

# Tratamientos de cambio iónico en los vidrios\*

A. GARCIA VERDUCH  
Doctor en Ciencias  
Investigador Científico  
Instituto de Cerámica y Vidrio

y

J. M.<sup>a</sup> FERNANDEZ NAVARRO  
Doctor en Ciencias  
Colaborador Científico  
Instituto de Cerámica y Vidrio

## RESUMEN

*Durante la última década se ha realizado un gran esfuerzo para comprender los fenómenos de cambio iónico que tienen lugar con intervención de la materia vítrea, y también para evaluar sus repercusiones prácticas. Mediante tratamientos de cambio iónico se pueden producir profundas modificaciones en la composición y en la estructura de las capas superficiales del vidrio. Evidentemente, el comportamiento mecánico y todas las demás propiedades que dependen del estado de la superficie del vidrio, son susceptibles de sufrir importantes modificaciones por tratamientos de cambio iónico.*

*En el presente artículo se hace una revisión del fundamento de los métodos y se describen, en especial, los casos de: a) Desalcalinización del vidrio por intercambio con iones hidrógenos. b) Sustitución de determinados iones de la red por otros de mayor tamaño. c) Modificación de la composición química de la superficie con objeto de reducir su coeficiente de dilatación. d) Cambio iónico seguido de un tratamiento térmico para obtener una devitrificación controlada en la superficie.*

*Todos estos métodos químicos de endurecimiento del vidrio son más eficientes que los métodos térmicos tradicionales, y además permiten más amplias posibilidades de aplicación.*

## SUMMARY

*During the last decade a great effort has been devoted to the understanding of the ion exchange phenomena in the glass matrix and also to the evaluation of its practical significance. The chemical composition and the structure of the surface layer of glass can be drastically modified by ion exchange. Obviously, the mechanical behaviour and all the other properties of the glass which are surface dependent, are sensitive to ion exchange treatments.*

*In the present article, the fundamentals of the methods are reviewed and a brief description is made of the following aspects of*

\* Conferencia pronunciada en la V FERIA Monográfica de Cerámica, Vidrio y Elementos Decorativos, Valencia, 29 de marzo de 1969.

*ion exchange in glass: a) Dealkalinization of glass by hydrogen ion exchange. b) Ion exchange between metal ions in the lattice and foreign metal ions of larger size. c) Modification of the chemical composition of the glass surface in order to lower its coefficient of thermal expansion. d) Ion exchange followed by a thermal treatment as a means of achieving a controlled devitrification of the glass surface.*

*The above chemical methods of glass strengthening have proved to be more efficient and of wider potential application than the traditional thermal methods.*

## I. Introducción

Es bien sabido que el vidrio reúne un conjunto de propiedades muy apreciadas que hacen de él un material insustituible para las más diversas aplicaciones. Sin embargo, junto a sus valiosas cualidades, presenta también un grave inconveniente: el de su fragilidad. Esta baja resistencia a las sollicitaciones mecánicas supone una importante limitación para muchos usos. Lo curioso del caso es que, aunque su resistencia mecánica intrínseca es elevadísima (del orden de 1.500 Kp/mm<sup>2</sup>), rara vez se sobrepasan en la práctica valores de 5 a 10 Kp/mm<sup>2</sup>.

Está de sobra demostrado que la considerable diferencia que existe entre los valores efectivos y los teóricos calculados, tiene su origen principalmente en la superficie del vidrio que es asiento de numerosos defectos, cuya magnitud varía desde las submicroscópicas fisuras de Griffith (1) hasta los arañazos producidos durante su manipulación. Estas microfisuras, de forma semiéptica (por lo que también son conocidas con el nombre de bolsas de Griffith), alcanzan, según los cálculos de este autor, profundidades de unas 5  $\mu$  y actúan como auténticos centros de tensión. Al someter un vidrio a un determinado esfuerzo, la rotura se produce antes si existen tales microfisuras, iniciándose precisamente a partir de ellas. Esto justifica la expresiva frase de Littleton de que "al medir la resistencia mecánica del vidrio lo que en realidad determinamos es la debilidad de su superficie". Con otras palabras: los defectos en la superficie del vidrio son mucho más abundantes y más graves que en su interior. Por esta razón no es de extrañar que desde hace ya muchos años la atención de los investigadores se haya centrado en los factores que afectan al estado de la superficie del vidrio y que se hayan realizado numerosos esfuerzos para fortalecerla por diversos procedimientos.

Un viejo ejemplo, conocido desde el siglo XVII, es el de las lágrimas batávicas. Cuando se enfrían bruscamente gotas de vidrio fundido se crea en ellas un estado en el cual la elevada compresión existente en la superficie está compensada por una elevada tracción en su interior, lo que determina una gran

resistencia mecánica, en tanto no se rompa la continuidad de la capa superficial en compresión.

Del mismo modo, si un fabricado de vidrio se enfría desde su temperatura de reblandecimiento a velocidad excesiva, se produce un estado de tensión análogo al de las lágrimas batávicas, aunque de magnitud menos acusada. El elevado gradiente térmico que se establece en la pieza, hace que su parte interna continúe todavía en estado plástico y siga contrayéndose mientras que sus capas exteriores han alcanzado ya su rigidez. Ahora bien, el estado de tensión así creado no tiene valor práctico positivo si no se logra un esfuerzo uniforme de compresión en toda la superficie. Desde hace casi cuarenta años se viene haciendo uso de este proceso de enfriamiento rápido o temple para mejorar la resistencia mecánica del vidrio, consiguiéndose así resistencias mecánicas del orden de 20 Kp/mm<sup>2</sup>. Entre los inconvenientes de este proceso hay que señalar, por una parte, la inadecuación de algunas formas para adoptar una distribución de tensiones suficientemente homogénea y, por otra, la limitación de espesor mínimo requerido para establecer la adecuada distribución de tensiones. Otro inconveniente es que, aun operando en las condiciones óptimas, no llegan a alcanzarse muchas veces las elevadas resistencias mecánicas requeridas para algunos usos.

Desde el punto de vista de las posibles manipulaciones ulteriores del vidrio así templado, se tropieza con otra serie de limitaciones. Así, por ejemplo, no puede ser cortado, perforado, ni tallado, sin exponerse al riesgo de su rotura explosiva, ni tampoco es posible someterle a tratamientos térmicos, como los que exigen algunos procesos de decorado, ya que, por encima de una cierta temperatura, se produciría una relajación de las tensiones que le haría perder parcial o totalmente su condición de temple.

Un segundo método para desarrollar capas superficiales a compresión consiste en modificar la composición del vidrio en su cara externa mediante un recubrimiento que posea un coeficiente de dilatación más pequeño que el de la masa interior. Para ello se han ideado varios procedimientos. Cronológicamente, el primer precedente data de 1891, y se debió a Otto Schott (2), quien procedió de la manera más directa y también más simple. Sus experimentos consistieron en recubrir un vidrio de elevada dilatación con una capa de vidrio de baja dilatación. Al enfriarse el conjunto, la mayor contracción del vidrio interior con respecto a la del vidrio exterior, hacía que la capa superficial quedase en compresión mientras que el vidrio interior resultaba sometido a tracción. Este procedimiento ha sido empleado recientemente por algunos fabricantes de tubos de televisión para reforzar las pantallas. Hay que señalar también la importancia que tiene la obtención de capas superficiales

en compresión que sean además suficientemente gruesas en relación con la profundidad de los arañazos que pueda sufrir el vidrio durante su manipulación y servicio.

Un método, basado en parte en el principio de la formación de una cubierta superficial de baja dilatación, y que, al mismo tiempo, participa de los beneficios del templado térmico es el ideado por Silvestrovich y Bogulavskii (3), consistente en sumergir el vidrio caliente en un baño de silicona. De esta manera se produce en parte un temple físico, pero su principal ventaja reside en que la silicona se descompone dejando sobre el vidrio una película residual de sílice de muy pequeño coeficiente de dilatación.

Sin embargo, los procedimientos más empleados en la actualidad para modificar la composición química de las capas externas del vidrio son los basados en los procesos de cambio iónico.

Todos estos procesos persiguen la misma finalidad de reducir el coeficiente de dilatación de las capas superficiales del vidrio para crear tensiones a compresión, y tienen en común la extracción de parte de los iones del vidrio que son sustituidos por otros aportados desde un medio exterior. Las diferencias entre los distintos procesos estriban en la naturaleza de los iones intercambiados, en la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de cambio y en el mecanismo de actuación de los iones introducidos.

En lo que sigue se limitará esta exposición a las técnicas de cambio iónico que, con arreglo a las particularidades que las caracterizan, se pueden clasificar en los apartados siguientes:

1. Desalcalinización del vidrio por introducción de iones  $H^+$  que reemplazan a los elementos alcalinos.
2. Cambio iónico, a temperatura inferior a la de recocido, consistente en sustituir determinados iones de la red por otros de mayor tamaño con objeto de crear una capa superficial en compresión por distorsión de la propia red del vidrio. Puede suceder que la sustitución iónica lleve aparejada incluso un aumento del coeficiente de dilatación de la capa superficial, lo cual actuaría negativamente sobre el efecto deseado, pero esta influencia no es importante.
3. Modificación de la composición química de la superficie del vidrio por introducción de iones que produzcan localmente una disminución del coeficiente de dilatación con respecto al del vidrio original. Este proceso suele realizarse a temperaturas superiores a la de recocido.
4. Introducción de iones de cambio que, mediante un tratamiento de recocido ulterior, produzcan una capa en un estado más o menos avanzado de

devitrificación y cuyo coeficiente de dilatación sea también menor que el del vidrio de partida.

