

TENDENCIAS ACTUALES DE LA INVESTIGACION EN EL CAMPO DEL VIDRIO⁽¹⁾

J. M.^a FERNANDEZ NAVARRO

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

RESUMEN

Si se analiza la evolución del vidrio hasta nuestros días, puede observarse que hasta principios de siglo la mayoría de las innovaciones introducidas han afectado más al proceso de fabricación que al propio material.

A partir de esa época, sin embargo, se inicia la investigación vidriera propiamente dicha y se lleva a cabo un estudio científico sistemático de los vidrios convencionales, de la variación de sus propiedades en función de la composición y de los fenómenos fisicoquímicos que intervienen en el proceso de fabricación.

Los conocimientos que hoy se tienen han permitido optimizar la calidad y los procesos del vidrio tradicional hasta límites difícilmente superables. Por eso, la investigación vidriera actual va dirigida, por una parte, a mejorar los productos mediante transformaciones posteriores y tratamientos fisicoquímicos superficiales y, por otra, al desarrollo de vidrios de composiciones no convencionales para determinadas aplicaciones.

Se mencionan algunos de estos tratamientos, se analizan los requerimientos especiales que determinan la demanda de nuevos vidrios y se describen los principales tipos de vidrios que atraen la atención de las investigaciones actuales.

New trends in glass research

If an analysis is made of the evolution of glass up to our days, it can be observed that until the beginning of this century, the majority of innovations that have been introduced have affected more the process of fabrication rather than the material itself.

However, from then onwards, proper glass research is initiated and systematic scientific study of traditional glasses takes place, considering the variation of its properties as a function of composition and physical-chemical phenomena that intervene in the fabrication process.

Present day knowledge has enabled to optimize the quality and processes of conventional glass up to limits that can hardly be improved. For this reason, present glass research is in one way directed to improve products with subsequent transformations and physical-chemical surface treatments, and in other ways to the development of glasses of unconventional compositions for certain applications.

Some of these treatments are mentioned, special requirements that determine the demand for new glasses are analyzed and main type of glasses that attract the attention of current investigations are described.

Tendances actuelles de la recherche dans le domaine du verre

Si on analyse l'évolution du verre jusqu'à nos jours, on constate que jusqu'au début du siècle, la plupart des innovations introduites concernaient davantage le processus de fabrication que la matière elle-même.

C'est à cette époque-là qu'apparaît vraiment la recherche sur le verre et qu'est réalisée une étude scientifique systématique des verres classiques, de la variation de leurs propriétés en fonction de la composition et des phénomènes physicochimiques qui interviennent dans le processus de fabrication.

Les connaissances acquises ont permis d'optimiser la qualité et les traitements du verre traditionnel jusqu'à des limites difficilement surpassables. C'est pourquoi la recherche actuelle dans le domaine du verre vise, d'une part, à améliorer les produits au moyen de transformations ultérieures et de traitements physicochimiques superficiels et, d'autre part, à mettre au point des verres ayant une composition non classique pour des applications déterminées.

On mentionne certains de ces traitements, on analyse les besoins spéciaux qui déterminent la demande de nouveaux verres et on décrit les principaux types de verres auxquels s'attachent les recherches actuelles.

Neue Tendenzen in der Glasforschung

Verfolgt man die Entwicklung des Werkstoffes Glas bis in die Gegenwart, gelangt man zu der Feststellung, daß bis Anfang dieses Jahrhunderts die meisten der zu verzeichnenden Innovationen mehr die Herstellungsverfahren als das Material selbst betrafen.

Nach der Jahrhundertwende setzt jedoch eine systematische Glasforschung ein und werden wissenschaftliche Untersuchungen der herkömmlichen Glassorten und der Veränderungen ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser und der physikalischen und chemischen Prozesse der herstellungsverfahren durchgeführt.

Die gegenwärtig auf diesem Gebiet vorliegenden Kenntnisse haben zu einer kaum mehr überbietbaren Optimierung der Qualität und der Herstellungsverfahren von herkömmlichem Glas geführt. Die heutige Glasforschung hat daher einerseits eine Verbesserung der Erzeugnisse durch deren nachträgliche Bearbeitung und physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung zum Ziel, ferner bezweckt sie die Entwicklung von Gläsern unkonventioneller Zusammensetzung für bestimmte Anwendungsbereiche.

