

Investigaciones y desarrollos científicos y técnicos en la industria del vidrio

por E. R. Plumat

SINTESIS PARA EL SIMPOSIO BELGO-ARGENTINO DE CORDOBA

La ciencia y la técnica del vidrio se han desarrollado simultáneamente en los centros de investigación universitarios y en los laboratorios industriales. Progresivamente, estos últimos han tomado una importancia determinante en la investigación aplicada y en el desarrollo, e incluso en la investigación fundamental.

1. Estructura y propiedades

El conocimiento de la estructura ha debido y, debe todavía, dominar grandes problemas. El estado estructural no organizado del vidrio se revela cada vez más complejo. Su estudio debe transponerse a alta temperatura antes de la solidificación. La configuración de los átomos e iones del flujo fundido, la movilidad de las asociaciones, la viscosidad en la temperatura del líquido, el proceso de nucleación son determinantes para la obtención del sólido al estado vidrioso por enfriamiento más o menos lento.

Las propiedades están esencialmente ligadas a la estructura.

La expansión científica ha sido formidable durante las últimas décadas.

Los grandes temas son:

- estudio de la estructura de los sistemas vidriosos;
- investigación de nuevos sistemas vidriosos;
- estudio de las correlaciones entre sistemas vidriosos y propiedades;
- aumento de las posibilidades;
- desarrollo de nuevas aplicaciones.

Estas investigaciones están orientadas hacia las múltiples aplicaciones del vidrio que resultan de una panoplia excepcionalmente grande de propiedades.

- plasticidad (aptitud para ser modelado)
- transparencia
- coloración deseada por el dominio de los diversos tipos de centros coloreados
- estabilidad química
- dureza
- resistencia mecánica teórica elevada (que es prácticamente realizable)
- propiedades dieléctricas
- propiedades electrónicas y semi-conductoras diversas (nuevos desarrollos recientes).

Los progresos en la estructura del vidrio han sido obtenidos por dos caminos: la interpretación de las propiedades físicas y el uso progresivo de los métodos modernos de introspección:

- difracción de RX e interpretación de los espectros;
- microscopía electrónica y difracción de los electrones;

- espectro infrarrojo (Fig. 1);
- espectro Raman (desarrollo reciente gracias al uso del laser) (Fig. 2);
- espectro de resonancia magnético nuclear;
- efecto Mossbauer; etc.

Se han podido deducir conceptos más precisos sobre las agrupaciones iónicas propias de los sistemas vídriosos y sobre el efecto de un cierto número de iones alcalinos, metales de transición etc., en los defectos de las estructuras.

Uno de los más grandes descubrimientos de los últimos años es el *proceso de separación de fase* en la mayor parte de los sistemas vídriosos, durante el tratamiento térmico entre el líquido y la zona de transformación.

Los vídrios se revelan fundamentalmente inestables y la decomposición en dos fases se produce según un proceso de nucleación homogéneo con disminución de energía libre.

Se puede complicar la evolución y, en una cierta medida, dominarla, completándola por una nucleación heterogénea (siembra de metales o compuestos binarios inestables en el flujo) (Fig. 3 y 4).

La separación de microfases, su naturaleza, sus dimensiones (de algunas decenas de angströms a un micrón y más) producen propiedades nuevas o mejoradas en muchos sistemas vídriosos:

- dilatación térmica débil o nula;
- resistencia mecánica elevada;
- resistencia a la abrasión elevada;
- propiedades fototrópicas (transmisión variable) por separación de halogenuros de plata;
- centros coloreados nuevos;
- fotosensibilidad.

Nuevas propiedades y nuevos usos resultan de lo anterior:

Materiales de mayor calidad

Extensión del uso del vidrio.

Las relaciones entre la estructura del vidrio y las propiedades a alta temperatura:

- viscosidad
- propiedades y comportamiento electroquímico
- tensión superficial
- difusión e intercambio iónico.

están mejor entendidas y de ello resulta un efecto muy favorable sobre los procedimientos de fabricación y de moldeo.