Antes de pasar a considerar cada uno de estos casos en particular es conveniente repasar algunos aspectos generales de la estructura del vidrio que nos permitan interpretar mejor el mecanismo de cambio iónico.

## II. Consideraciones estructurales

La estructura de los vidrios silicatados supone la existencia de una red irregular formada por iones silicio y oxígeno que se caracteriza por tener enlaces muy fuertes y muy dirigidos. Formando parte de esta red pueden existir otros iones, tales como el aluminio, que no poseen la misma valencia del silicio y cuyas valencias no están tan fuertemente dirigidas.

Constituida así una red de gran fortaleza y elasticidad, podemos considerar que sus huecos están ocupados por iones monovalentes y divalentes, los cuales, además de representar puntos de debilidad de la estructura —especialmente los monovalentes— son capaces de sufrir desplazamientos dentro de la red cuando son sometidos a ciertas solitudes de tipo térmico, eléctrico o químico.

Hasta que no se alcanza la temperatura de recocido, los procesos de difusión se realizan con lentitud y la estructura ve impedida así su posibilidad de evolucionar hacia estructuras más estables, como son las cristalinas. Por debajo de la temperatura de recocido, los iones monovalentes participan en los procesos de difusión de forma más activa que los iones divalentes. Los iones monovalentes, por su menor carga y mayor volumen, pueden realizar desplazamientos contra el campo eléctrico circundante con mayor facilidad que los iones divalentes.

Conviene tener presente que la estructura del vidrio no responde a la de un cuerpo homogéneo, sino que, por el contrario, muestra claros signos de heterogeneidad cuando se le estudia en elementos de volumen suficientemente pequeños. Según esta imagen —que ciertamente es más realista— en la estructura del vidrio existen zonas, a través de las cuales los iones pueden difundirse con cierta facilidad, y zonas que, por su mayor compacidad estructural, ofrecen mayor resistencia a la migración de las entidades iónicas.

Al considerar la difusión iónica en el seno de un vidrio hemos de tener presente que el fenómeno global de difusión es la suma de multitud de saltos

individuales de unas posiciones a otras vecinas que han quedado vacantes por migración de los iones que previamente las ocupaban.

Cuando una posición vacante es ocupada por un ión idéntico al que abandonó esa posición, la red vítrea que rodea la vacante recupera su estado inicial. Ahora bien, existe la posibilidad de que esa vacante sea ocupada por un ión distinto que pueda hallarse en las proximidades de la misma. Si el nuevo ión es mayor que el que formó la vacante, la red tendrá que modificarse para darle cabida, mientras que si el nuevo ión es más pequeño que el primitivo, la red quedará sometida a tracción.

Al introducir un ión más pequeño de la misma carga es evidente que se mantiene la electroneutralidad en ese lugar. Ahora bien, al juzgar el resultado final de las fuerzas actuantes entre el ión y la red circundante hay que tener también presente el efecto del apantallamiento de las cargas nucleares en iones de diferente estructura electrónica. En los iones pequeños, como el litio, este apantallamiento electrónico de la carga positiva es mínimo.

Si se pretende hacer uso de estas modificaciones estructurales por cambio iónico, basta calentar el vidrio en contacto con una sustancia (generalmente una sal fundida o una fase de vapor) que contenga el ión que interese. De esta forma se produce una salida de iones propios de la red vítrea y la ocupación de estos lugares vacantes por los nuevos iones.

### III. Procesos de cambio iónico

#### I. ENSAYOS DE DESALCALINIZACIÓN DE LA SUPERFICIE

Ya desde antiguo es conocido el hecho de que, cuando se someten las piezas de vidrio durante su enfriamiento a la acción de los humos del horno, especialmente a la del anhídrido sulfuroso, se produce en ellas una especie de temple que mejora su resistencia mecánica. La causa de este fenómeno reside en el empobrecimiento en álcali de la superficie del vidrio como lo demuestra la aparición de manchas opalinas superficiales de sulfato sódico (velo o paño de sulfato), atribuyéndose a esta desalcalinización la formación de capas exteriores tensionadas a compresión, como consecuencia del menor coeficiente de dilatación de las capas enriquecidas en sílice que resultan.

Durante mucho tiempo se aceptó esta explicación hasta que hace unos diez años Tober (4) demostró que el tratamiento con  $\text{SO}_2$  podía conducir también, bajo determinadas condiciones, a la formación de tensiones a tracción que harían contraproducente este tratamiento.

Esta observación determinó un estudio más profundo del proceso como el que ha sido llevado a cabo por Sendt (5).

La formación de sulfato sódico en la superficie del vidrio después de ser éste sometido al tratamiento con  $\text{SO}_2$ , hizo pensar en un principio en la posibilidad de una volatilización de óxido de sodio.

Sin embargo, esta idea se descartó ya que la migración conjunta de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{O}^-$  parece muy improbable después de las medidas de difusión llevadas a cabo por Kingery y Lecron (6), quienes en un vidrio sílico-sódico-cálcico (72 %  $\text{SiO}_2$ -16 %  $\text{Na}_2\text{O}$ -12 %  $\text{CaO}$ ) determinaron que el coeficiente de difusión de los iones  $\text{O}^-$  era de un orden de magnitud de 7 a 8 veces menor que el de los iones  $\text{Na}^+$ .

Era por lo tanto mucho más verosímil que se tratara de una difusión de los iones  $\text{Na}^+$  hacia la superficie. Ahora bien, en tal caso, para mantener la neutralidad eléctrica del vidrio, es preciso que se produzca en sentido opuesto otra difusión de iones positivos.

En efecto, Douglas e Isard (7) han demostrado que durante el tratamiento con  $\text{SO}_2$  se produce un cambio de iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{H}^+$ .

Sendt ha estudiado posteriormente el mecanismo de esta reacción de cambio a temperaturas próximas al intervalo de transformación, en relación con las tensiones producidas en el vidrio, y sus resultados, que concuerdan con los obtenidos por Douglas e Isard, han puesto de manifiesto que, para que tenga lugar el mencionado cambio iónico  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ , es preciso que el tratamiento con  $\text{SO}_2$  se lleve a cabo en una atmósfera que contenga vapor de agua. Si el tratamiento se realiza en ausencia total de humedad (Tabla I) no se producen tensiones ni tampoco se deposita sulfato en la superficie del vidrio. Así pues, la presencia de vapor de agua no sólo es absolutamente necesaria para la extracción de los iones  $\text{Na}^+$ , sino también para la creación de tensiones, cuyo mecanismo de formación es evidente que se debe al intercambio  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ .

El cambio iónico produce un aumento de la concentración de oxhidrilos en el vidrio según ha podido comprobarse por espectroscopía infrarroja. Si la muestra se somete posteriormente a una lixiviación, desaparecen los oxhidrilos adsorbidos y también las tensiones a tracción.

Estas tensiones a tracción, originadas por el tratamiento con  $\text{SO}_2$ , son poco influidas por la duración del tratamiento cuando éste se lleva a cabo a temperaturas inferiores al intervalo de transformación, pero al elevarse la temperatura por encima de dicho intervalo, las tensiones a tracción empiezan a transformarse en tensiones a compresión, transformación que se produce tanto más rápidamente cuanto más elevada sea la temperatura elegida.

Sendt ha demostrado que, si el tratamiento térmico se lleva a cabo para-

TABLA I

TENSIONES PRODUCIDAS DESPUES DEL TRATAMIENTO CON SO<sub>2</sub> EN UN VIDRIO DE COMPOSICION: 70,6 SiO<sub>2</sub>; 0,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,9 CaO; 6,6 MgO; 13,8 Na<sub>2</sub>O (Mol %) (según A. Sendt (5))

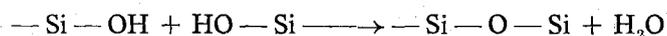
Temperatura de transformación: 545° C.

Temperatura de tratamiento: 560° C.

Tiempo de tratamiento: 1 h.