Einige dieser Behandlungsverfahren werden erwähnt und die besonderen Anforderungen erörtert, die für die Nachfrage nach neuen Glassorten bestimmend sind. Die wichtigsten Glasarten, denen heute vordergründig die Aufmerksamkeit der Forschung gilt, werden kurz beschrieben.

(1) Original recibido el 10 de julio de 1985.

1. INTRODUCCION

Si se contempla el desarrollo del vidrio a lo largo de su historia, llama la atención ver que su evolución ha estado jalonada más por las innovaciones tecnológicas introducidas en su proceso de conformación que por los cambios producidos en su composición. En sus cinco mil años de historia la fabricación del vidrio ha experimentado avances tecnológicos verdaderamente espectaculares, desde la técnica de moldeo sobre núcleo de arena desarrollada por los egipcios, pasando por la caña para soplar, incorporada como innovación revolucionaria poco antes del comienzo de nuestra Era, hasta los modernos sistemas automáticos de conformación en régimen continuo, cada vez más rápidos y más precisos.

Durante todo este largo transcurso histórico no se produjo, sin embargo, cambio sustancial alguno en la composición del vidrio comúnmente fabricado. Salvo las excepciones aisladas de los vidrios al plomo y de los vidrios de Bohemia, el resto de la producción vidriera fue de naturaleza esencialmente calcosódica.

Comparando la composición media de vidrios de distintas épocas y procedencias, puede observarse que entre ellos existen escasas diferencias cuantitativas (tabla I). Únicamente se aprecia una cierta tendencia de aumento en el porcentaje de la sílice, a costa de una reducción de los álcalis, a medida que el mejoramiento de los hornos iba permitiendo alcanzar temperaturas cada vez más elevadas.

Sin embargo, ni siquiera todavía hoy se ha podido llegar, por limitaciones de temperatura, a alcanzar la composición natural de la obsidiana empleada por el hombre prehistórico.

Este enorme desfase relativo entre el notable perfeccionamiento de los procesos de fabricación frente al lento avance en el conocimiento intrínseco del vidrio es un fenómeno común a todos los materiales con remotos antecedentes históricos artesanales. El vidrio, lo mismo que la cerámica, ha estado condenado durante siglos a arrastrar una pesada carga de empirismo y de tradición, a menudo recelosamente velados por el secretismo de sus fórmulas, que le impidieron incorporarse en su momento a las corrientes científicas modernas, y de la que no pudo desembarazarse hasta finales del siglo pasado. Fue a partir de entonces cuando comenzó a tenerse un conocimiento científico del vidrio, debido al gran impulso que recibió la investigación de este material por efecto del enorme desarrollo alcanzado por la Óptica.

Los estudios sistemáticos realizados por Schott en Alemania, por aquel entonces, sobre la variación de las propiedades de los vidrios en función de su composición química constituyeron la iniciación de la moderna investigación científica del vidrio. De una parte, el creciente interés por el conocimiento del vidrio y por sus nuevas posibilidades de aplicación, y de otra, el gran desarrollo industrial experimentado por la fabricación de los productos tradicionales vidrieros, atrajeron la atención hacia este material, de modo que en el primer cuarto de nuestro siglo comenzó a institucionalizarse en los países más avanzados la investigación científica sobre el vidrio, cuyo estudio ha alcanzado en nuestros días el rango de disciplina académica dentro de la moderna Ciencia de los Materiales que hoy se imparte en las Universidades de varios países.

El desarrollo de los nuevos materiales de vidrio fue la consecuencia inmediata de la profundización en la naturaleza del estado vítreo, en la microestructura del vidrio y en el estudio de sus propiedades.

La investigación vidriera, que hoy podría denominarse clásica, se desarrolló intensamente entre 1930 y 1970, atendiendo a diversos aspectos del vidrio, cuyas sucesivas tendencias y principales orientaciones se resumen esquemáticamente en la tabla II. Los conocimientos obtenidos durante esos años permitieron articular un verdadero cuerpo de doctrina y establecer las bases fundamentales de la actual ciencia del vidrio.

Dejando a un lado el extraordinario avance conseguido en los materiales de vidrio durante los últimos cincuenta años y partiendo del estado actual de conocimientos, a continuación se presentan panorámicamente las líneas principales por las que discurre la moderna investigación vidriera y se comentan los términos en que ésta está planteada.

Por una parte, se halla dirigida a mejorar los productos tradicionales de vidrio; por otra, a desarrollar nuevos tipos de vidrios de composiciones diferentes y propiedades especiales; en tercer lugar, a aclarar determinados aspectos básicos del vidrio para abrirle nuevas posibilidades de aplicación, y, finalmente, a desarrollar nuevos procesos de preparación de vidrios.

