.72	9.80	10.10	-50
	15.120	10.80	14.70	10.50		
	14.560	10.40	14.00	10.00		
5.20	7.420	5.30	7.00	5.00	4.88	-60
	7.140	5.10	6.72	4.80		
	7.280	5.20	6.79	4.85		

EQUIPO UTILIZADO: TINIUS-OLSEN	DENSIDAD DE VIDRIO INFILTRADO 3002 MINUTOS:2.364 g/cm ³
CAPACIDAD: 358 JOULES	DENSIDAD VIDRIO NORMAL 2.29 g/cm ³

PROMEDIO	VIDRIO INFILTRADO		VIDRIO NORMAL		PROMEDIO	TEMPERATURA
	Joules/Ft-Lb	joules	Ft-lb	Joules		Ft-Lb
						°C
46.60	65.38	46.70	62.86	44.90	44.90	+10
	64.96	46.40	63.00	45.00		
	65.1	46.50	62.72	44.80		
43.85	61.6	44.00	59.50	42.50	42.17	0
	61.46	43.90	58.80	42.00		
	61.04	43.60	58.80	42.00		
41.20	57.96	41.40	56.42	40.30	40.17	-10
	57.4	41.00	56.00	40.00		
	57.68	41.20	56.28	40.20		
38.93	54.88	39.20	53.76	38.40	37.13	-20
	54.04	38.60	49.00	35.00		
	54.6	39.00	53.20	38.00		
30.90	43.4	31.00	42.00	30.00	29.90	-30
	43.12	30.80	41.72	29.80		
	43.4	31.00	42.00	30.00		
16.27	22.96	16.40	21.7	15.20	15.07	-40
	22.68	16.20	21.00	15.00		
	22.68	16.20	21.00	15.00		
10.90	14.84	10.60	13.72	9.80	10.10	-50
	15.68	11.20	14.70	10.50		
	15.26	10.90	14.00	10.00		
5.47	7.98	5.70	7.00	5.00	4.88	-60
	7.56	5.40	6.72	4.80		
	7.42	5.30	6.79	4.85		

EQUIPO UTILIZADO: TINIUS-OLSEN	DENSIDAD DE VIDRIO INFILTRADO 4022 MINUTOS: 2.372g/cm ³
CAPACIDAD: 358 JOULES	DENSIDAD VIDRIO NORMAL 2.29 g/cm ³

PROMEDIO	VIDRIO INFILTRADO		VIDRIO NORMAL		PROMEDIO	TEMPERATURA
	Joules/Ft-Lb	joules	Ft-lb	Joules		Ft-Lb
						°C
47.30	66.36	47.40	62.86	44.90	44.90	+10
	66.08	47.20	63.00	45.00		
	66.22	47.30	62.72	44.80		
44.16	62.16	44.40	59.50	42.50	42.17	0
	61.88	44.20	58.80	42.00		
	61.46	43.90	58.80	42.00		
41.70	58.52	41.80	56.42	40.30	40.17	-10
	58.24	41.60	56.00	40.00		
	58.38	41.70	56.28	40.20		
40.15	56.56	40.40	53.76	38.40	37.13	-20
	55.86	39.90	49.00	35.00		
	56.14	40.10	53.20	38.00		
31.36	44.10	31.50	42.00	30.00	29.90	-30
	43.54	31.10	41.72	29.80		
	44.10	31.50	42.00	30.00		
16.53	23.52	16.80	21.7	15.20	15.07	-40
	22.96	16.40	21.00	15.00		
	22.96	16.40	21.00	15.00		
11.23	15.26	10.90	13.72	9.80	10.10	-50
	16.24	11.60	14.70	10.50		
	15.68	11.20	14.00	10.00		
5.90	8.40	6.00	7.00	5.00	4.88	-60
	8.26	5.90	6.72	4.80		
	8.12	5.80	6.79	4.85		

EQUIPO UTILIZADO: TINIUS-OLSEN	DENSIDAD DE VIDRIO INFILTRADO 6004 MINUTOS: 2.381g/cm ³
CAPACIDAD: 358 JOULES	DENSIDAD VIDRIO NORMAL 2.29 g/cm ³

PROMEDIO	VIDRIO INFILTRADO		VIDRIO NORMAL		PROMEDIO	TEMPERATURA DE ENSAYO
	Joules/Ft-Lb	joules	Ft-lb	Joules		Ft-Lb
48.20	67.76	48.40	62.86	44.90	44.90	+10
	67.2	48.00	63.00	45.00		
	67.48	48.20	62.72	44.80		
44.57	62.86	44.90	59.50	42.50	42.17	0
	62.3	44.50	58.80	42.00		
	62.02	44.30	58.80	42.00		
42.00	58.94	42.10	56.42	40.30	40.17	-10
	58.66	41.90	56.00	40.00		
	58.8	42.00	56.28	40.20		
40.57	57.26	40.90	53.76	38.40	37.13	-20
	56.42	40.30	49.00	35.00		
	56.7	40.50	53.20	38.00		
31.83	44.66	31.90	42.00	30.00	29.90	-30
	44.38	31.70	41.72	29.80		
	44.66	31.90	42.00	30.00		
16.93	24.08	17.20	21.7	15.20	15.07	-40
	23.52	16.80	21.00	15.00		
	23.52	16.80	21.00	15.00		
11.87	16.1	11.50	13.72	9.80	10.10	-50
	17.22	12.30	14.70	10.50		
	16.52	11.80	14.00	10.00		
6.23	8.96	6.40	7.00	5.00	4.88	-60
	8.54	6.10	6.72	4.80		
	8.68	6.20	6.79	4.85		

C Listado de las densidades promedio de los vidrios tratados:

ASTM C 693 Standard test method for density of glass by bouyancy.