Atmósfera	Tensiones en la capa superficial
SO <sub>2</sub> + aire	Tensiones de tracción.
SO <sub>2</sub> + aire (secado a través de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	No hay tensiones.
SO <sub>2</sub> (secado a través de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	No hay tensiones.
SO <sub>2</sub> + aire + vapor de H <sub>2</sub> O	Tensiones de tracción más intensas que en el caso primero.

lamente en dos muestras, una en presencia de SO<sub>2</sub> y otra de referencia en ausencia de dicho gas, en ambas se crean tensiones a compresión, lo que en principio permitiría atribuir su formación a una volatilización del álcali de la superficie del vidrio. Estas tensiones son más intensas y se producen más rápidamente en el vidrio tratado con SO<sub>2</sub>. Ahora bien, si la volatilización de Na<sub>2</sub>O fuese la única causa responsable de estas tensiones, debería suceder a la inversa, es decir, las muestras tratadas con SO<sub>2</sub> presentarían tensiones más débiles, ya que el intercambio iónico Na<sup>+</sup> ⇌ H<sup>+</sup> ha originado ya una disminución de la concentración de iones Na<sup>+</sup> en la superficie y por lo tanto se volatilizaría menos Na<sub>2</sub>O. Lo que en realidad sucede es que se produce una eliminación secundaria de agua a partir de los OH<sup>-</sup> del vidrio, reduciéndose el número de enlaces rotos Si-O en virtud del proceso:



formándose en la superficie del vidrio una capa enriquecida en sílice que disminuye el coeficiente de dilatación.

En este caso, las tensiones a compresión en la muestra de referencia deberían depender asimismo del contenido de humedad del aire, hecho que también ha podido ser confirmado experimentalmente por Sendt, ya que, en at-

mósfera totalmente seca, sólo se crean tensiones a compresión en las muestras tratadas con SO<sub>2</sub> mientras que las de referencia permanecen exentas de tensiones.

La elevación de la resistencia mecánica, que en los vidrios así tratados llega a mejorarse en un 70 %, no se puede explicar basándose únicamente en la existencia de tensiones a compresión. La resistencia mecánica depende además del contenido de agua en el vidrio y de la cura de algunos de los defectos de la superficie que se produce durante el tratamiento y que puede atribuirse a la apreciable depresión de la temperatura de transformación en las capas exteriores por efecto de los iones H<sup>+</sup> presentes. El mayor reblandecimiento que experimentan estas capas y por lo tanto, la disminución de su viscosidad, favorecen su flujo plástico con un resultado comparable al de un pulido al fuego.

La reducción de la temperatura de transformación se explica por la elevada movilidad de los grupos oxhidrilo cuyo proceso de difusión induce la apertura y el cierre de los enlaces Si-O-Si.

El tratamiento con SO<sub>2</sub> ejerce además un efecto beneficioso sobre la resistencia química del vidrio, ya que el intercambio Na<sup>+</sup> ⇌ H<sup>+</sup> conduce por una parte a un enriquecimiento de iones H<sup>+</sup> en la capa superficial que, debido a la ulterior separación del agua, disminuye el número de enlaces rotos, y, por otra, los iones H<sup>+</sup> remanentes elevan la estabilidad del vidrio a los ácidos que resulta tanto mayor cuanto más alta es su concentración.

Mochel, Nordberg y Elmer (8) han comprobado que la reacción de cambio iónico Na<sup>+</sup> ⇌ H<sup>+</sup> se favorece notablemente empleando mezclas de SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y vapor de agua que se hayan hecho pasar previamente a través de un catalizador de asbesto platinado que cataliza la oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, como puede verse en la figura 1, que se refiere a ensayos verificados en un vidrio del sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O. El proceso viene determinado por la ecuación de Arrhenius que relaciona la velocidad de reacción y la temperatura absoluta:

$$\frac{q}{\sqrt{t}} = K \left[ \exp \left( \frac{-E}{2RT} \right) \right] + C$$

siendo:  $q$  = cantidad de reacción

$t$  = tiempo

$K, C$  = constantes

$E$  = energía de activación de la reacción

$R$  = constante de los gases

$T$  = temperatura absoluta

La reacción de cambio iónico viene limitada por la velocidad de difusión de los iones sodio hacia la superficie. En atmósferas pobres en vapor de agua esta reacción resulta obstaculizada por una capa superficial que se va compactando en virtud de un proceso secundario de deshidratación que produce el cierre de los enlaces Si-O-Si antes aludido. Por lo tanto, el contenido de humedad acelera la reacción y la velocidad de difusión será máxima cuando el proceso de deshidratación sea mínimo.

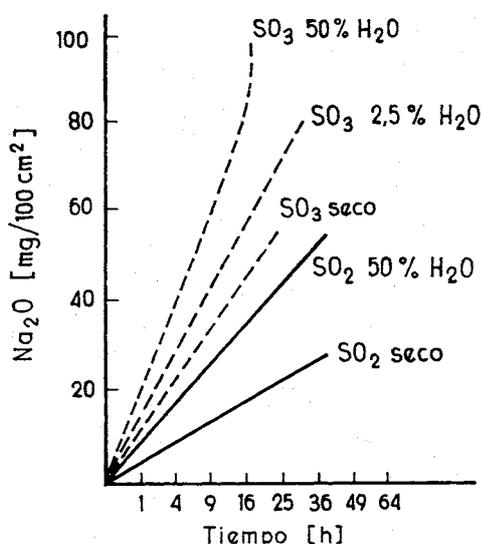


FIG. 1.—Cantidad de sulfato sódico formado por tratamiento de un vidrio de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  con  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  (según Mochel, Nordberg y Elmer (8)).

Otro factor de gran importancia en la desalcalinización del vidrio es su propia composición. Se ha encontrado que el tratamiento con  $\text{SO}_3$  desarrolla resistencias mecánicas aproximadamente 10 veces más elevadas en los vidrios de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  que en los de  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ .

El mayor robustecimiento del vidrio de alúmina está producido no sólo por un efecto de la alúmina sobre la estructura superficial del vidrio, sino también por la gran penetración de la reacción. La influencia que ejerce la alúmina sobre la profundidad de la capa de ión sodio extraído puede apreciarse en la Tabla II.

En el primer caso se trata de un vidrio ordinario de sílice-cal-sosa. En los restantes resulta ostensible cómo, a medida que aumenta la proporción de alúmina, aumenta también el espesor de la capa de penetración y la resistencia a la abrasión, en el tratamiento con  $\text{SO}_3$ .

Otra variante del tratamiento de desalcalinización, empleada por Greene y MacCallum (9) consiste en oxidar el  $\text{SO}_2$  con agua oxigenada o bien en pulverizarle con una mezcla de agua y oxígeno.

TABLA II

EFECTO DE LA ALUMINA SOBRE EL ENDURECIMIENTO DESPUES DEL TRATAMIENTO CON SO<sub>3</sub>

(según Mochel, Nordberg y Elmer (8))

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O extraído (mg/100 cm <sup>2</sup> )	Profundidad (μ)	Módulo de rotura (para una abrasión con grano n.º 320) (Kp/mm <sup>2</sup> )
1,1	4,4	—	5
10	10,4	18	14
15	49,0	28	19
20	78,0	32	20
25	97,3	56	15

Hazdra y Junderson (10) han utilizado con el mismo fin para el tratamiento de botellas de vidrio, disoluciones de bisulfato sódico, cuyos productos de descomposición favorecen la reacción de cambio, Mahoney (11) ha introducido el uso de compuestos orgánicos halogenados, como el diclorodifluorometano y el triclorofluorometano fácilmente descomponibles, para el tratamiento de botellas en los hornos de recocido.

En todos los casos, además de elevar la rigidez mecánica del vidrio se consigue mejorar la resistencia química de su superficie. Aparte de estas aplicaciones, la desalcalinización ha encontrado recientemente otras variadas posibilidades de empleo.

O'Connell, Snow y Gladieux (12) han sacado partido de la delgada película de sulfato sódico formada durante el tratamiento con SO<sub>2</sub> como lubricante durante la elaboración posterior y transporte del vidrio plano, habiéndose comprobado una apreciable disminución de las lesiones del vidrio por los mecanismos de transporte.

## 2. CAMBIO DE IONES POR OTROS DE MAYOR TAMAÑO

El efecto mecánico producido en la red vítrea al sustituir un ión de la misma por otro de mayor tamaño, dependerá de los radios de los iones que intercambian sus posiciones.

Si en un vidrio sódico se sustituye este catión por potasio, se produce una expansión apreciable por efecto del mayor tamaño del ión introducido, tal

como ilustra el esquema del intercambio propuesto por Nordberg, Mochel, Garfinkel y Olcott (13) que muestra la figura 2.

Cuando la sustitución se realiza por  $\text{Li}^+$ , de menor tamaño que el  $\text{Na}^+$ , se originará una contracción. Por tanto, es de esperar que, cuando una pieza de este vidrio se exponga a la acción de una sal fundida de potasio o de litio, se produzcan importantes tensiones entre la superficie y el interior. Resulta evidente que cuando se intercambian iones de la superficie de un vidrio por otros de mayor diámetro, la capa superficial queda en compresión y cuando se intercambian por iones de menor diámetro, dicha capa queda en tracción.