2. MEJORAMIENTO DE PRODUCTOS CONVENCIONALES

Los productos que podrían denominarse convencionales se acostumbra a dividir en varias familias, de

TABLA I
COMPOSICIONES DE VIDRIOS REPRESENTANTES
DE DISTINTAS EPOCAS

COMPONENTES (Peso %)	OBSIDIANA	EGIPCIO (Siglo XV a. C.)	ROMANO (Siglos I-IV a. C.)	ACTUAL (Convencional)
SiO ₂	70 — 78	62 — 68	64 — 70	70 — 74
Al ₂ O ₃	9 — 17	1,5 — 3,5	1 — 3,5	0,5 — 2
Fe ₂ O ₃	1 — 2	0,5 — 1,5	0,5 — 2	0,05 — 1
MgO	0 — 0,3	2 — 5	0 — 1,5	0 — 2,5
CaO	0,3 — 1	4 — 10	6 — 12	6 — 12
Na ₂ O	2,5 — 4,5	16 — 18	15 — 18	10 — 16
K ₂ O	4 — 5,5	1 — 2	0 — 1	0 — 1
Mn ₂ O ₃	—	0,4 — 0,8	0,5 — 1,5	—
SnO ₂	—	0 — 2	—	—
CuO	—	0 — 1,5	—	—
H ₂ O	0,2 — 0,3	—	—	—

TABLA II
PRINCIPALES ORIENTACIONES DE LA INVESTIGACION VIDRIERA EN LOS ULTIMOS AÑOS

AÑOS	CONSTITUCION	PROPIEDADES	FISICOQ. DE PROCESOS	NUEVOS MATERIALES
1900		Ópticas		Borosilicato (tipo Pyrex®)
1920	Teoría de los cristallitos Estado vítreo Teoría del retículo al azar	Dilatación	Diagramas de equilibrio Reacciones en estado sólido	
1930		Viscosidad	Temple térmico	
1940	Teoría de la intensidad de campo Teorías del enlace mixto y de la electronegatividad	Color Eléctricas Dilatación, tensión superficial, densidad	Termodinámica y cinética de formación de vidrio Reacción de los componentes	Borosilicato (tipo Vycor®) Vidrocristalinos, fotosensibles
1950		Teoría de la polarización iónica	Coefficientes de aditividad	
1960	Teoría polímero-cristalítica Separación de fases	Mecánicas Fricción interna	Afinado Proceso de flotado Procesos redox	Fotocrómicos
1970	Estructura de vidrios de borato	Solubilidad de gases	Tratamientos de cambio iónico	Vidrios de fosfovanadato
	Superficie del vidrio		Aplicación de recubrimientos superficiales	Vidrios de calcogenuros
	Teoría cinética	Difusión Mecánica de fractura		Sol-gel, vidrios de fluoruros, Vidrios oxinitruros Electrocrómicos

acuerdo con los procesos de fabricación que delimitan los diferentes sectores de producción, y según sus aplicaciones (tabla III).

Desde el punto de vista de su composición, dado que la calidad de los vidrios comunes de silicato es difícilmente mejorable, que su conocimiento está prácticamente dominado y sus posibilidades casi agotadas, las vías de investigación que se están siguiendo actualmente, en lo que se refiere a los vidrios convencionales, son, aparte de las que van dirigidas a un progresivo perfeccionamiento de los procesos, las que se hallan encaminadas a mejorar el producto mediante su transformación posterior por tratamientos físico-químicos de su superficie (1). En la tabla IV se resumen algunos de los aspectos de los vidrios convencionales que continúan siendo objeto de investigación.

En lo que se refiere al vidrio plano no basta con que éste sea un elemento de cerramiento diáfano que deje pasar la luz y defienda de la intemperie, sino que también ha de proteger de los ruidos, del calor, de los robos, de las agresiones, del impacto de los proyectiles, de la acción del fuego. Es decir, demasiadas exigencias para un mismo material.

Empezando por este último requerimiento, el de la prevención contra incendios, es importante que el vidrio de puertas y ventanas se mantenga indemne frente al fuego el mayor tiempo posible. Con este fin se han desarrollado recientemente vidrios de bajo coeficiente de dilatación y alto contenido de Al_2O_3 , que pueden soportar altas temperaturas durante largo tiempo sin llegar a fundir ni a romper.