La *estructura superficial* de los vídrios es igualmente uno de los temas mayores de investigación que tratan de los puntos siguientes:

- proceso de alteración
- modificación de los grupos estructurales
- absorción y difusión
- intercambio iónico
- fijación de capas delgadas de diversos materiales orgánicos o inorgánicos por acción sobre enlaces químicos.

Este dominio ha permitido realizar progresos en cuatro dominios principales:

- mejora de la resistencia química
- aumento de la resistencia mecánica
- modificación de las propiedades ópticas eléctricas, etc.
- integración del vidrio dentro de los materiales compuestos.

2. Sistemas vidriosos

Los vidrios tradicionales eran y son silicatos alcalinos y alcalino térreos. Constituyen la base — con infinitas variedades — de los vidrios de gran consumición: cristales de ventanas, embalajes, vasos de mesa, cristal para alumbrado, etc.

Gracias a los progresos de la ciencia, las posibilidades de obtención de vidrio se han extendido a otros numerosos sistemas:

- óxidos: boratos, fosfatos, plomatos, vanadatos, etc. (Fig. 5)
- sulfuros, selenuros
- halogenuros
- sales diversas.

Estas familias de vidrios, de composición frecuentemente compleja, encuentran cada día nuevas aplicaciones en la óptica, los semi-conductores, la electrónica.

Se han buscado reglas empíricas para distinguir y clasificar los constituyentes o grupos de constituyentes en vidrio simple, en vidrio apto a las separaciones de fase, etc.

Una sistemática ha sido puesta en evidencia: se funda sobre la comparación relativa de cationes y aniones: dimensión, carga, polarizabilidad. La relación de valencia y la relación de rayo iónico son los criterios que definen las condiciones estéricas, espaciales de agrupación — frecuentemente tetraédricas — como $(\text{Si}^{4+} - \text{O}_4^{2-})^{2-}$, base tipo del formador del vidrio.

Simultáneamente al estudio de los sistemas aptos al estado vidrioso, las investigaciones sobre la cinética de reacción entre materias sobre los diagramas de fases, ha explotado todas las posibilidades de la físico-química: termogravimetría, análisis térmico diferencial, proceso de examen de reacción al estado sólido, líquido y gaseoso.

3. Explotación de nuevas propiedades

Los recientes desarrollos han dado nuevas posibilidades al vidrio. Veamos algunos ejemplos típicos:

- Vidrio con efecto laser (vidrio muy homogéneo contaminado al neodimio)
- Fibra de óptica (fibra con dos constituyentes concéntricos)
- Vidrio de alta resistencia mecánica por intercambio de iones (formación de fuerte esfuerzo de compresión por intercambio iónico, natural o bajo campo eléctrico, de iones más pequeños como Na contra los más grandes K^+). La resistencia mecánica práctica puede alcanzar cerca de 100 Kg/mm^2
- Vidrio a separación de fase (anteriormente citado)
- Vidrio semi-conductor: desarrollo reciente que tiene un futuro muy halagüeño basado en la explotación del vidrio constituido de metales con valencia variable o de vidrios chalcogenidos ($\text{As} - \text{S} - \text{Se} - \text{Te}$, etc.); propiedades de rectificador o de amplificador de corriente, de bloqueo por efecto de campo (switching), magnéticas, etc.

4. Control científico de la calidad

El control de la calidad del vidrio en las instalaciones de producción han hecho enormes progresos por la aplicación de métodos científicos:

- Análisis por fluorescencia
por métodos espectrofotométricos

- identificación de defectos vidriosos, cristalinos
 - por microscopio electrónico
 - por microsonda electrónica
 - por espectrometría infraroja
 - por métodos ópticos nuevos como la interferometría.
- identificación de las inclusiones gaseosas por cromatografía
 - por espectrometría de masas
- determinación de la homogeneidad por interpretación de las propiedades físicas por método óptico
- estudio del recocido y tensión
 - por métodos fotoelasticimétricos
- estudio de las características ópticas, mecánicas y otras, propias a cada tipo de vidrio.

El uso de computadoras y de métodos estadísticos se ha desarrollado para mejor dominar e interpretar los resultados del control de la calidad.