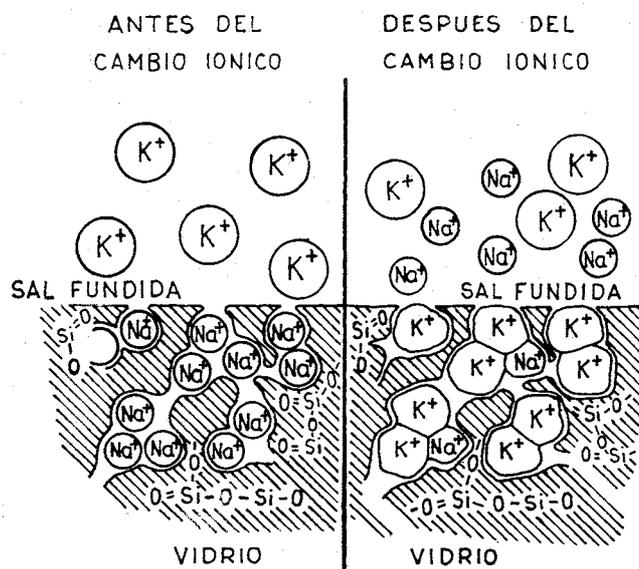


FIG. 2.—Intercambio de iones  $\text{Na}^+$  por iones  $\text{K}^+$  a baja temperatura en un vidrio (según Nordberg, Mochel, Garfinkel y Olcott (13)).

No hay que olvidar a este respecto que la resistencia a la compresión de un vidrio es mucho mayor que su resistencia a la tracción.

Se ha observado (14, 15, 16) que al introducir una placa de vidrio en un fundido de nitrato de litio durante unos minutos se produce una película superficial blanca mate que al ser estudiada al microscopio muestra multitud de pequeñas grietas. También es conocido que cuando se funde nitrato potásico en un recipiente de vidrio o de porcelana, y se mantiene el fundido durante unas horas, puede romperse el recipiente debido al gran esfuerzo de compresión que se produce en el interior del mismo.

S. S. Kistler (17) ha realizado un meticuloso estudio de este fenómeno, midiendo las fuerzas engendradas por intercambio iónico entre un vidrio y una sal alcalina fundida que producen distorsión elástica en discos de vidrio. También ha medido la penetración de los iones potasio en el vidrio a varias temperaturas, y combinando estos datos con el peso de los iones potasio difundidos y las fuerzas producidas, ha demostrado que se pueden desarrollar esfuerzos máximos de compresión de 87 Kp/mm<sup>2</sup>. Los esfuerzos de compresión introducidos en la superficie del vidrio por difusión iónica pueden triplicar su resistencia mecánica. También ha puesto de manifiesto este autor la aparición de esfuerzos de tracción en la superficie de un vidrio cuando se lixivia con agua o con un ácido. Entre sus importantes resultados experimentales figura la energía de activación para la difusión de los iones K<sup>+</sup> en el vidrio específico estudiado, que ha resultado ser de 25.700 cal.

Los ensayos iniciales cualitativos realizados por Kistler son altamente demostrativos y merecen ser descritos. El vidrio utilizado para estos experimentos ha sido el Corning 0211, en forma de cubreobjetos de microscopio, de espesor comprendido entre 0,10 y 0,12 mm., cuya composición es la siguiente: SiO<sub>2</sub>, 62,76 %; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,48 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,93 %; Na<sub>2</sub>O, 6,93 %; K<sub>2</sub>O, 7,16 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no determinado; TiO<sub>2</sub>, 4,96 %; CaO, 0,18 %; ZnO, 6,98 %; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,45 %. La presencia de sodio y potasio en el vidrio en cantidades análogas tiene la ventaja de que con el mismo vidrio se pueden hacer experimentos de sustitución de sodio por potasio y de potasio por sodio.

El experimento ha consistido en colocar unos cuantos miligramos de nitrato de sodio o de potasio entre dos cubreobjetos. El conjunto, soportado sobre un portaobjetos, se ha calentado en un horno de mufla a unos 350° C. En el caso del nitrato potásico un calentamiento de una hora a 350° C ha sido suficiente para que las plaquitas de vidrio se curven ofreciéndose mutuamente sus caras convexas (fig. 3). Con el nitrato sódico, un corto calentamiento ha producido un encorvamiento en sentido opuesto, es decir, en el sentido de que las plaquitas se ofrezcan mutuamente sus caras cóncavas.

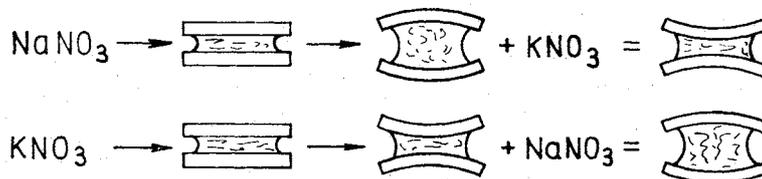


FIG. 3.—Encorvamiento de cubreobjetos de vidrio para microscopía, calentados con  $\text{NO}_3\text{Na}$  ó  $\text{NO}_3\text{K}$  entre ellos (según Kistler (17)).

El nitrato de litio ha producido un encorvamiento evidente, con caras cóncavas enfrentadas, y al mismo tiempo una fuerte alteración superficial del vidrio hasta el punto de adquirir aspecto blanco mate. El rubidio y el cesio no han producido ningún efecto a esta temperatura, pero a temperaturas superiores han dado lugar a encorvamientos con caras convexas enfrentadas.

Las determinaciones cuantitativas del radio de curvatura han sido realizadas por Kistler en discos de vidrio Leitz ópticamente planos de 20 mm. de diámetro con desviaciones del plano no superiores a 1,5 longitudes de onda de la luz de sodio. Después de tratar la cara plana de la probeta con la sal fundida, el radio de curvatura se ha medido apoyando la cara en cuestión sobre una superficie ópticamente plana y observando los anillos de Newton con luz de sodio. La sensibilidad del método es tal que partiendo de una superficie plana con desviación no superior a media longitud de onda se puede observar claramente una curvatura de radio igual a 161 metros. El tratamiento cuantitativo de los resultados se ha realizado con la ecuación de Timoshenko (18) que relaciona el momento de flexión, uniformemente aplicado a lo largo de todo el borde de la placa, con el módulo de Young, el espesor, la razón de Poisson y el radio de curvatura.

Al intentar estudiar de modo cuantitativo el efecto de iones de gran tamaño, como es el cesio, se ha comprobado que —en el vidrio considerado— a 396° C, prácticamente no se observaba deformación, por realizarse la difusión de modo muy lento, y a 428° C se produce una ligera convexidad hacia la cara del nitrato de cesio, pero de muy pequeña magnitud. Este hecho es debido, en opinión de Kistler, a que a esta temperatura puede haberse iniciado ya un flujo plástico del vidrio que relajaría las tensiones producidas. Para el estudio de las tensiones introducidas por el cesio serían necesarios vidrios de más alta temperatura de reblandecimiento.

Kistler ha observado importantísimos aumentos de resistencia mecánica por tratamiento del vidrio en un baño de  $\text{KNO}_3$  a 350° C durante varias horas. Así, por ejemplo, en varillas de 6 mm. de diámetro de vidrio Corning 0088, cuya composición es:  $\text{SiO}_2$ , 72,25 %;  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2,64 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,12 %;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7,90 %;  $\text{K}_2\text{O}$ , 3,50 %;  $\text{CaO}$ , 4,94 %;  $\text{MgO}$ , 2,77 %;  $\text{BaO}$ , 0,13 %; ha observado que el valor del módulo de rotura pasa de 141 Kp/mm<sup>2</sup> para las varillas sin tratar, a 494 Kp/mm<sup>2</sup> para las varillas tratadas. Cuando el intercambio iónico se lleva a cabo a temperaturas inferiores a las del intervalo de recocido, el estado de compresión originado al intercambiar iones  $\text{Na}^+$  por  $\text{K}^+$  no se relaja debido a la incapacidad de la estructura vítrea para readaptarse a la nueva situación creada por el intercambio, y de esta manera el estado de compresión se mantiene con un carácter de permanencia en el vidrio.

a) *Influencia del espesor de la capa de compresión*

Todos los artículos de vidrio, cuando están en servicio se hallan sometidos en mayor o menor grado a la acción abrasiva de variados agentes. Esta acción abrasiva es la causa de importantes disminuciones de resistencia mecánica, tanto en vidrios sin tratar como en vidrios cuya superficie haya sido sometida a tratamiento de cambio iónico.

Según los experimentos de Kistler, un grupo de portaobjetos de microscopio sin tratar químicamente que fue manejado con mucho cuidado para evitar que se dañara su superficie, mostró un módulo de rotura de 20 Kp/mm<sup>2</sup> y otro grupo de portaobjetos del mismo vidrio, que fue manejado de forma normal, sin precauciones especiales, mostró un módulo de rotura de sólo 11 Kp/mm<sup>2</sup>. En otra pareja de grupos del mismo vidrio, tratado con KNO<sub>3</sub>, a 350° C durante varias horas, las probetas que fueron tratadas con cuidado dieron un módulo de rotura de 32 Kp/mm<sup>2</sup>, y las que fueron tratadas de manera normal dieron un valor de 28 Kp/mm<sup>2</sup>.

Se ve claramente que el dañado superficial disminuye la resistencia mecánica, tanto en los vidrios tratados químicamente como en los no tratados, pero en estos últimos la disminución es más ostensible.