PESO (mg)	VOLUMEN (cm³)	DENSIDAD (gr/cm³)	TIEMPO (minutos)
1033.9	450	2.298	120
1035.5	450	2.301	180
1036.9	450	2.304	240
1038.3	450	2.307	300
1039.5	450	2.310	360
1040.7	450	2.313	420
1041.8	450	2.315	480
1042.9	450	2.318	540
1043.9	450	2.320	600
1044.8	450	2.322	660
1045.7	450	2.324	720
1046.7	450	2.326	780
1047.5	450	2.328	840
1048.2	450	2.329	900
1048.9	450	2.331	960
1049.7	450	2.333	1020
1050.4	450	2.334	1080
1051	450	2.336	1140
1051.7	450	2.337	1200
1052.3	450	2.338	1260
1052.9	450	2.340	1320
1053.4	450	2.341	1380
1053.9	450	2.342	1440
1054.5	450	2.343	1501
1055	450	2.344	1561
1055.5	450	2.346	1621
1056	450	2.347	1681
1056.5	450	2.348	1741
1056.9	450	2.349	1801
1057.4	450	2.350	1861
1057.8	450	2.351	1921
1058.2	450	2.352	1981

1058.6	450	2.352	2041
1059	450	2.353	2101
1059.4	450	2.354	2161
1059.7	450	2.355	2221
1060	450	2.356	2281
1060.4	450	2.356	2341
1060.9	450	2.358	2401
1061.1	450	2.358	2461
1061.4	450	2.359	2521
1061.7	450	2.359	2581
1062	450	2.360	2641
1062.3	450	2.361	2701
1062.6	450	2.361	2761
1062.9	450	2.362	2822
1063.1	450	2.362	2882
1063.4	450	2.363	2942
1063.7	450	2.364	3002
1063.9	450	2.364	3062
1064.2	450	2.365	3122
1064.4	450	2.365	3182
1064.6	450	2.366	3242
1064.9	450	2.366	3302
1065.1	450	2.367	3362
1065.4	450	2.368	3422
1065.6	450	2.368	3482
1065.8	450	2.368	3542
1066	450	2.369	3602
1066.2	450	2.369	3662
1066.4	450	2.370	3722
1066.6	450	2.370	3782
1066.8	450	2.371	3842
1067	450	2.371	3902
1067.1	450	2.371	3962
1067.2	450	2.372	4022
1067.4	450	2.372	4082
1067.6	450	2.372	4142
1067.7	450	2.373	4203
1067.9	450	2.373	4263
1068	450	2.373	4323
1068.2	450	2.374	4383
1068.3	450	2.374	4443
1068.5	450	2.374	4503
1068.6	450	2.375	4563
1068.7	450	2.375	4623
1068.9	450	2.375	4683
1069	450	2.376	4743
1069.1	450	2.376	4803
1069.3	450	2.376	4863

1069.4	450	2.376	4923
1069.5	450	2.377	4983
1069.6	450	2.377	5043
1069.7	450	2.377	5103
1069.8	450	2.377	5163
1070	450	2.378	5223
1070.1	450	2.378	5283
1070.1	450	2.378	5343
1070.2	450	2.378	5403
1070.4	450	2.379	5463
1070.5	450	2.379	5523
1070.6	450	2.379	5583
1070.7	450	2.379	5643
1070.8	450	2.380	5703
1070.9	450	2.380	5763
1071	450	2.380	5824
1071.2	450	2.380	5884
1071.3	450	2.381	5944
1071.4	450	2.381	6004

D**Determinación del poro**

DENSIDAD (gr/cm³)	POROSIDAD (%)
2.298	8.10
2.301	7.96
2.304	7.83
2.307	7.71
2.310	7.60
2.313	7.49
2.315	7.40
2.318	7.30
2.320	7.21
2.322	7.13
2.324	7.05
2.326	6.96
2.328	6.89
2.329	6.83
2.331	6.76
2.333	6.69
2.334	6.63
2.336	6.58
2.337	6.52
2.338	6.46
2.340	6.41
2.341	6.36
2.342	6.32
2.343	6.27
2.344	6.22
2.346	6.18
2.347	6.13
2.348	6.09
2.349	6.05
2.350	6.01
2.351	5.97
2.352	5.94
2.352	5.90
2.353	5.87
2.354	5.83
2.355	5.80
2.356	5.78
2.356	5.74
2.358	5.70

2.358	5.68
2.359	5.65
2.359	5.63
2.360	5.60
2.361	5.57
2.361	5.55
2.362	5.52
2.362	5.50
2.363	5.48
2.364	5.45
2.364	5.43
2.365	5.40
2.365	5.39
2.366	5.37
2.366	5.34
2.367	5.32
2.368	5.30
2.368	5.28
2.368	5.26
2.369	5.24
2.369	5.23
2.370	5.21
2.370	5.19
2.371	5.17
2.371	5.16
2.371	5.15
2.372	5.14
2.372	5.12
2.372	5.10
2.373	5.09
2.373	5.08
2.373	5.07
2.374	5.05
2.374	5.04
2.374	5.02
2.375	5.01
2.375	5.00
2.375	4.99
2.376	4.98
2.376	4.97
2.376	4.95
2.376	4.94
2.377	4.93
2.377	4.92
2.377	4.92
2.377	4.91
2.378	4.89
2.378	4.88

2.378	4.88
2.378	4.87
2.379	4.85
2.379	4.84
2.379	4.84
2.379	4.83
2.380	4.82
2.380	4.81
2.380	4.80

Obtención de la dureza: ASTM C 730-98, Standard test meted for Knoop indentation hardness of glass.