5. Procedimientos de obtención del vidrio

Los procedimientos son evidentemente diferentes según que se trate de producción de gran masa en los hornos embalse, de vidrios ópticos o de vidrios muy especiales.

En este último caso se desarrollan métodos de fusión en atmosfera controlada,

depósito de reacción en fase vapor,
depósito por « sputtering » reactivo en vacío.

Los más espectaculares desarrollos, industriales han sido realizados en las grandes sociedades de producción de cristales, de float-glass, de botellas.

La concepción de los grandes hornos embalse modernos, cuya producción ha aumentado hasta depasar 500 Tn/día se debe a un conjunto de progresos y técnicas:

- Disponibilidad de mejores materiales refractarios (óxidos electrofundidos) para la construcción de revestimientos que resisten mejor a la corrosión.
- Elaboración y uso de metales y aliados refractarios.
- mejores técnicas de aprovisionamiento, de manutención, y de pesado de materias primas
- progreso en manutención, aglomeración de las mezclas vidriosas
- progreso del estudio y de la aplicación de los procesos de combustión de los combustibles gaseosos y líquidos
- radiación de las llamas;
- transmisión radioactiva de los medios semi-transparentes;
- problemas conveccionales.
- estudio de la concepción de hornos por análisis dimensional y aplicación de las teorías de similitud a partir de investigación en modelos. (Fig. 6).
- dominio creciente de los problemas de circulación de fluidos por aplicación racional de la mecánica de fluidos (gaseosos, líquidos y viscosos).

Las grandes unidades modernas de fusión y de afinado del vidrio pueden, por la tanto producir un vidrio de mejor calidad, muy estable, más homogéneo y con mayor eficacia: la consumición específica puede descender hasta 2.000 K Cal/Kg de vidrio, para el vidrio de cristales que debe ser homogéneo, incluso menos en otros casos.

Sin embargo, se realizan progresos constantes en la concepción de los hornos, yendo incluso a la investigación y la elaboración de nuevos procedimientos.

La *fusión eléctrica* tiende ya a desarrollarse en hornos de concepción diferente.

El vidrio es suficientemente conductor al estado fundido para ser calentado eléctricamente. Formas, repartición de energía, concepción y materias de los electrodos, tales como molibdeno, carbono, SnO_2 , son los factores principales.

Estos hornos son energéticamente muy eficaces.

Otros medios modernos son utilizados:

- precalentamiento de materias en radiadores térmicos;
- inyección de llamas en las materias en fusión;
- reactividad al estado pulverulento
- fusión en vacío, etc.

Estos perfeccionamientos tienen por finalidad alcanzar dos objetivos mayores:

- calidad
- producción y consumición específica reducida.

En fin, el *control del funcionamiento* de los hornos ha hecho muchos progresos por la introducción de métodos de control de temperatura, de presión, de circulación.

Los hornos controlados por una computadora no son ya raros.

6. Métodos de formación de objetos de vidrio

Los procedimientos son esencialmente variables según los objetos. Forman una verdadera síntesis de las ciencias del ingeniero por el grado de desarrollo alcanzado:

- selección de materiales superiores para la construcción de las máquinas;
- conjuntos mecánicos complejos y frecuentemente de precisión;
- procesos de derrame;
- estudio de las corrientes de fluidos y sus efectos,
- cambios térmicos (radiación, convección y conducción)
- estudio de la concepción del modelo y análisis dimensional.
- automatización y control automático de la calidad.

El avance realizado tanto en lo que concierne a los métodos tradicionales como en las nuevas aplicaciones es espectacular.

Vidrio para cristales

Progreso permanente por mejoras de detalle y elaboración de nuevos métodos en los que los factores enumerados juegan un papel esencial.

La calidad del vidrio para cristales se ha aproximado a la de los espejos en las mejores instalaciones.

Float glass

El procedimiento de formación continua de vidrio por flotación de una hoja sobre un baño de estaño fundido, en atmósfera controlada ha sustituido casi enteramente a los espejos. Permite producir un producto equivalente a menor coste.

Vidrio de embalaje — Botellas

Mecanización de diversos métodos y productividad aumentada.