Cuando se realiza el tratamiento químico de la superficie del vidrio, lo importante no es la resistencia mecánica que se logra en el producto recién tratado, sino la que conserva después de haber sufrido alguna abrasión, ya que a lo largo de su permanencia en servicio es casi cierto que ha de estar sometido a acciones abrasivas de mayor o menor intensidad.

Al hablar de abrasión en vidrios tratados químicamente es inevitable asociar la profundidad de los arañazos con el espesor de la capa de compresión lograda durante dicho tratamiento. Es evidente que servirá de poco este tratamiento si el espesor de la capa formada es inferior a la profundidad de los arañazos y de su área de influencia.

Según Nordberg y colaboradores (13), para que la pieza tratada químicamente conserve aún valores del módulo de rotura superiores a 35 Kp/mm<sup>2</sup>, el espesor de su capa de compresión ha de ser superior a unas 80  $\mu$ . Considerando que la profundidad media de los cráteres de abrasión formados en sus ensayos oscila entre 10 y 20 micras, parece razonable suponer que existen grietas que se inician en el fondo de los cráteres y profundizan aún unas 40-60  $\mu$  a través de la capa de compresión.

Estos autores han observado que la dispersión de valores experimentales del módulo de rotura es mayor en el caso de muestras que no han sufrido

abrasión. En el caso de muestras tratadas por abrasión, los valores individuales son más consistentes.

Conviene tener presente que las condiciones del tratamiento de cambio iónico no solamente influyen sobre la profundidad de la capa de compresión, sino que también afectan a la magnitud de la compresión que existe en las capas más superficiales, la cual a su vez condiciona una mayor o menor dureza o resistencia a la abrasión de la capa superficial. Ello viene a significar que será posible obtener buenos resultados con capas delgadas de compresión siempre que la propia compresión en la superficie sea muy elevada, ya que de esta forma se dificulta la creación de grietas profundas. El razonamiento inverso puede también ser válido.

#### b) *Influencia de la composición química*

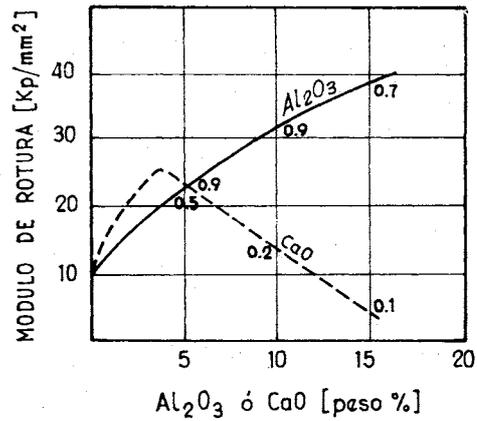
Lo mismo que en el proceso de desalcalinización anteriormente descrito, la composición química ejerce también aquí una influencia notable sobre la efectividad del tratamiento.

Es evidente que, para alcanzar un grado suficiente de endurecimiento por cambio iónico, se requiere que el vidrio contenga una proporción del ión a cambiar —generalmente sodio— que rebase un cierto nivel mínimo. Aparte de esta lógica condición existen otros elementos que desempeñan un importante papel. Por ejemplo, se ha comprobado que los vidrios de silicato del tipo Pyrex no mejoran sus propiedades mecánicas por este tratamiento. Ello no puede atribuirse exclusivamente a su bajo contenido en óxido de sodio (4 % en peso) ya que se han ensayado otros vidrios borosilicatados conteniendo una proporción de álcali mucho más elevada sin resultado positivo. La causa parece ser debida al boro que, lo mismo que el plomo, produce una apreciable depresión en la cantidad de álcali intercambiado.

Por el contrario, los vidrios sílico-alumínico-sódicos presentan después de su tratamiento una gran resistencia mecánica, mucho más elevada que la de los vidrios de sílice-cal-sosa. La figura 4 muestra comparativamente esta diferencia en dos vidrios representativos de estos dos tipos, conteniendo ambos un 16 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , que fueron tratados durante dieciséis horas en nitrato potásico a  $400^\circ\text{C}$ .

Los números anotados a lo largo de la curva indican el peso de óxido de potasio introducido por intercambio con el sodio del vidrio de partida, por  $\text{cm}^2$  de superficie. La disminución de resistencia observada en la curva del vidrio

FIG. 4.—Variación del módulo de rotura en función de la proporción de  $Al_2O_3$  y de  $CaO$  en vidrios conteniendo inicialmente 16 %  $Na_2O$ , tratados durante dieciséis horas con  $NO_2K$  a  $400^\circ C$  y sometidos a una abrasión con papel abrasivo número 150 (según Nordberg, Mochel, Garfinkel y Olcott (13)).



cálcico al aumentar la proporción de  $CaO$ , puede explicarse por la menor cantidad de potasio que ha entrado en el vidrio, mientras que en el vidrio de aluminio, dado que estas variaciones son pequeñas, su aumento de resistencia viene también determinado por la mayor rigidez que la alúmina comunica al retículo vítreo.

Otros importantes factores a tener en cuenta son la temperatura y la duración del tratamiento de cambio iónico. Entre estas dos variables existe un cierto compromiso, de tal manera que se puede alcanzar el mismo resultado con tiempos largos de tratamiento a temperaturas relativamente bajas o con tratamientos cortos a temperaturas más elevadas, como puede apreciarse en la figura 5. Los tratamientos a temperaturas elevadas presentan el inconveniente de que pueden ocasionar una relajación de las tensiones por un efecto de flujo viscoso.

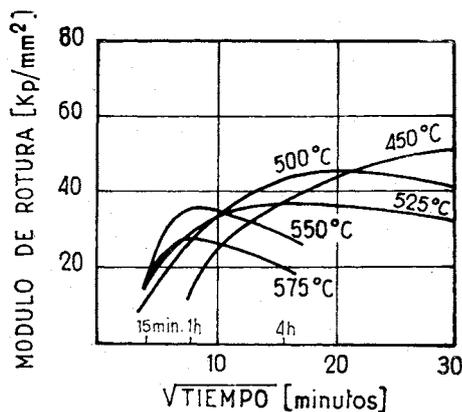


FIG. 5.—Efecto de la temperatura sobre el endurecimiento de un vidrio conteniendo 25 %  $Al_2O_3$  y 16 %  $Na_2O$  (según Nordberg, Mochel, Garfinkel y Olcott (13)).

### 3. OBTENCIÓN POR CAMBIO IÓNICO DE UNA CAPA DE VIDRIO SUPERFICIAL CON MENOR COEFICIENTE DE DILATACIÓN

Hood y Stookey (19) fueron los primeros en conseguir capas a compresión de espesor apreciable mediante reacciones de cambio iónico. La idea motriz de estos experimentos iniciales era conseguir la formación de una capa superficial de vidrio que tuviera menor coeficiente de dilatación que la del vidrio base. El camino que siguieron para ello fue sustituir los iones sodio de un vidrio por iones litio aportados por una sal fundida de este elemento en la que se sumergían las piezas de vidrio a una temperatura inferior a la de recocido. La resistencia mecánica que alcanzaron en diferentes series de vidrios borosilícicos, aluminosilícicos y calciosilícicos fue de unos 17 Kp/mm<sup>2</sup>, valor poco prometedor, ya que no suponía ningún avance importante sobre los que se venían consiguiendo por los métodos clásicos de templado físico. Sin embargo, este valor llegaba a triplicarse en los vidrios aluminosilícicos cuando se devitrificaba la capa de silicoaluminato de litio. Esta importante observación fue el punto de partida para una serie de ensayos posteriores que condujeron al perfeccionamiento de una de las técnicas de cambio iónico más importantes en la actualidad: la devitrificación superficial.

### 4. DEVITRIFICACIÓN SUPERFICIAL CONTROLADA

La devitrificación superficial controlada del vidrio constituye una aplicación particular de los métodos generales desarrollados durante los últimos diez años para la fabricación de productos vitrocerámicos, esa joven familia de materiales que en sus pocos años de existencia ha empezado a inundar los mercados y a revolucionar los procedimientos cerámicos convencionales de fabricación.

Si se desea producir selectivamente una devitrificación local en la superficie del vidrio, sin que afecte al resto de su masa, es preciso que la composición química sea distinta en aquella. Para conseguir esta modificación se recurre en general a un proceso de cambio iónico que aporte, hasta una profundidad determinada, los iones necesarios para reaccionar con los restantes componentes del vidrio dando lugar a la fase cristalina deseada.

Lo mismo que en los productos vitrocerámicos típicos, se suele recurrir en este caso a composiciones del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  que caigan dentro de las áreas de formación de  $\beta$ -eucryptita o  $\beta$ -espodumena. El interés fundamental que ofrecen estas envolturas cristalinas radica en que, por su bajo coeficiente de dilatación (negativo en la  $\beta$ -eucryptita y prácticamente nulo en la

$\beta$ -espodumena) dan lugar a tensiones de compresión enormemente elevadas sobre las capas inferiores adyacentes, formando una especie de coraza protectora de la pieza.