Otro tipo de vidrios cortafuegos que se está estudiando consiste en paneles de vidrio plano constituidos por dos o más hojas. Entre ellas se halla situada una lámina transparente, a cargo de la cual corre la acción protectora calorífuga. En caso de incendio, si se rompe la hoja de vidrio situada en la cara de fuego, la lámina intercalar protectora comienza a expandir, formando una gruesa capa de espuma aislante. La hoja de vidrio situada en el lado contrario al del fuego queda así térmicamente protegida sin sufrir una elevación peligrosa de temperatura.

La baja resistencia mecánica que presenta el vidrio en comparación con otros materiales y el desarrollo de distintos procedimientos para mejorarla ha constituido un tema de interés permanente en los últimos años. Los procedimientos de tratamiento superficial han sido los más prometedores.

Por el procedimiento de interdifusión iónica se ha conseguido aumentar la resistencia de los vidrios comunes desde unos 70 MPa hasta valores próximos a los 1000 MPa. Desde el punto de vista de su aplicación industrial los procesos de cambio iónico presentan el gran inconveniente de requerir largos tiempos de tratamiento para obtener espesores de capa útiles. Así, una profundidad de 50 μm , que es la mínima que se considera eficaz para contrarrestar las microgrietas superficiales, tarda en alcanzarse más de 80 horas a 375°C. La cinética del proceso de difusión se ha conseguido acelerar notablemente aportando el ion de cambio en fase de vapor o aplicando un campo eléctrico.