PESO (mg)	VOLUMEN (cm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	DUREZA (Knoop)	CONSTANTE	d2 (mm ²)	D (mm)	CONSTANTE	ÁREA DE INDENTACION (mm ²)
1033.9	450	2.298	503.80	2.845759	0.00564863	0.07515737	0.07028	0.0003969857270
1035.5	450	2.301	503.02	2.845759	0.00565737	0.0752155	0.07028	0.0003976000777
1036.9	450	2.304	502.34	2.845759	0.00566502	0.07526633	0.07028	0.0003981376346
1038.3	450	2.307	501.66	2.845759	0.00567267	0.07531712	0.07028	0.0003986751914
1039.5	450	2.310	501.08	2.845759	0.00567923	0.07536063	0.07028	0.0003991359544
1040.7	450	2.313	500.50	2.845759	0.00568578	0.07540412	0.07028	0.0003995967174
1041.8	450	2.315	499.98	2.845759	0.00569179	0.07544396	0.07028	0.0004000190835
1042.9	450	2.318	499.45	2.845759	0.00569780	0.07548378	0.07028	0.0004004414496
1043.9	450	2.320	498.97	2.845759	0.00570326	0.07551996	0.07028	0.0004008254188
1044.8	450	2.322	498.54	2.845759	0.00570818	0.07555251	0.07028	0.0004011709910
1045.7	450	2.324	498.11	2.845759	0.00571310	0.07558504	0.07028	0.0004015165633
1046.7	450	2.326	497.64	2.845759	0.00571856	0.07562117	0.07028	0.0004019005324
1047.5	450	2.328	497.26	2.845759	0.00572293	0.07565007	0.07028	0.0004022077078
1048.2	450	2.329	496.92	2.845759	0.00572676	0.07567534	0.07028	0.0004024764862
1048.9	450	2.331	496.59	2.845759	0.00573058	0.0757006	0.07028	0.0004027452646
1049.7	450	2.333	496.21	2.845759	0.00573495	0.07572947	0.07028	0.0004030524400
1050.4	450	2.334	495.88	2.845759	0.00573878	0.07575471	0.07028	0.0004033212184
1051	450	2.336	495.60	2.845759	0.00574205	0.07577635	0.07028	0.0004035515999
1051.7	450	2.337	495.27	2.845759	0.00574588	0.07580158	0.07028	0.0004038203783
1052.3	450	2.338	494.99	2.845759	0.00574916	0.0758232	0.07028	0.0004040507598
1052.9	450	2.340	494.71	2.845759	0.00575244	0.07584481	0.07028	0.0004042811413
1053.4	450	2.341	494.47	2.845759	0.00575517	0.07586282	0.07028	0.0004044731259
1053.9	450	2.342	494.24	2.845759	0.00575790	0.07588082	0.07028	0.0004046651105
1054.5	450	2.343	493.95	2.845759	0.00576118	0.07590242	0.07028	0.0004048954920
1055	450	2.344	493.72	2.845759	0.00576391	0.07592041	0.07028	0.0004050874766
1055.5	450	2.346	493.49	2.845759	0.00576664	0.0759384	0.07028	0.0004052794612
1056	450	2.347	493.25	2.845759	0.00576937	0.07595638	0.07028	0.0004054714457
1056.5	450	2.348	493.02	2.845759	0.00577210	0.07597436	0.07028	0.0004056634303
1056.9	450	2.349	492.83	2.845759	0.00577429	0.07598874	0.07028	0.0004058170180

1057.4	450	2.350	492.60	2.845759	0.00577702	0.07600671	0.07028	0.0004060090026
1057.8	450	2.351	492.41	2.845759	0.00577921	0.07602109	0.07028	0.0004061625903
1058.2	450	2.352	492.23	2.845759	0.00578139	0.07603546	0.07028	0.0004063161779
1058.6	450	2.352	492.04	2.845759	0.00578358	0.07604983	0.07028	0.0004064697656
1059	450	2.353	491.86	2.845759	0.00578576	0.0760642	0.07028	0.0004066233533
1059.4	450	2.354	491.67	2.845759	0.00578795	0.07607856	0.07028	0.0004067769409
1059.7	450	2.355	491.53	2.845759	0.00578959	0.07608933	0.07028	0.0004068921317
1060	450	2.356	491.39	2.845759	0.00579123	0.0761001	0.07028	0.0004070073224
1060.4	450	2.356	491.21	2.845759	0.00579341	0.07611446	0.07028	0.0004071609101
1060.9	450	2.358	490.97	2.845759	0.00579614	0.0761324	0.07028	0.0004073528947
1061.1	450	2.358	490.88	2.845759	0.00579724	0.07613958	0.07028	0.0004074296885
1061.4	450	2.359	490.74	2.845759	0.00579887	0.07615034	0.07028	0.0004075448793
1061.7	450	2.359	490.60	2.845759	0.00580051	0.0761611	0.07028	0.0004076600700
1062	450	2.360	490.47	2.845759	0.00580215	0.07617186	0.07028	0.0004077752608
1062.3	450	2.361	490.33	2.845759	0.00580379	0.07618262	0.07028	0.0004078904515
1062.6	450	2.361	490.19	2.845759	0.00580543	0.07619337	0.07028	0.0004080056423
1062.9	450	2.362	490.05	2.845759	0.00580707	0.07620413	0.07028	0.0004081208330
1063.1	450	2.362	489.96	2.845759	0.00580816	0.0762113	0.07028	0.0004081976269
1063.4	450	2.363	489.82	2.845759	0.00580980	0.07622205	0.07028	0.0004083128176
1063.7	450	2.364	489.68	2.845759	0.00581144	0.0762328	0.07028	0.0004084280084
1063.9	450	2.364	489.59	2.845759	0.00581253	0.07623997	0.07028	0.0004085048022
1064.2	450	2.365	489.45	2.845759	0.00581417	0.07625072	0.07028	0.0004086199930
1064.4	450	2.365	489.36	2.845759	0.00581526	0.07625788	0.07028	0.0004086967868
1064.6	450	2.366	489.27	2.845759	0.00581636	0.07626505	0.07028	0.0004087735806
1064.9	450	2.366	489.13	2.845759	0.00581800	0.07627579	0.07028	0.0004088887714
1065.1	450	2.367	489.04	2.845759	0.00581909	0.07628295	0.07028	0.0004089655652
1065.4	450	2.368	488.90	2.845759	0.00582073	0.07629369	0.07028	0.0004090807560
1065.6	450	2.368	488.81	2.845759	0.00582182	0.07630086	0.07028	0.0004091575498
1065.8	450	2.368	488.72	2.845759	0.00582291	0.07630802	0.07028	0.0004092343436
1066	450	2.369	488.63	2.845759	0.00582401	0.07631518	0.07028	0.0004093111375
1066.2	450	2.369	488.53	2.845759	0.00582510	0.07632233	0.07028	0.0004093879313
1066.4	450	2.370	488.44	2.845759	0.00582619	0.07632949	0.07028	0.0004094647251
1066.6	450	2.370	488.35	2.845759	0.00582728	0.07633665	0.07028	0.0004095415190