La técnica ha progresado rápidamente por el desarrollo de botellas aligeradas. La máquina de tapiz continuo ha dado lugar a un nuevo paso en la automatización y la calidad de la producción.

Vidrios de mesa

Mecanización rápida.

Tubos de TV

Desarrollo de varios métodos como la centrifugación, que permiten gran producción y calidad.

Vidrio para el alumbrado

Los perfeccionamientos han sido prodigiosos según los tipos de lámparas, la composición del vidrio. Una tecnicidad muy alta se ha manifestado, por ejemplo, en la aplicación de la máquina de cinta continua.

Fibras

Este producto que es de los más jóvenes ha conocido un crecimiento muy rápido por las numerosas aplicaciones, entre las cuales la más importante es el refuerzo de los polímeros plásticos — verdadero material compuesto.

Varias familias de métodos se han generalizado, como el hilado y la centrifugación.

Microbolas

Producción de microesferas de vidrio cuyo uso se ha desarrollado en balizado de carreteras y las señales de la circulación.

Vidrio celular

Vidrio poroso aislante térmico muy estable.

7. Materiales complejos

La mayor parte de los materiales del vidrio deben, después de su fabricación y su puesta en forma, soportar modificaciones, transformaciones o entrar en complejos para satisfacer a las necesidades reales de los diversos mercados.

Arquitectura — construcción.
vehículos,
alumbrado,
Usos industriales diversos.

Las transformaciones son de dos órdenes principales:

- tratamientos térmicos o físicos;
- modificación de los estados de la superficie y asociación con otros materiales.

Hay que tener en cuenta, en todos estos casos, de formaciones diversas que se revelan indispensables:

- corte,
- rodaje — muelado,
- bombado,
- pulido.

Estos procedimientos ya no son efectuados según reglas empíricas sino que han hecho grandes progresos como consecuencia de los estudios

de métodos, de herramientas, de técnicas de corte, de materiales muy duros y adhesivos especiales.

Las transformaciones del vidrio destinado a los complejos, imponen generalmente, antes o después de la mecanización, importantes modificaciones del estado de la superficie.

A este respecto se efectúan investigaciones en los campos siguientes:

- estructura superficial,
- injertos de agrupaciones orgánicas,
- absorción y difusión,
- creación de enlace entre la superficie del vidrio y metales, óxidos, vidrio.

Los métodos modernos para el estudio de fenómenos superficiales e interfaciales (microscopio electrónico, micro-sonda electrónica, microscopio electrónico de barrido) tienen una importancia considerable para la obtención de resultados.

Además, los fenómenos superficiales y la yuxtaposición de materiales diversos pueden engendrar tensiones internas que deben ser estudiadas por los métodos fotoelasticimétricos.

Todas las aplicaciones del vidrio como material complejo son específicas a los diversos usos.

A cada uso y a cada función corresponde un estudio y una investigación específica unida a las propiedades y a las calidades pedidas; se trata de investigación muy compleja en campos muy variados.

Vidrio templado

Usos: coches (parabrisas, cristales), edificios (puertas, ventanas), etc.

Vidrio con resistencia mecánica aumentada por calentamiento en la zona de transformación, para producir esfuerzos superficiales: tensión de compresión.

La resistencia mecánica es bastante elevada y la ruptura se hace en fragmentos bastante finos. Control del proceso por;

- conocimiento de los canjes térmicos,
- circulación de fluidos de enfriamiento brusco,
- proceso rheológico del derrame,
- análisis de las tensiones,
- proceso de fractura,

que se trate de temple vertical u horizontal sobre cojín de aire.

Vidrio con separación de fases

Usos: óptica, vajilla, cabezas de cohetes, construcción, etc.

Tratamiento de nucleación y de desarrollo de microcristales para la obtención de propiedades diversas: alta resistencia mecánica, débil dilatación, etc.

El control de los procesos térmicos es esencial.

Canjes iónicos

Aumento muy importante de la resistencia mecánica por canje de iones. Los más importantes factores son:

- composición de los baños del canje,
- cinética de los canjes por difusión,
- desarrollo de las tensiones superficiales de compresión,

- campo eléctrico eventual,
- proceso electro-químico, etc.
- estudio del comportamiento mecánico y de las fracturas (fig. 7)

Usos: coches y edificios como vidrio a alta resistencia y principalmente para-brisas de coche y de aviación de gran calidad.