Así como en vidrio plano este procedimiento de

TABLA III
CLASIFICACION GENERAL DE PRODUCTOS DE VIDRIO

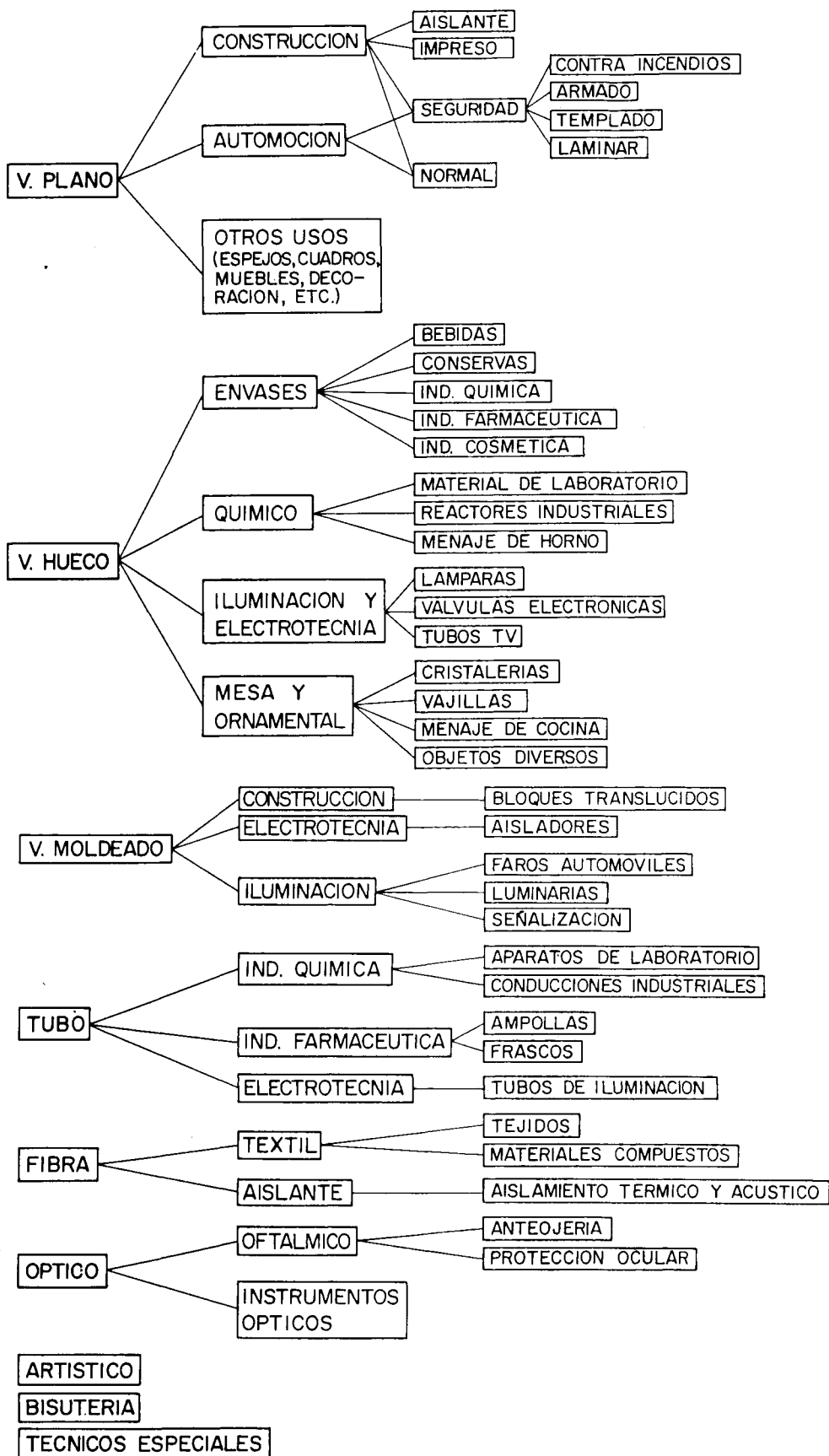


TABLA IV
INVESTIGACIONES SOBRE VIDRIOS CONVENCIONALES

OPTIMIZACION DEL PROCESO DE FABRICACION
Ahorro energético
Fusión eléctrica
Compactación o prefusión de la mezcla
Automatización y computerización de operaciones
VIDRIO PLANO
Vidrios de seguridad
Vidrios templados
Vidrios laminares multicapas
Vidrios contra incendios
Tratamientos superficiales
Vidrios absorbentes
Vidrios reflectantes
Vidrios no emisivos
Vidrios transparentes al UV
VIDRIO HUECO
Aligeramiento de peso
Tratamientos superficiales
Extremo caliente
Extremo frío
Cambio iónico
Recubrimientos plásticos

reforzamiento sólo se emplea con carácter excepcional, en el sector de vidrio hueco, ya que vienen reforzando los envases por temple químico (2). En este sector también existe un gran interés por la protección de los envases mediante recubrimientos plásticos y son numerosas las investigaciones que se están llevando a cabo aplicando tratamientos de organofilización superficial para facilitar el anclaje químico de los polímeros orgánicos protectores.

La aplicación de capas delgadas ofrece además interés para otras tres finalidades: protección química, modificación de propiedades ópticas y desarrollo de propiedades de semiconducción. De todas ellas, la mayor utilidad que han encontrado los recubrimientos superficiales ha sido en el desarrollo de capas delgadas con propiedades de reflexión o de absorción óptica selectivas.

En la fabricación de vidrio plano para construcción tienen una importante aplicación, sobre todo, en acristalamientos antisolares no emisivos. Este tipo de vidrios lleva un recubrimiento de SnO_2 por ambas caras que aumenta el rendimiento de reflexión de la radiación solar y actúa como una barrera térmica.

Pero es, sin duda, en el campo del vidrio óptico donde los tratamientos superficiales han encontrado las más variadas aplicaciones para el desarrollo de recubrimientos antirreflectantes, capas reflectantes, filtros monocromáticos, espejos calientes, espejos fríos, etcétera.

Un nuevo tipo de vidrio plano, muy recientemente desarrollado (3), es el de alta transmisión en el UV, que dentro del intervalo espectral comprendido entre 280 y 380 nm, presenta una transmisión aproximadamente 75 por 100 más alta que la de un vidrio convencional de ventana (fig. 1). La zona del espectro UV comprendida entre 280 y 320 nm, denominada de radiación terapéutica, presenta un interés especial en aplicaciones clínicas y biológicas. Un vidrio de este tipo, con un espesor de 4 mm posee dentro de este intervalo una transmitancia del

28 por 100, mientras que en un vidrio normal de ventana su transmisión es nula. Así, el interés por los vidrios transparentes al UV que se intentaron fabricar con poco éxito hace cincuenta años para el acristalamiento de hospitales, sanatorios y centros de convalecencia, ha vuelto a ponerse de actualidad.