1066.8	450	2.371	488.26	2.845759	0.00582838	0.07634381	0.07028	0.0004096183128
1067	450	2.371	488.17	2.845759	0.00582947	0.07635096	0.07028	0.0004096951066
1067.1	450	2.371	488.12	2.845759	0.00583002	0.07635454	0.07028	0.0004097335036
1067.2	450	2.372	488.08	2.845759	0.00583056	0.07635812	0.07028	0.0004097719005
1067.4	450	2.372	487.98	2.845759	0.00583165	0.07636527	0.07028	0.0004098486943
1067.6	450	2.372	487.89	2.845759	0.00583275	0.07637243	0.07028	0.0004099254881
1067.7	450	2.373	487.85	2.845759	0.00583329	0.076376	0.07028	0.0004099638851
1067.9	450	2.373	487.76	2.845759	0.00583439	0.07638316	0.07028	0.0004100406789
1068	450	2.373	487.71	2.845759	0.00583493	0.07638673	0.07028	0.0004100790758
1068.2	450	2.374	487.62	2.845759	0.00583603	0.07639388	0.07028	0.0004101558696
1068.3	450	2.374	487.57	2.845759	0.00583657	0.07639746	0.07028	0.0004101942666
1068.5	450	2.374	487.48	2.845759	0.00583766	0.07640461	0.07028	0.0004102710604
1068.6	450	2.375	487.44	2.845759	0.00583821	0.07640819	0.07028	0.0004103094573
1068.7	450	2.375	487.39	2.845759	0.00583876	0.07641176	0.07028	0.0004103478542
1068.9	450	2.375	487.30	2.845759	0.00583985	0.07641891	0.07028	0.0004104246481
1069	450	2.376	487.25	2.845759	0.00584040	0.07642248	0.07028	0.0004104630450
1069.1	450	2.376	487.21	2.845759	0.00584094	0.07642606	0.07028	0.0004105014419
1069.3	450	2.376	487.12	2.845759	0.00584204	0.07643321	0.07028	0.0004105782357
1069.4	450	2.376	487.07	2.845759	0.00584258	0.07643678	0.07028	0.0004106166326
1069.5	450	2.377	487.03	2.845759	0.00584313	0.07644036	0.07028	0.0004106550296
1069.6	450	2.377	486.98	2.845759	0.00584367	0.07644393	0.07028	0.0004106934265
1069.7	450	2.377	486.94	2.845759	0.00584422	0.0764475	0.07028	0.0004107318234
1069.8	450	2.377	486.89	2.845759	0.00584477	0.07645108	0.07028	0.0004107702203
1070	450	2.378	486.80	2.845759	0.00584586	0.07645822	0.07028	0.0004108470142
1070.1	450	2.378	486.75	2.845759	0.00584641	0.07646179	0.07028	0.0004108854111
1070.1	450	2.378	486.75	2.845759	0.00584641	0.07646179	0.07028	0.0004108854111
1070.2	450	2.378	486.71	2.845759	0.00584695	0.07646537	0.07028	0.0004109238080
1070.4	450	2.379	486.62	2.845759	0.00584804	0.07647251	0.07028	0.0004110006018
1070.5	450	2.379	486.57	2.845759	0.00584859	0.07647608	0.07028	0.0004110389987
1070.6	450	2.379	486.53	2.845759	0.00584914	0.07647966	0.07028	0.0004110773957
1070.7	450	2.379	486.48	2.845759	0.00584968	0.07648323	0.07028	0.0004111157926
1070.8	450	2.380	486.44	2.845759	0.00585023	0.0764868	0.07028	0.0004111541895
1070.9	450	2.380	486.39	2.845759	0.00585078	0.07649037	0.07028	0.0004111925864

1071	450	2.380	486.34	2.845759	0.00585132	0.07649394	0.07028	0.0004112309833
1071.2	450	2.380	486.25	2.845759	0.00585242	0.07650108	0.07028	0.0004113077772
1071.3	450	2.381	486.21	2.845759	0.00585296	0.07650465	0.07028	0.0004113461741
1071.4	450	2.381	486.16	2.845759	0.00585351	0.07650822	0.07028	0.0004113845710

C

Formulas utilizadas en las pruebas mecánicas

Prueba de resistencia al impacto ASTM C 368-99

El factor fuerza para la prueba de impacto se calcula con la siguiente expresión:

$$S = \frac{12I}{t^2}$$

donde:

S = Factor de fuerza, en Psi;

I = Impacto medio que produce la fractura inicial, ft-lbf;

t = Espesor medio del espécimen al punto de impacto, in

Prueba de densidad en vidrios ASTM C 693-98

La densidad del vidrio, ρ , en el medio aire-agua a una temperatura T_L en el laboratorio se calcula de la siguiente manera con:

$$\rho = \frac{(W_A \rho_W - W_W \rho_A)}{(W_A - W_W)}$$

donde:

ρ = Densidad del vidrio

W_A = Peso del vidrio en aire

ρ_W = Densidad del agua (1 g/cm³)

W_W = Peso del espécimen en agua

ρ_A = Densidad del aire (0.0624 g/cm³)

Para calcular el peso del espécimen en agua, W_w , se utiliza la siguiente expresión:

$$W_w = W_T - W_O$$

donde:

W_T = Peso del vidrio mas recipiente

W_O = Peso del recipiente con agua después del ensayo.