El mismo proceso es aplicado para el desarrollo de centros coloreados, por ejemplo, durante la fabricación en las cajas de enfriamiento del vidrio.

Vidrio esmaltado

Usos: decoración, etiqueta sobre un embalado, revestimiento de las fachadas de un edificio.

Un vidrio fundible de colores diversos es aplicado sobre un vidrio para cristales o float glass. Aplicación por control de las composiciones y de los coeficientes de dilatación, lo más frecuentemente de vidrio templado.

Vidrios dobles

Usos: en las habitaciones para aumentar el confort mejorando la aislamiento térmica y acústica.

El principio consiste en unir periféricamente dos hojas de vidrio con una junta estrictamente estanca, el espacio de aire intermediario tiene que ser absolutamente seco.

Los principales temas de investigación y desarrollo son:

- tratamiento de la superficie del vidrio para facilitar la adhesión;
- naturaleza de la junta: metal, polímero, plástico;
- naturaleza y modificación de los enlaces químicos;
- estudio mecánico del montaje y ensayo de sollicitación térmica, barométrica, mecánica;
- estudio de las características térmicas, coeficiente de « transfert », etc.;
- estudio de aislamiento acústica.

Depósito de capas delgadas sobre vidrio

Modificación de las propiedades superficiales por depósito de capas delgadas, metales, óxidos, o compuestos de vidrio, para obtener una modificación de color:

coeficiente de reflexión,
propiedades eléctricas,
resistencia mecánica.

Los procedimientos aplicados son:

- la metalización química (plateado),
- el depósito reactivo en la fase vapor,
- los depósitos en vacío.

Los problemas específicos de cada uno de los métodos se están investigando intensivamente, sobre todo, para la transposición industrial del procedimiento a gran escala del depósito en vacío.

El conocimiento de la estructura de las capas, de su adhesión, de sus propiedades, de la física, del estado sólido es esencial.

Aplicaciones:

- Espejos
- Capas coloreadas
- Capas semi-reflejantes (aumento de las características de aislamiento y del confort de los cristales dobles) (fig. 8).

— Capas conductoras.

Realización de hojas de vidrio conductoras:
parabrisas,
cristales de los coches
calefacción de edificios

— Capas anti-estáticas.

Vidrio en hojas

Montaje de dos hojas de vidrio por una capa de plástico estable (como el polyvinilobutiral).

Objetivo: elaborar un vidrio de seguridad donde los fragmentos quedan pegados en el caso de la rotura.

Usos: parabrisas de coche o avión, vidrio contra las balas, vidrio de seguridad en la construcción.

Este tipo de vidrio complejo puede ser triple. Se puede igualmente elaborarlo con vidrio templado o con vidrio de alta resistencia por intercambio de iones. Las altas calidades exigidas en el automóvil implican una red importante de investigaciones complementarias:

— adhesión,

— proceso de montaje (ópticamente perfecto)

— comportamiento mecánico

— resistencia a las sollicitaciones:

choques del cuerpo humano (cabeza)

choque de piedras

proceso de sollicitación, de fractura.

— análisis del comportamiento biomecánico sobre vehículo compatible con el aumento de la seguridad.

La ventaja principal reside en la resistencia a los choques exteriores de diversos proyectiles, en la desaceleración de la cabeza, lo que evita las fracturas o las commociones cerebrales, la disminución de los riesgos de penetración, de corte o arañazos.

Montajes diversos

La mayor parte de las aplicaciones del vidrio en los conjuntos o en los materiales compuestos necesitan el enlace de diversos materiales: metales, plásticos, cerámicas, etc.

Es el caso de las lámparas, tubos de T.V., vidrios de óptica en muchos casos, canalizaciones, vidrios de laboratorio o equipos industriales complejos.

Las investigaciones del estado de superficie, de adhesión, de enlace, de tensión, juega un papel fundamental en las características del producto obtenido.

8. Desarrollos recientes

Así como el pasado, el futuro del vidrio en la ciencia y la industria es brillante.