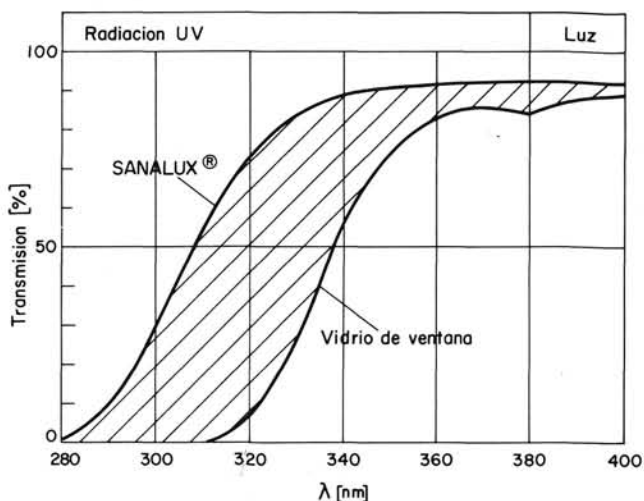


Fig. 1.—Curvas de transmisión espectral de un vidrio parcialmente transparente a la radiación UV y de un vidrio de ventana. Según Bühring y Janacek (3).

3. VIDRIOS NO CONVENCIONALES

En lo que se refiere a vidrios no convencionales, se han desarrollado en los últimos años vidrios de composiciones especiales para muy diversas aplicaciones. En la mayoría de los casos no se ha creado primero el material y después se le ha buscado una utilidad, sino que, de la misma manera que la función crea el órgano, ha sido la necesidad de la propia aplicación la que ha generado el material para satisfacerla.

En la tabla V se reúnen algunos de estos vidrios con propiedades especiales.

Como siempre a lo largo de su historia, su principal protagonismo lo sigue desempeñando el vidrio en el

TABLA V
NUEVOS VIDRIOS PARA APLICACIONES ESPECIALES

Elevada transmitancia en el IR
Vidrios ópticos especiales
Fotocrómicos
Electrocrómicos
Luminiscentes
Laser
Semiconductores
Electrolitos sólidos
Absorbentes de radiaciones
Sensores de oxígeno
Alta resistencia química
Fibras resistentes a alcalis
Fibras ópticas (VIS, IR)
Microesferas
Almacenamiento de residuos nucleares
Microporosos
Biovidrios
Materiales vitrocrystalinos

mundo de la óptica para un sinnúmero de aplicaciones. Las investigaciones han estado dirigidas, por una parte, a la fabricación de vidrios con mayor amplitud de transmisión espectral, de menores pérdidas luminosas por dispersión y de mayor variedad de índices de refracción.

Por ejemplo, en el dominio del infrarrojo, como consecuencia del avance de la óptica infrarroja para sistemas de observación y detección nocturnas, así como para el mando y control de ingenios teledirigidos, ha sido necesaria la preparación de vidrios de mayor transparencia a longitudes de onda más largas, habiéndose llegado a conseguir vidrios transparentes hasta un longitud de onda de 20 μm , basados en calcogenuros. Las impurezas de H_2O , SH_2 , carbono y óxidos juegan un papel crítico en la transmisión, pues absorben determinadas radiaciones en ese intervalo espectral (4).

Desde el punto de vista de su refracción y de su dispersión ópticas los vidrios se definen por su posición en el diagrama índice de refracción-número de Abbe. Hasta 1881 la gama de vidrios conocidos se limitaba a una estrecha zona para la construcción de sistemas acromáticos. Cuando se trataba de construir lentes de gran apertura era preciso hacer diseños ópticos de muy elevada convexidad con las consiguientes imperfecciones de imagen. El empleo, primero de óxidos de boro, fósforo, bario, estroncio y cinc, y posteriormente, de lantano, torio y tántalo, especialmente en vidrios de borato, ha permitido ensanchar notablemente la variedad de vidrios disponibles (5) (fig. 2).

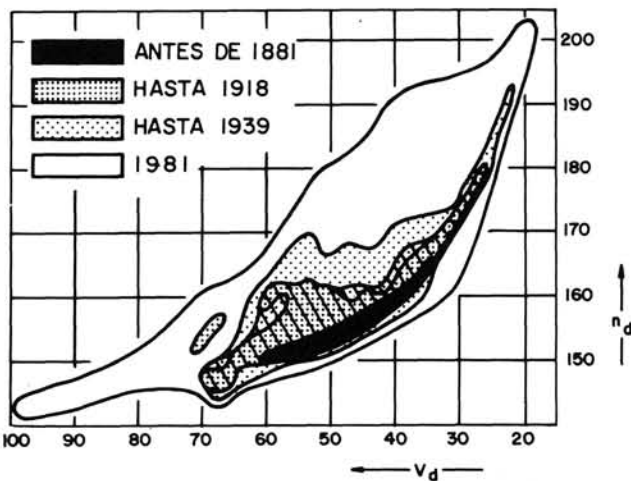


Fig. 2.—Diagrama índice de refracción-número de Abbe, que muestra el aumento de la disponibilidad de vidrios ópticos en los últimos cien años. Según Gliemeroth (5).