Prueba de dureza del vidrio ASTM C 730-98

Numero de dureza Knoop

$$KHN = \frac{P}{A_p} = \frac{P}{d^2 C_p}$$

donde:

P = peso, kgf

A_p = Área de entrada proyectada, mm^2

d^2 = Longitud de la diagonal más larga en la entrada, mm.

$C_p = \frac{1}{2} (\cot A/2 \times \tan B/2)$

A = Angulo longitudinal de esquina. Fig. 1

B = Angulo transversal de esquina.

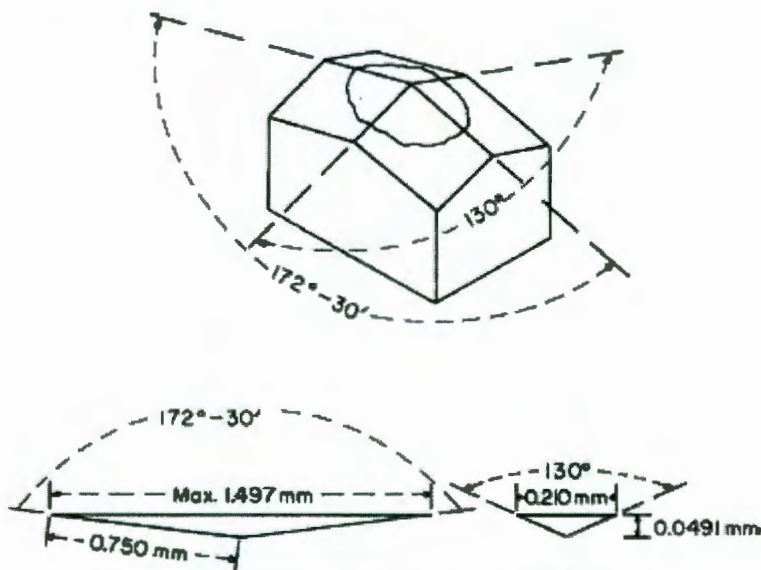


FIG. 1 Knoop Indenter Showing Maximum Usable Dimension

D

Definiciones

Ductilidad. Capacidad del material a deformarse de manera permanente sin romperse, cuando se le aplica una fuerza.

Tenacidad. Medida cualitativa de las propiedades de impacto de un material. Un material que resiste la ruptura por impacto se dice que es tenaz.

Densidad. Masa por volumen unitario de un material, por lo general en unidades gr/cm^3 .

Vidrio. Material sólido no cristalino, que solo tiene un orden de corto alcance entre sus átomos.

Frágil. Que no tiene capacidad de deformación.

Dureza. Es la resistencia de un material a la penetración causada por un objeto puntiagudo.

Microscopio electrónico de transmisión (TEM). Instrumento que al pasar un haz de electrones a través de un material, puede detectar características estructurales microscópicas.

Cohesión. Es la fuerza que une a las moléculas de un cuerpo.

E

Equipo utilizado

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM): se recubren las muestras con carbón para que el haz electrónico pueda barrer la muestra y generar la imagen de la superficie. Se hizo para poder verificar que los poros estuvieran tapados y verificar la homogeneidad de la superficie de los vidrios.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). se corta una muestra de un milímetro de espesor y luego se adelgaza con medios electroquímicos, una vez adelgazada a micras, se coloca sobre el haz electrónico, el cual atraviesa la muestra y saca información interna de la muestra, es decir, estructura cristalina. Se hizo para poder determinar la estructura cristalina y la orientación de los cristales durante transformación de las nanopartículas.

Análisis Térmico Diferencial (DTA). Se coloca una muestra de un gramo en un crisol, en otro crisol hay una muestra standard. Se eleva la temperatura a una velocidad de 10C/min y se van registrando los cambios exotérmicos y endotérmicos, los cuales indican reacciones químicas y transformaciones de fase.

Análisis Termogravimétrico (TGA). Se hace paralelo al DTA y sobre las mismas muestras, pero se va pesando la muestra. Mientras la muestra pierda peso se dice que existen reacciones de descomposición por volatilización de la muestra, cuando ya no pierde peso, se dice que las reacciones son transformaciones de fase (estas reacciones y transformaciones se comparan con los cambios que ocurren en el DTA a diferentes temperaturas). Se hizo para detectar eliminación de volátiles en las nanopartículas y transformaciones de fase en las mismas

Difracción de Rayos X (DRX). Se coloca sobre un porta muestras un gramo de polvo del material a analizar pasado por malla 200, se hace incidir un haz de rayos x sobre la muestra y éste haz mide las distancias interplanares de acuerdo con la ley de Bragg y se detectan a diferentes temperaturas las fases cristalográficas existentes. Se hizo para determinar que fases cristalinas existían a las temperaturas dadas por el DTA y el TGA.

Barrido por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX y EDS). Es un análisis microscópico que sirve para hacer análisis químicos sobre granos cristalinos en un material dado. cada grano corresponde a una serie de cristales orientados en una sola dirección, entonces, cuando se analiza la composición química de un grano en especial, estamos asegurando que a nivel microscópico, esos cristales orientados tienen una composición dada. Se hizo el análisis para asegurarnos que en los granos elegidos existía zirconia.

F

Artículo

INFILTRATION OF GLASSY BODIES WITH ZIRCONIA NANOPARTICLES

S. Jiménez¹, A. Valadéz², E. Rubio^{2,3} and V.M. Castaño^{3,*}

1.-Instituto Mexicano de Petróleo
Eje Central Lázaro Cárdenas 152
México, D.F. 07730
MÉXICO

2.-Universidad Autónoma de Querétaro
Campus Cerro de las Campanas
Querétaro, Querétaro 76010
MÉXICO

3.-Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Universidad Nacional Autónoma de México
A.P. 1-1010 Querétaro, Querétaro 76000
MÉXICO

*corresponding author (castano@fata.unam.mx; meneses@servidor.unam.mx)

ABSTRACT

Zirconia nanoparticles (10 to 50 nm) were infiltrated into commercial glasses to modify their mechanical properties. The process developed allows a homogeneous distribution of the nanoparticles within the glassy matrix. Differential Thermal Analysis, ThermoGravimetric Analysis, X-ray Diffraction, Scanning and Transmission Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy mapping analysis were utilized to characterize the resulting composites.