Se lo comprueba al tratar de responder a la pregunta:

Qué sería el mundo de hoy sin *el vidrio* o sus diversas aplicaciones?

Y sin embargo, las nuevas investigaciones y desarrollos, no cesan de multiplicarse, abriendo nuevos campos en los trabajos científicos y técnicos:

— volúmenes (esferas) de vidrio para exploración submarina en grandes profundidades;

- ♦ — vidrios especiales para satélites y vehículos espaciales;
- lasers;
- vidrio en transmisión variable: lentes de sol o para protección militar, cristales para habitación;
- vidrio para electrónica;
- vidrio para informática.

En conclusión, el vidrio es, y seguirá siendo uno de los materiales de base de la civilización.

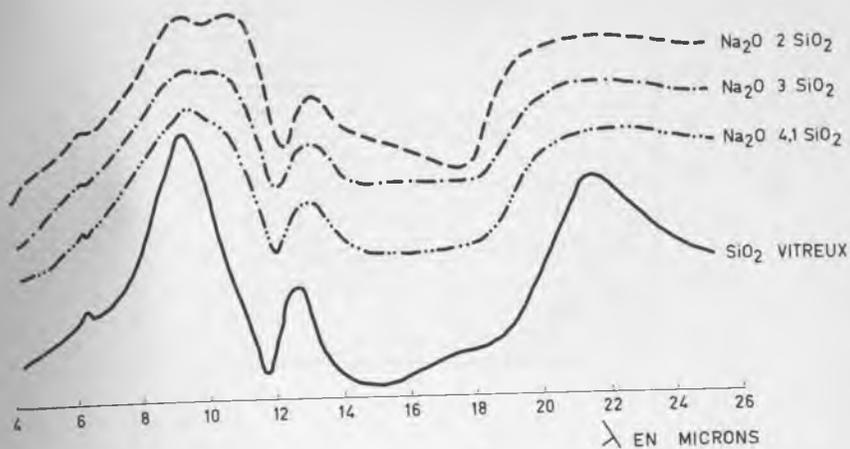


FIG. 1. — Spectres infrarouge — verres de SiO_2 et $\text{Na}_2\text{O}.n.\text{SiO}_2$

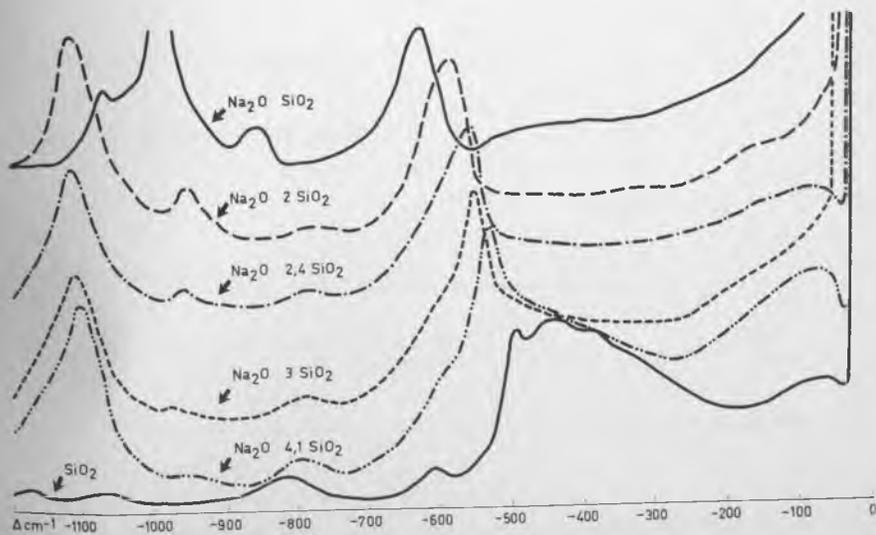


FIG. 2. — Spectres Raman (développement récent grâce à l'usage de faisceaux laser). Verres de SiO_2 et $\text{Na}_2\text{O}.n.\text{SiO}_2$.