3.1. Vidrios fotocromáticos

Los vidrios fotocromáticos desarrollados hace casi 20 años, que en este tiempo han encontrado gran aplicación en anteojería, siguen presentando la importante limitación de su lentitud de respuesta, pero es de esperar que en un futuro no lejano puedan ser utilizados para acristalamientos de edificios y de automóviles como atenuadores luminosos. Los componentes fotosensibles primeramente utilizados (iones de tierras raras) fueron posteriormente sustituidos por halogenuros de plata y más tarde, por halogenuros de cobre y cadmio (6).

3.2. Vidrios electrocromáticos

Una variante de los vidrios fotocromáticos son los espejos electrocromáticos (8), de reflectancia variable y regulable, que se vienen utilizando, entre otras aplicaciones, como retrovisores antideslumbrantes. Estos espejos consisten (fig. 3) en un sistema multilaminar formado por una lámina de vidrio, otra de ITO, otra de óxido de wolframio transparente, otra reflectante, una fuente de iones H^+ o de iones alcalinos, un electrodo y otra de vidrio que hace de cierre del sistema. Mediante la aplicación de una corriente eléctrica suministrada por una pila de 3V se descargan los iones H^+ o alcalinos en la lámina de WO_3H_x , que disminuye la transmisión luminosa del conjunto. Al desconectar la corriente, se mantiene en este estado indefinidamente. Volviendo a aplicar una corriente, pero con polaridad cambiada, el fenómeno se invierte y transcurre de forma reversible, volviéndose a formar WO_3 transparente.

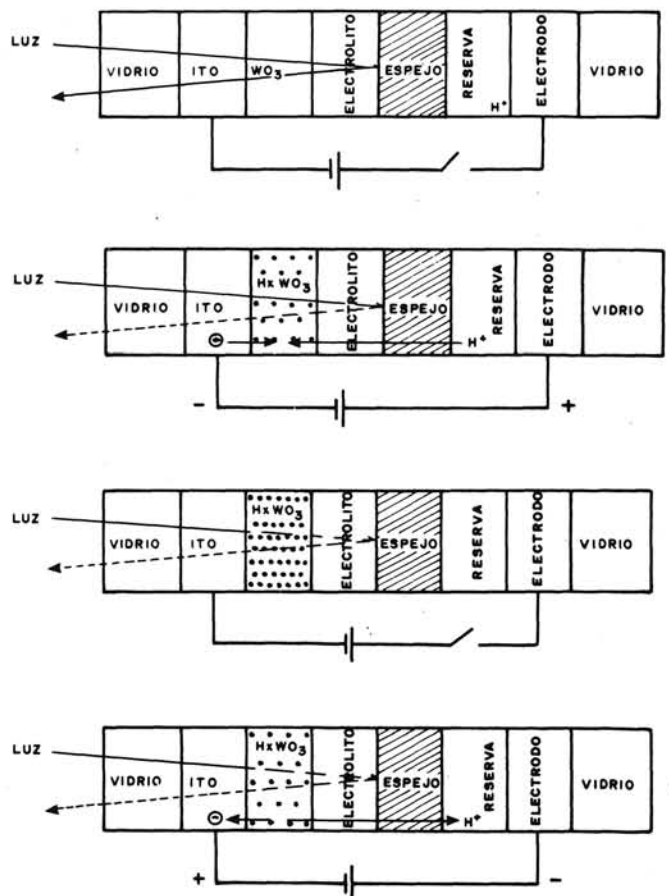


Fig. 3.—Esquema del funcionamiento de un espejo electrocromático. Según Baucke (8).

3.3. Vidrios luminiscentes y para láser

Los vidrios luminiscentes han servido de base para el desarrollo de vidrios con amplificación luminosa o vidrios láser. Desde el primer vidrio láser dopado con Nd_2O_3 , preparado por Snitzer en 1961 (9), se ha ensayado y se sigue estudiando la incorporación de otros elementos con emisión radiante en distintas zonas del espectro, sobre todo a bajas frecuencias. Este interés viene acrecen-

tado por la utilización de fuentes luminosas de lasers en el campo de las telecomunicaciones empleando fibras ópticas como guías de ondas.