INTRODUCTION

The mixing of various materials to develop multiphase components offers the possibility of tailoring systems for specific applications. A key issue in such processing is the uniform mixing of the different phases. The infiltration of a porous matrix (such a glass) with suitable particles of various sizes is one simple way of introducing additional phases into a body and allows the mixing at a relative fine scale (Glass and Green, 1987; Glass and Green, 1988). The infiltrated matrix can subsequently be heat-treated to yield a dense multiphase component. This method has been successfully employed to introduce alumina into Y-TZP (Glass and Green, 1987; Glass and Green, 1888) and mullite into alumina (Marple and Green, 1988; Kumar and Niklewski, 1979; Marple and Green, 1989), among other systems. However, to our knowledge, it has never been used to introduce zirconia nanoparticles into a porous glassy matrix.

The infiltration method has the distinct advantage of introducing additional phases after a component has been formed using well established processing techniques such as pressing, extrusion, tape casting, slip casting or fusion of glass. Since the infiltration technique may be used to introduce zirconia nanoparticles to any depth in a glassy body, one can either produce surface or bulk modifications, which may lead to increase in strength, impact and other engineering properties. One interesting effect would result from the introduction of compressive surface stresses which are expected to arise during the cool-down process, after sintering, due to the difference in thermal expansion coefficients between the surface and the bulk. In partially-infiltrated bodies, increases in the apparent fracture toughness would arise due the surface compressive stress. In fully infiltrated bodies, other toughening mechanism such as crack deflection may be

operative as a result of introducing the additional phase. This paper presents details of a study on the processing of nano-zirconia/glassy bodies by using the infiltration processing. Since several studies (Hall, 1930; Gehlhoff and Thomas, 1926; Cullen, 1951; Cable, 1999; Bingham et al., 1999) have shown that, the highest the amount of refractory oxides, the lowest the brittleness of a glassy body, we expect to produce glassy bodies with improved properties by this technique.

EXPERIMENTAL

Two important parameters for controlling the infiltration process are time and the chemistry of the precursor nanoparticles.

Specimen Preparation. Infiltration of the porous glass was carried out at room temperature by completely immersing the samples into a solution containing 40% of zirconia nanoparticles, previously synthesized by the sol-gel route by using zirconium isopropoxide as precursor (Jiménez et al., 2000). For the series of experiments reported here, infiltration was allowed to proceed to completion, yielding glassy bodies in which the particles were distributed throughout. To ensure that the infiltration process had reached completion, specimens were immersed for a period of 7 days. The infiltrated bodies were dried for several hours in air at room temperature.

Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermo-gravimetric Analysis (TGA). 10°C/min heating rates were used in all samples in an Dupont 2000 equipment.

X-ray Analysis. To establish the development of tetragonal and monoclinic zirconia into infiltrated bodies, a series of X-ray diffraction patterns between room temperature to 900°C using Cu-K α radiation in a Siemens D-5000 X-ray diffractometer, were obtained after heating several powder samples at temperatures previously established from the DTA and TGA analysis. The samples were heated in agreement to these temperatures and then cooled down to room temperature.

Microstructural Characterization. From each sample, SEM and TEM micrographs were obtained in a JEOL 5200 and JEOL 100CX machines, respectively, the former equipped with EDS capabilities.

RESULTS AND DISCUSSION

The zirconia content of the resulting glassy bodies, as determined after the infiltration, was 14 % vol., approximately. Table I shows the results for the infiltration technique. This was calculated by measuring the weight difference before infiltrating and after drying .

DTA results for the zirconia nanoparticles are shown in Figure 1, in which two endothermic peaks at 92.29°C and 273.93°C and one exothermic peak at 461 are clearly present. Results of TGA analysis for zirconia nanoparticles are shown in Figure 2. Substantial weight losses associated with evaporation of organics and water occurred as observed on the TGA curve. The large weight loss in the 173.08°C to 427.88°C range has previously been attributed to the vaporization of the byproducts of the reactions, evolution of carbon as a gas and condensation polymerization. The exothermic peaks on the DTA curve at 110.58°C, 250.00°C, and 329.33°C confirm this fact.

On the other hand, the exothermic peak which occurs at 492.79°C on the DTA curve is attributed to the decomposition of the amorphous phase into a tetragonal one. The weight losses observed in this range are due to evolution of remained carbon and tetragonal and amorphous phases both coexist in the 492.79°C to 658.65°C range. Suddenly, in a narrow range of temperatures, which corresponds to the endothermic peak at 658.65°C, all tetragonal crystals begin to transform to monoclinic. Above this temperature, there are no more weight losses and the observed peak at approximately 730°C is associated to the evolution of the tetragonal to monoclinic phase transition. In this regard, we expect that within the compact glassy body, the reaction may be

TABLE I
RESULTS OF INFILTRATION OF SAMPLES

SAMPLES	AREA (cm ²)	THICKNESS (mm)	WEIGHT(g)	%INFILTRATION
1	400	2	205.03	-
2	400	2	205.96	0.1048
3	400	2	210.75	2.7141
4	400	2	216.13	5.1358
5	400	2	220.10	6.8469
6	400	2	227.00	9.6784
7	400	2	238.87	14.1667