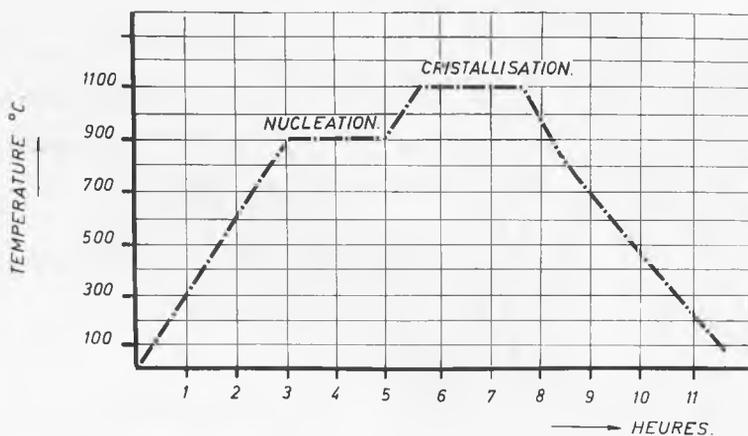


FIG. 3. — Traitement thermique de transformation du verre en vitrocéramique.

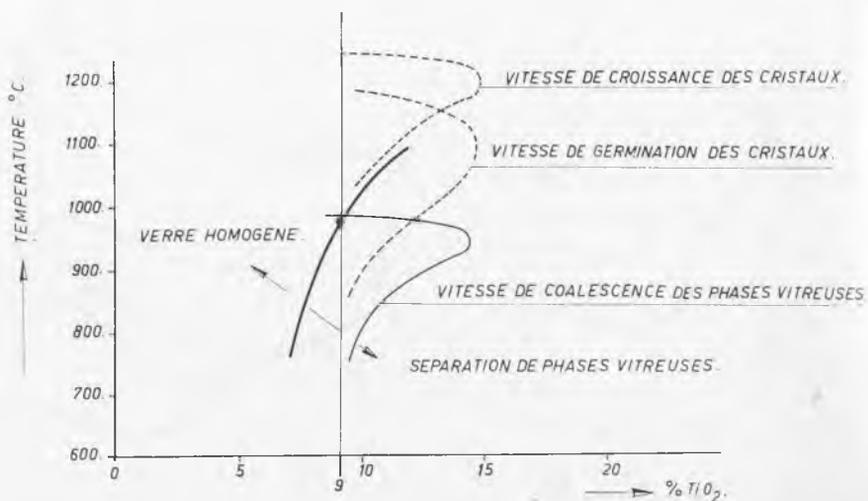


FIG. 4. — Température limite d'existence de la zone de séparation de phases (en fonction de la teneur en TiO₂).

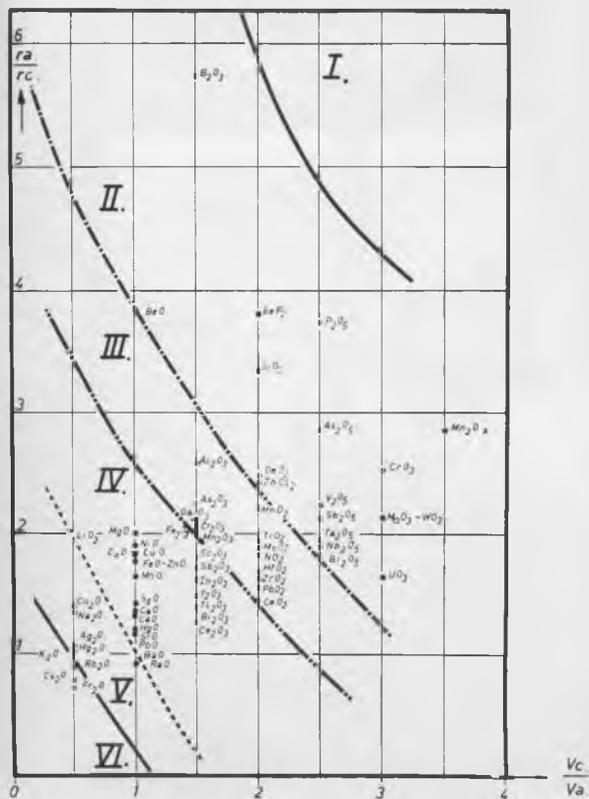


FIG. 5. — Classement des oxydes.