En la práctica, este proceso se realiza partiendo de vidrios sódicos o potásicos, cuyo contenido en sílice, alúmina y óxido de titanio como mineralizador, sea análogo al de los vidrios de silicoaluminato de litio empleados en vitrocerámica. El vidrio sódico o potásico de partida no presentará normalmente ninguna tendencia a devitrificar. Una vez moldeadas las piezas obtenidas con este vidrio, se sumergen a una temperatura superior a la de recocido en un baño de una sal de litio fundida. Así se forma por cambio iónico una capa superficial susceptible de devitrificar al someterla a un tratamiento térmico adecuado. Según el tamaño de los cristales, su grado de cristalinidad y el espesor producido, pueden obtenerse capas transparentes, translúcidas u opacas. Estos factores, así como la naturaleza de la fase cristalina, determinan también las propiedades físicas y químicas de la pieza.

Con capas de  $\beta$ -espodumena de 60  $\mu$  de espesor se han alcanzado valores de 53 Kp/mm<sup>2</sup>. La formación de capas de  $\beta$ -eucryptita, con coeficiente de dilatación negativo, ha permitido llegar a resistencias mecánicas de 70 a 80 Kp/mm<sup>2</sup>.

Empleando composiciones mixtas de sodio y litio, conteniendo óxido de titanio, se ha podido comprobar que, cuando el vidrio se somete a un recocido previo a la reacción de cambio iónico, se mejora su transparencia y se favorecen sus propiedades mecánicas. Parece que este calentamiento preliminar puede provocar una concentración más elevada de partículas nucleantes que induzcan el nacimiento de pequeños cristales ya durante el proceso de cambio iónico. De esta manera se ha conseguido elevar la resistencia mecánica hasta 85 Kp/mm<sup>2</sup>.

Otro camino a seguir es el de introducir un agente nucleador en la superficie del vidrio que se desee devitrificar. Reinehart ha procedido depositando disoluciones de un halogenuro de titanio sobre el vidrio, que se calienta después hasta una temperatura próxima a la de transformación.

Los cristallitos desarrollados sobre el nucleador así incorporado han resultado ser de tamaño muy pequeño y han alcanzado profundidades de 50 a 100  $\mu$ .

Cornelissen y colaboradores (20) han estudiado en vidrios del sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O la nucleación inducida por óxido de plata, introduciendo éste simultáneamente durante el proceso de cambio de los iones de litio aportados. Este trabajo ofrece por otra parte la interesante particularidad de que sus autores han desarrollado bajo una capa superficial de  $\beta$ -eucryptita ( $\alpha = -2 \times 10^{-7}$ ) una segunda capa cristalina de metasilicato de litio con un

coeficiente de dilatación  $\alpha = 110 \times 10^{-7}$ . La elevada diferencia entre ambos coeficientes hace que se produzcan tensiones de considerable magnitud entre las dos capas. El proceso de temple químico se lleva a cabo en este caso sumergiendo las piezas en una mezcla fundida de 55 % de sulfato de litio y 45 % de sulfato sódico, que corresponde a un eutéctico con un punto de fusión de 620° C.

Dependiendo de la proporción de óxido de plata presente en el baño de sal fundida y del tiempo de inmersión, obtuvieron diferentes valores para la resistencia mecánica, tal como demuestra la figura 6.

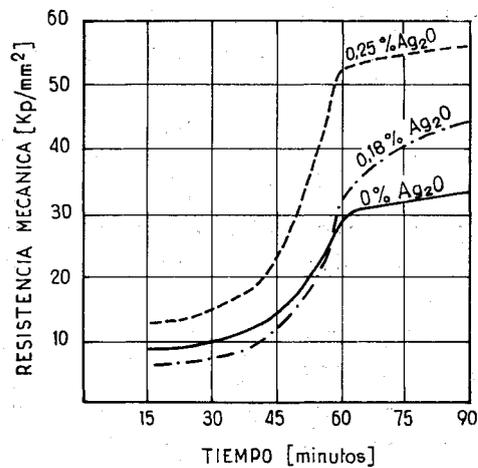


FIG. 6.—Influencia del tiempo de tratamiento sobre la resistencia mecánica del vidrio (según Cornelissen, Piesslinger y Rijk (20)).

Para tiempos cortos de tratamiento, la resistencia mecánica resulta poco afectada por la concentración de nucleador, pero, a partir de una hora, se aprecia una marcada diferencia. Las muestras tratadas en ausencia de óxido de plata presentan valores de 33 Kp/mm² que se elevan a 55 Kp/mm² cuando el baño contiene 0,25 % del agente nucleador.

Si el tratamiento se prolonga por encima de tres horas, las piezas se rompen espontáneamente. Asimismo se ha comprobado que la presencia de burbujas en el vidrio reduce la resistencia mecánica a valores de tan sólo 4 a 6 Kp/mm².

En cuanto a la profundidad de penetración de cada una de las dos fases cristalinas formadas se ha podido determinar por difracción de rayos X. Los resultados obtenidos por Cornelissen y sus colaboradores para inmersiones de diferente duración en un baño de sulfato de litio-sulfato sódico con 0,25 % de óxido de plata se representan en la figura 7.

Las curvas muestran la cantidad de fase cristalina formada, así como el

gradiente de concentración en función del espesor de la capa. El metasilicato de litio alcanza espesores de 300 a 1.200  $\mu$  y la  $\beta$ -eucryptita de 20 a 130  $\mu$ .

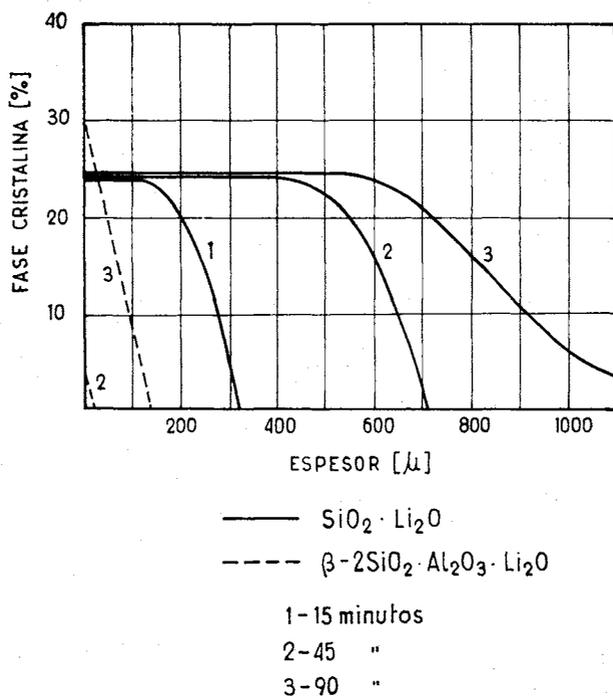


FIG. 7.—Profundidad de penetración de las fases cristalinarias formadas bajo diferentes tiempos de tratamiento térmico (según Cornelissen, Piesslinger y Rijk (20)).

Además de la cristalización superficial de silicoaluminatos de litio se han utilizado composiciones del sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO buscando la formación de cordierita (5SiO<sub>2</sub>·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2MgO), basándose análogamente en el bajo coeficiente de dilatación de este compuesto. Las devitrificaciones de cordierita se favorecen por la presencia de óxidos de arsénico y de antimonio que parecen inhibir el desarrollo de otras fases cristalinarias intermedias. Las capas de cordierita obtenidas han variado, según su espesor, desde una transparencia total para 40  $\mu$ , hasta una completa opacidad para 2.400  $\mu$ , y han comunicado al vidrio resistencias mecánicas entre 25 y 35 Kp/mm<sup>2</sup> según la composición de éste. Los cristalitas formados han sido de tamaño inferior a 30  $\mu$  y es de señalar que, en las capas opacas se hallan dispuestos con su eje C perpendicular a la superficie del vidrio y, en las capas transparentes, se disponen con una orientación de dicho eje paralela a la superficie.

IV. Algunas características de los vidrios sometidos a cambio iónico

Para finalizar esta exposición deben considerarse algunos aspectos particulares del proceso de templado químico producido por cambio iónico.

Se ha destacado la superioridad del comportamiento mecánico de los vidrios templados químicamente en comparación con los sometidos a un temple térmico. La causa de esta superioridad estriba en la distribución mucho más uniforme de las tensiones que presentan.