FIGURE CAPTIONS

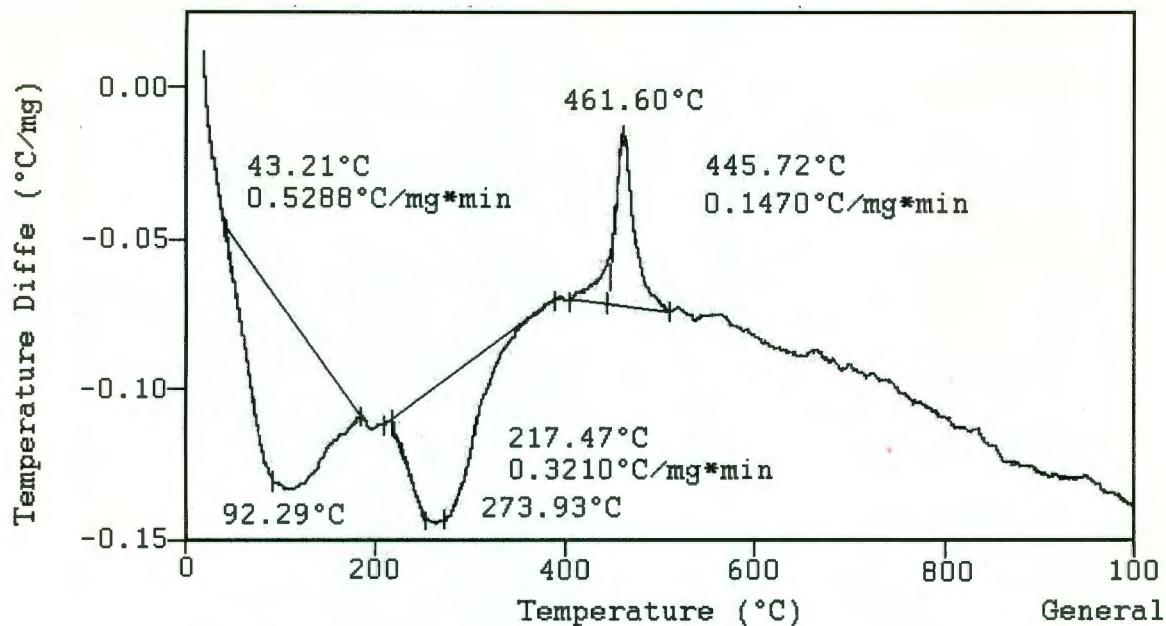


Figure 1.-Typical DTA curves of the samples prepared

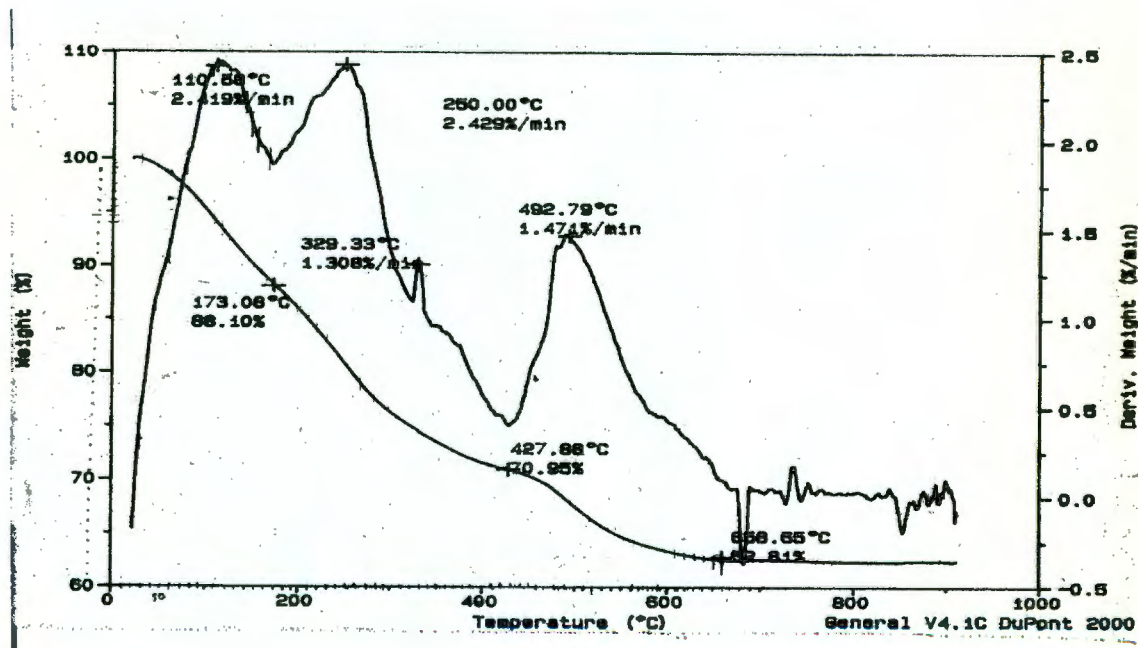


Figure 2.-Typical TGA results of the composites

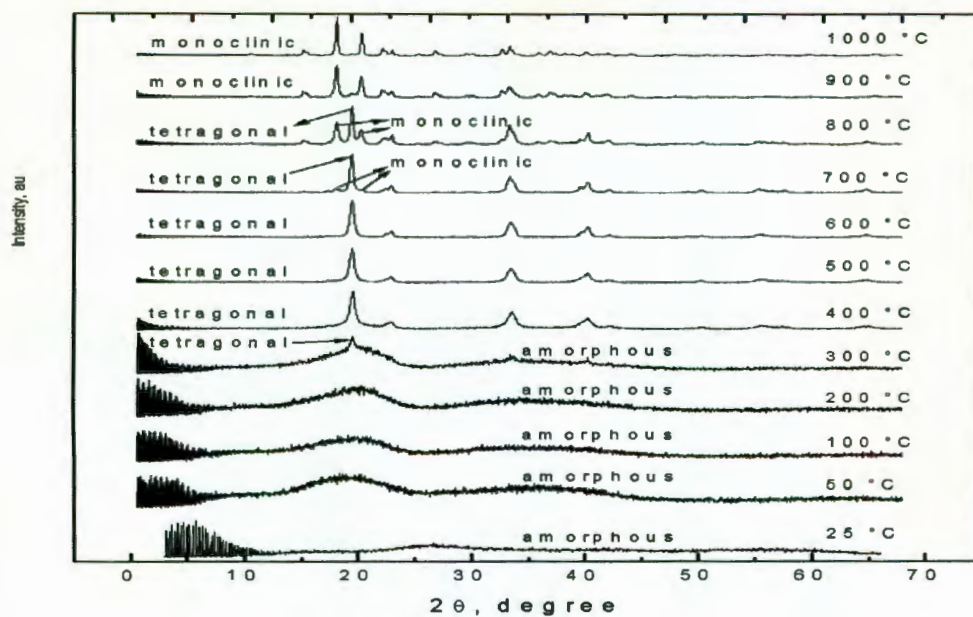


Figure 3.-X-Ray diffractograms as a function of the firing temperatures

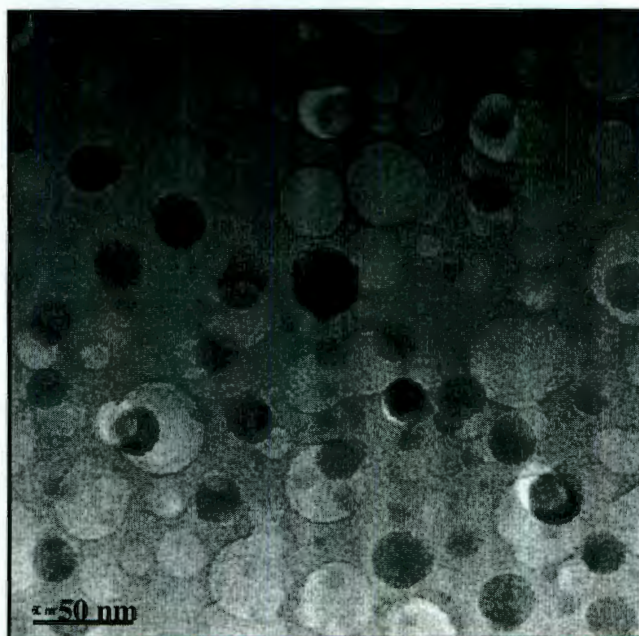


Figure 4.- (a) Typical TEM micrograph of the resulting bodies.

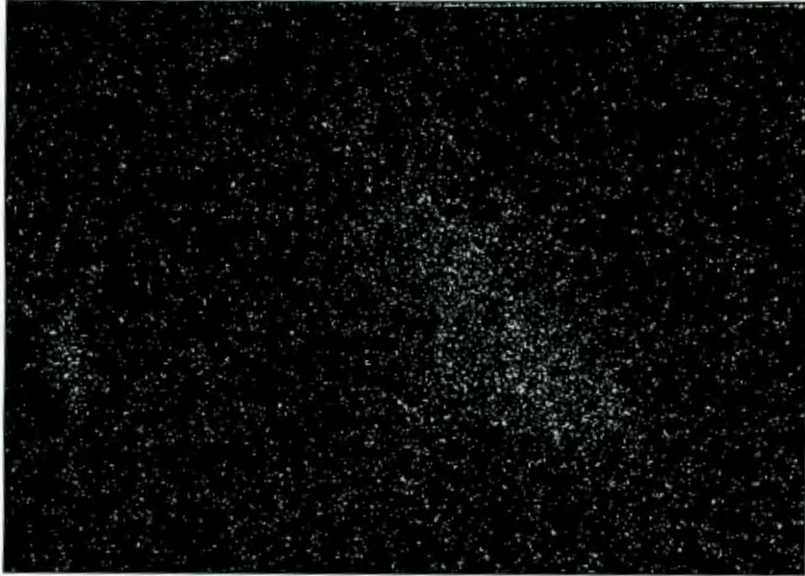


Figure 4.- (b) EDS mapping of the Zr distribution

CONCLUSION

A method for preparing nano-zirconia/glass composite has been developed. The synthesis is based on an infiltration technique to introduce zirconia nanoparticles into a porous glassy body. Since the temperature at which tetragonal zirconia appeared on heating was in the 300 to 800°C range, the composite synthesized will contain a second phase which in turn, can transform via a martensitic phase transformation which may improved the fracture toughness if the glassy body matrix is heated in the above temperature range. On the other hand, glass composite bodies containing 14% weight percent of zirconia exhibited a microstructure in which zirconium was well distributed on both the surface and within the glassy matrix.