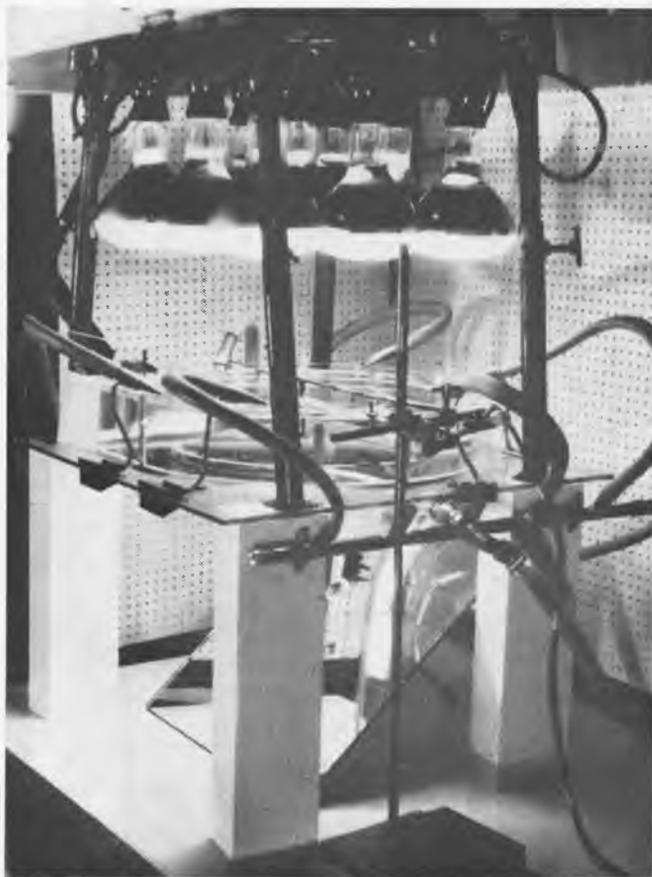


FIG. 6. — Étude de la conception des fours par analyse dimensionnelle et application des théories de similitude à partir de recherches en modèle.
Exemple de modèle d'un four de verrerie.

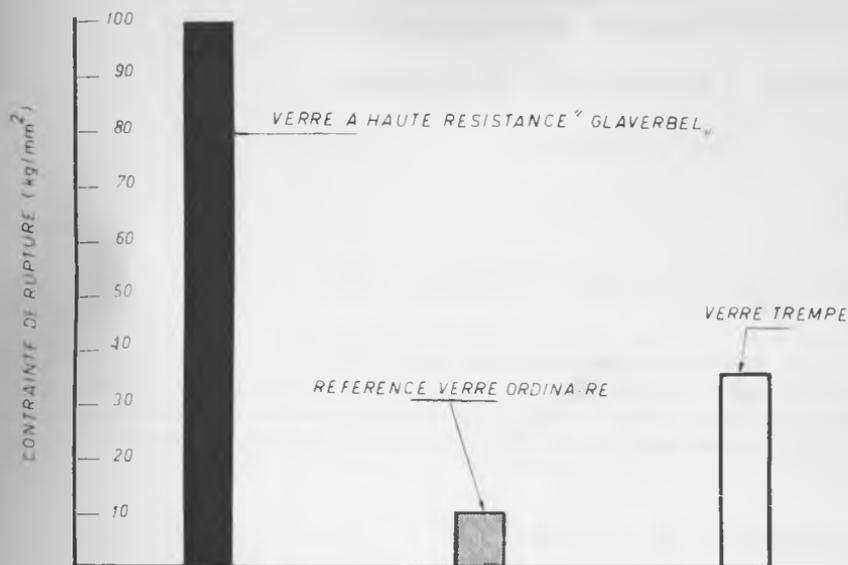


FIG. 7. — Contrainte à la rupture d'un verre à haute résistance, du verre trempé thermiquement et du verre ordinaire.



FIG. 8. — Bâtiment vitré en double vitrage avec couche semi-réfléchissante.