1. DISTRIBUCIÓN DE TENSIONES

Como es sabido, en una placa de vidrio que se deje enfriar muy lentamente no aparece ningún tipo de tensiones en su masa en la dirección de la línea de cero. Si en estas condiciones se somete la placa de vidrio a un esfuerzo de flexión en el sentido indicado por las flechas en la figura 8, se produce en su

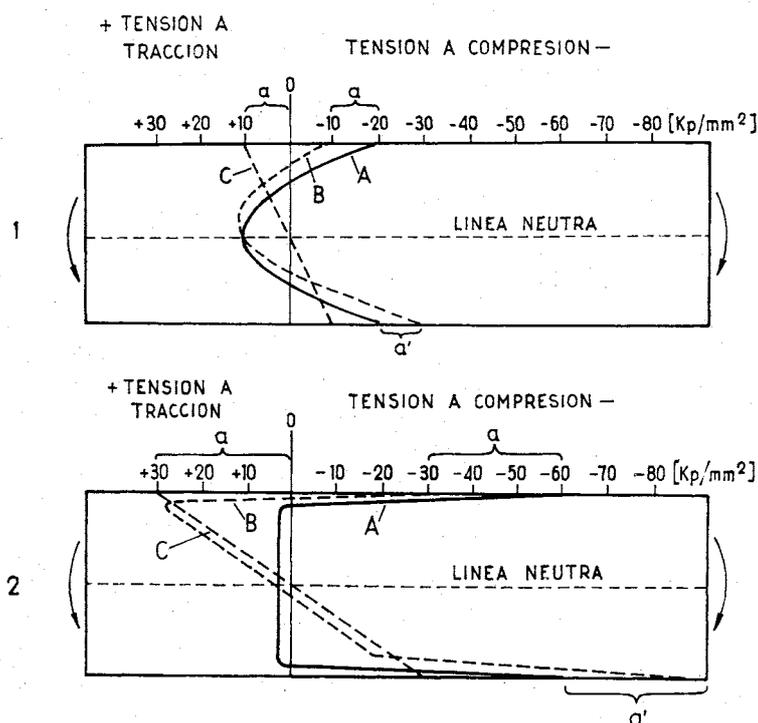


FIG. 8.—Distribución de las tensiones internas en vidrios templados: (1) térmicamente por enfriamiento rápido, y (2) por cambio iónico (según Vogel (21)).

superficie una tensión a tracción de magnitud ( $a$ ), y en su cara inferior, una tensión a compresión de la misma intensidad, mientras que la línea neutra, situada en el centro de la lámina, queda inafectada. La distribución de tensiones a lo largo del espesor de la lámina sometida a dicho esfuerzo, vendría dada por la recta C.

Si la placa de vidrio ha sido previamente templada por un enfriamiento brusco, muestra en sus dos caras una tensión a compresión, que en el ejemplo representado corresponde a 20 Kp/mm<sup>2</sup>. La distribución de las tensiones en su interior discurre según la parábola de trazo continuo, disminuyendo hacia el centro de la placa hasta anularse en su punto de intersección con la línea de cero.

A partir de este momento, la tensión pasa a ser de tracción, alcanza su valor máximo en el centro de la placa y discurre en su mitad inferior con un curso simétrico.

Si esta placa se somete en dicho estado a un esfuerzo de flexión en el mismo sentido de las flechas, se produce un desplazamiento de la distribución de sus tensiones. La tensión a compresión en la superficie disminuye en la misma proporción del valor de la carga de flexión, mientras que la tensión a compresión de su cara inferior se incrementa en la misma magnitud  $a'$ .

Como puede verse en la figura, una lámina de vidrio así templada puede soportar cargas de flexión considerablemente elevadas sin que lleguen a anularse las tensiones a compresión. Cuando se supera este valor y pasen a ser de tracción sobreviene el peligro de rotura.

En la segunda parte del esquema de esta figura se representa de modo análogo el estado de tensiones de una lámina de vidrio que ha sido sometida previamente a un temple químico de superficie. A partir de su distribución de tensiones puede observarse que los valores de compresión en la superficie son considerablemente mayores que en el vidrio endurecido por temple físico. Ello es suficiente para que el vidrio pueda aguantar elevados esfuerzos de flexión antes de que en su superficie aparezcan tensiones de tracción que puedan ocasionar la rotura de la pieza.

En los vidrios con capas superficiales devitrificadas no son las tensiones a compresión de la superficie la única causa de esta elevada resistencia, sino, que, en la opinión de Vogel (21) debe considerarse también otro factor de gran importancia.

Como es sabido, la devitrificación se inicia en las zonas de microheterogeneidad química del vidrio. Al someterse el vidrio a un tratamiento térmico, estas pequeñas zonas goticulares de inmiscibilidad, con un cierto grado de preordenación, evolucionan hasta alcanzar el límite de estabilidad de la nueva

fase cristalina que nace a partir de ellas. Estos pequeños núcleos cristalinos incipientes, al desarrollarse, envuelven las microfisuras o bolsas de Griffith haciéndolas inoperantes y produciendo en definitiva una cura de la superficie del vidrio (fig. 9).

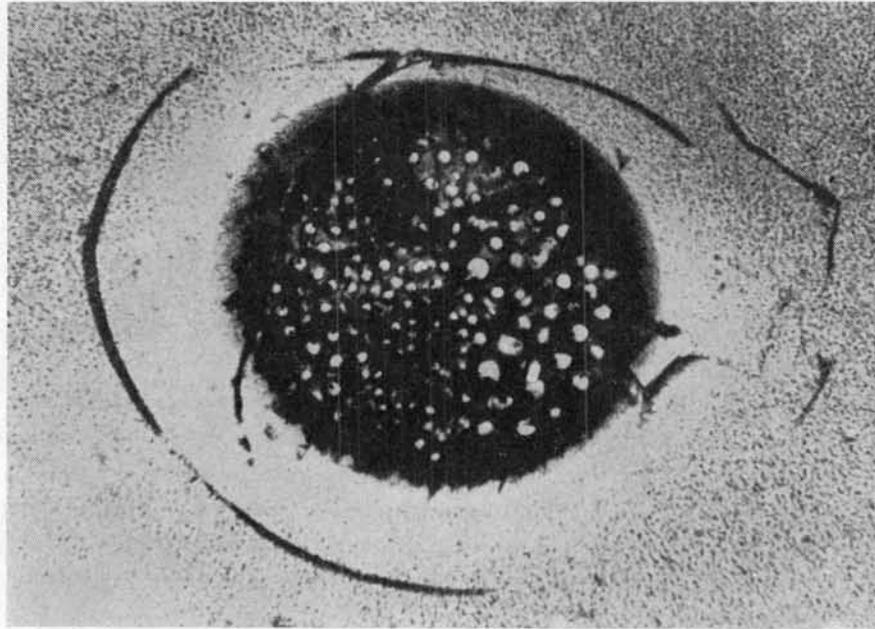


FIG. 9.—Zona goticular de inmiscibilidad envuelta por una bolsa de Griffith (según Vogel (21)).

Por otra parte, hay que añadir que los microcristales formados, debido a su pequeño tamaño, a su uniformidad dimensional y a su estrecho empaquetamiento actúan como centros de amortiguación de las vibraciones mecánicas interrumpiendo la propagación de las ondas de rotura.

## 2. RELAJACIÓN TÉRMICA DE LAS TENSIONES

Aparte de las ventajas anteriormente enunciadas (formación de capas a compresión químicamente continuas, distribución homogénea del tensionado, resistencias mecánicas mucho más elevadas, posibilidad de manipulaciones mecánicas posteriores del vidrio) el procedimiento de temple químico ofrece una mayor permanencia del tensionado. Así, mientras que en un vidrio que posee tensiones térmicas, éstas desaparecen si la pieza es calentada de nuevo, en

un vidrio químicamente templado, las tensiones son menos afectadas por la temperatura. No obstante, también en este caso, un tratamiento térmico elevado puede producir una cierta relajación de las tensiones en virtud de dos mecanismos que actúan simultáneamente. Por una parte se produce un flujo viscoso y por otra, una redistribución iónica, ya que el gradiente de composición no puede mantenerse a elevada temperatura en ausencia de la sal fundida.

La figura 10 presenta el resultado de las medidas del módulo de rotura de un vidrio después de ser calentado durante tiempos diferentes a distintas temperaturas. A partir de unos 200° C se registra una disminución de sus tensiones, aunque después de trescientas horas a 260° C estas tensiones son todavía más elevadas que las de un vidrio templado térmicamente.

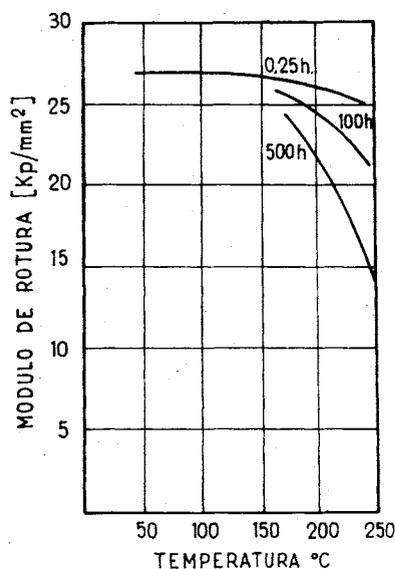


FIG. 10.—Disminución del endurecimiento con el tratamiento térmico (tomado de Ernsberger (22)).

Esta fatiga térmica presenta tanto interés teórico como importancia práctica y ha sido estudiada por Garfinkel (23). Este autor ha determinado por extracción, mediante ataques químicos sucesivos con mezclas de ácido sulfúrico-ácido fluorhídrico y ulterior análisis por fotometría de llama, la concentración de las especies químicas de cambio y su relación con las tensiones producidas, llegando a una expresión del tipo

$$\log \frac{\tau_1}{\tau_2} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

en la que  $\tau_1$  y  $\tau_2$  son tiempos de relajación;  $T_1$  y  $T_2$ , temperaturas absolutas;  $E$ , la energía de activación y  $R$ , la constante de los gases.