REFERENCES

- Bingham, P.A., J. M. Parker, T. Searle, J. M. Williams and F. Fyles, *J. Non-Cryst. Solids* **253**, 203 (1999)
- Cable, M., *J. Amer. Ceram. Soc.* **182**, 1093 (1999)
- Cullen W. P., "Ceramic Glazes", Industrial Publications, Chicago (1951)
- Gehlhoff, G. and M. Thomas, *Z. Tech. Physik* **7**, 105 (1926)
- Glass, S.J. and D. J. Green, *Adv. Ceram. Mater.* **2**, 129 (1987)
- Glass, S.J. and D. J. Green, pp 311-318 in *Advances in Ceramics*, Ed. by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, **24**, 311 (1988)
- Glass, S.J. and D. J. Green, *Ceram. Trans.* **1B**, 784 (1988)
- Hall, F. P., *J. Amer. Ceram. Soc.* **13**, 182 (1930)
- Jiménez, S., R. Fuentes, E. Rubio, R. Lima, R. Rodríguez, A. Herrera and V.M. Castaño, *Mater. Res. Innov.* **4**, 42 (2000)
- Kumar, A.H. and J. B. Niklewski, *Amer. Ceramic. Soc. Bull.* **58**, 1179 (1979)
- Marple, B.R. and D. J. Green, *J. Amer. Ceram. Soc.* **71**, 741 (1988)
- Marple, B.R. and D. J. Green, *J. Amer. Ceram. Soc.* **72**, 2043 (1989)