Así pues, conociendo el valor de  $\tau_1$  para una determinada disminución de la tensión a la temperatura  $T_1$ , se podrá calcular el tiempo necesario para que adquiriera el mismo valor a la temperatura  $T_2$ . A partir de esta expresión predice Garfinkel, por ejemplo, el efecto que se produciría en un vidrio mantenido a la temperatura de 75° C durante cien años, que resulta equivalente al producido por un recocido a 326° C durante cuatro horas, y de la curva de la figura 11 deduce que se produciría una disminución de su resistencia mecánica

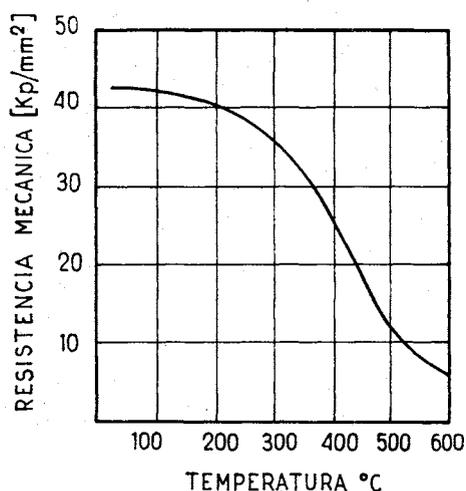


FIG. 11.—Variación de la resistencia mecánica de un vidrio sometido a cambio iónico, después de cuatro horas de calentamiento a diferentes temperaturas (según Garfinkel (23)).

nica de 42 a 35 Kp/mm<sup>2</sup>, es decir, de un 19 % aproximadamente. Esta gráfica y estos valores corresponden a un vidrio estudiado por Garfinkel y constituido por 71,5 % SiO<sub>2</sub>; 16,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 11,4 % Li<sub>2</sub>O (% en peso) con un punto superior de recocido de 720° C y un punto inferior de recocido de 655° C después de sometido a un cambio iónico en nitrato sódico fundido.

La figura 12 presenta los resultados obtenidos por el mismo autor en el recocido del mismo vidrio a 275° C hasta quinientas horas.

Se ha encontrado que los coeficientes de interdifusión a 400° C en el sistema de cambio Na<sup>+</sup> - Li<sup>+</sup> son aproximadamente 100 veces superiores a los del sistema K<sup>+</sup> - Na<sup>+</sup>. Por esta razón cabe esperar que la sustitución de iones Na<sup>+</sup> por iones K<sup>+</sup> dé lugar a vidrios tensionados químicamente con una estabilidad térmica mayor que la que resulta al reemplazar Li<sup>+</sup> por Na<sup>+</sup> y mucho más estable será aún la sustitución de Li<sup>+</sup> o de Na<sup>+</sup> por Rb<sup>+</sup> o Cs<sup>+</sup>, ya que los coeficientes de difusión en estas reacciones de cambio son unas diez mil veces

más pequeños que en el reemplazamiento de  $\text{Li}^+$  por  $\text{Na}^+$ , si bien, cuanto mayor sea el radio de los iones introducidos, más lento será el proceso de cambio para alcanzar la máxima resistencia mecánica.

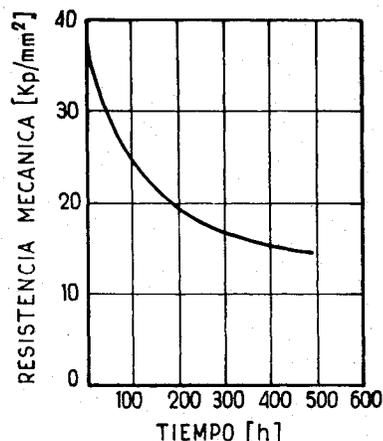


FIG. 12.—Influencia del tiempo de recocido a  $275^{\circ}\text{C}$  sobre un vidrio sometido previamente a cambio iónico (según Garfinkel (23)).

### 3. CAMBIO IÓNICO INDUCIDO ELÉCTRICAMENTE

A lo largo de lo anteriormente dicho se ha visto que los procesos de cambio iónico están estrechamente relacionados con los fenómenos de difusión, los cuales, en general, transcurren con una gran lentitud. Esta lentitud puede, en algunos casos, ser un serio inconveniente para la realización práctica de los tratamientos de cambio iónico. A fin de acelerar el intercambio de iones se ha patentado recientemente (24) un procedimiento en el que se recurre a la acción de un campo eléctrico. El sistema, análogo en cierto modo a una electrolisis, consiste en sumergir la pieza de vidrio en un baño de sal fundida del cation más voluminoso (por ejemplo  $\text{K}^+$ ) que se desea introducir en la capa superficial. La polaridad del campo eléctrico debe ser tal que obligue al potasio a penetrar en el vidrio al mismo tiempo que se elimina el litio o el sodio, aumentándose así la velocidad del proceso de formación de la capa a compresión. Si se desea obtener un templado químico de la superficie interior de la pieza, bastará cambiar la polaridad del campo eléctrico. Este procedimiento, que se halla todavía en su fase inicial, es igualmente aplicable al tratamiento de vidrio plano.

Aunque la técnica de los procesos de cambio iónico puede considerarse todavía joven dentro de la tecnología del vidrio, los resultados que se han obtenido hasta la fecha no han podido ser más prometedores. Ello justifica el

creciente interés que la industria del vidrio de varios países viene prestando a la investigación en este campo, al que no es difícil augurar un inmediato y brillante futuro de revolucionarias aplicaciones.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. A. GRIFFITH, "The phenomena of rupture and flow in solids", *Trans. Roy. Soc. London A221*, 163-198 (1920).
2. E. BERGER, *Naturwissenschaften*, 25, 79 (1924).
3. S. I. SILVESTROVICH e I. A. BOGULAVSKII: *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 129 (6), 1362 (1959).
4. H. TOBER, "Über die bei der chemischen Behandlung von Glasoberflächen auftretenden Spannungen", Fachausschussreferat. *Glastechn. Ber.*, 34 (1), 33 (1960).
5. A. SENDT, "Ionenaustausch und Diffusionsvorgänge im Glas", *Advances in Glass Technology*, Edit. Plenum Press, New York, 1962, pág. 307.
6. W. D. KINGERY y J. A. LECRON, "Oxygen mobility in two silicate glasses, 1 (3), 87-89 (1960).
7. R. W. DOUGLAS y M. A. ISARD, "The action of water and of sulphur dioxide on glass surfaces", *Jour. Soc. Glass. Techn.*, 33, 289-335 (1949).
8. E. L. MOCHEL, M. E. NORDBERG y T. H. ELMER, "Strengthening of glass surfaces by sulfur trioxide treatment", *Jour. Amer. Cer. Soc.*, 49 (11), 585-589 (1966).
9. J. F. GREENE y N. H. MACCALLUM, "Method of treating the surfaces of glass containers", Pat. U. S. 2.947.615 (1961).
10. J. J. HAZDRA y A. S. GUNDERSON, "Method of increasing the durability of glassware", Pat. U. S. 3.281.225 (1965).
11. W. P. MAHONEY, "Treatment of newly formed glass articles", Pat. U. S. 3.249.246 (1964).
12. T. B. O'CONNELL, R. R. SNOW y N. K. GLADIEUX, "Method and apparatus for treating sheet glass", Pat. U. S. 3.199.966 (1961).
13. M. W. NORDBERG, E. L. MOCHEL, H. M. GARFINKEL y J. S. OLCOTT, "Strengthening by ion exchange", *Jour. Amer. Cer. Soc.*, 47 (5), 215-219 (1964).
14. B. SIEDE, *Glas & Aparat*, 18 (16), 163 (1937).
15. F. M. ERNSBERGER, "Detection of strength-impairing surface flaws in glass", *Proc. Roy. Soc. London A257* (1289), 213-223 (1960).
16. O. J. STEWART y D. W. JOUNG, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 57 (4), 695-698 (1935).
17. S. S. KISTLER, "Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions", *Jour. Amer. Cer. Soc.*, 45 (2), 59-68 (1962).
18. S. P. TIMOSHENKO, "Theory of plates and shells", Edit. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1940.
19. H. P. HOOD y S. D. STOOKEY, "Method of making a glass article of high mechanical strength and article made thereby", Pat. U. S. 2.779.136 (1957).
20. J. CORNELISSEN, G. PIESLINGER y A. M. M. DE RIJK, "Reinforcement chimique des vitroceramiques par exchange ionique", Symposium sur la surface du verre et ses traitement modernes", Union Scientifique Continentale du Verre, Luxemburgo, 6-9 junio 1967.
21. W. VOGEL, "Struktur und Kristallisation der Gläser", Edit. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 1965.
22. F. M. ERNSBERGER, "Strengthening of glass", *Glass Ind.*, 47 (10), 542-545 (1966).
23. H. M. GARFINKEL, "The thermal fatigue of glasses and glassceramics strengthened by ion exchange", Symposium sur la surface du verre et ses traitement modernes, Union Scientifique Continentale du Verre, Luxemburgo, 6-9 junio 1967.
24. N. WEBER, "Strengthened glass article and method of producing same", Pat. U. S. 3.218.220 (1964).