Así, se han estudiado, por ejemplo, vidrios con óxido de Yb y de Ho, que emiten a 1,95 μm . El empleo conjunto de dos iones activadores puede mejorar el rendimiento por una interacción que produzca un reforzamiento de la emisión o una modificación de los estados de excitación. En este sentido se ha ensayado con éxito la incorporación simultánea de $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ y de $\text{Nd}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$.

3.4. Vidrios semiconductores

Los vidrios semiconductores que constituyeron una auténtica novedad hace unos 20 años gracias a los trabajos precursores de Ovshinsky (10) y Pearson (11), publicados a principio de los años 60, han ido perdiendo actualidad, si bien su estudio, iniciado entonces en los vidrios de fosfovanadato y de algunos calcogenuros, se ha extendido a otros sistemas, que también han manifestado un comportamiento no óhmico y efectos de conmutación y memoria.

El interés más reciente de los vidrios de calcogenuros radica en su posibilidad de aplicación como materiales para almacenamiento y procesado de datos en los modernos sistemas optoelectrónicos. El fundamento de su mecanismo consiste en inducir localmente una nucleación en una capa delgada del material vítreo, sometién-dole primero a una irradiación luminosa y posteriormente a un tratamiento térmico para desarrollar una imagen formada por un crecimiento cristalino sobre los núcleos incipientes. La imagen latente puede inducirse no sólo por acción de la luz, sino también por aplicación de tensiones mecánicas o de campos eléctricos. Las cristalizaciones locales, generadas por uno u otro procedimiento, presentan distinto índice de refracción, reflectividad, conductividad eléctrica y constante dieléctricas que la fase vítrea, lo cual permite hacer visibles las imágenes mediante un procedimiento electrónico.

El llamado dopado fotográfico puede emplearse también para producir imágenes ópticas (12). Una película delgada de plata de 50 nm depositada sobre una capa más gruesa de As_2S_3 (100-1.000 nm) en estado vítreo actúa como elemento sensible. Al someter la capa plateada a una iluminación diferencial, la plata se difunde en el calcogenuro produciendo un contraste óptico entre las regiones expuestas y las no expuestas.

3.5. Vidrios electrolitos solidos

Muy recientemente, pues apenas datan de un año, ha dado a conocer Uhlmann (13) sus nuevos trabajos sobre vidrios electrolitos sólidos para baterías. Desde el advenimiento de los electrolitos sólidos de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los años 1960 se han preparado más de un centenar de electrolitos, de elevada conductividad iónica. En el caso de los electrolitos vítreos se han alcanzado conductividades superiores en más de diez órdenes de magnitud a la de un vidrio sodicocálcico común. Uno de los vidrios de este tipo descritos, constituido por $\text{Li}_2\text{O-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ presenta una conductividad de 0,1 Siemens ($0,1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a temperatura ambiente. Esta conductividad se reduce en un orden de magnitud, a 10^{-2} en un vidrio

constituido por 75 mol% de AgI y 25 mol% de Ag_2MO_4 . A título comparativo la conductividad de un cristal de NaCl es de $6,1 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la de un vidrio sodicocálcico convencional es de $10^{-13} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Los componentes típicos de estos vidrios son los iones Li^+ , Ag^+ , Cl^- , I^- en matrices de borato, fosfato, molibdato y otras. El halogenuro no reemplaza al oxígeno en la red, por lo que facilita el transporte de los iones Li^+ como una especie independiente.

3.6. Vidrios absorbentes de radiaciones

Con frecuencia el vidrio tiene también que actuar como material absorbente de diferentes clases de radiaciones nocivas, pero sin perder la condición de su transparencia. La protección frente a la radiación X y a la radiación gamma se consigue con vidrios de alto contenido de PbO (hasta un 70 por 100) y de CeO_2 . En los reactores nucleares se emplean vidrios de alta proporción de B_2O_3 y de CdO como absorbentes de neutrones térmicos o lentos.

3.7. Fibras ópticas

Sin duda, la mayor atención en el campo del vidrio la acaparan las fibras ópticas o guías de ondas (14). Aparte del valioso servicio que están prestando en la exploración clínica para la fabricación de toda clase de endoscopios, han revolucionado especialmente los sistemas de comunicación y de transmisión de información. Debido a su alta frecuencia, un haz luminoso puede llevar mucha más información que la que se transmite a través de un conductor metálico. Para las transmisiones se emplean cables formados por varios centenares de fibras, cada una de las cuales puede servir de soporte a varios millares de conversaciones telefónicas sin interferencias eléctricas ni cruces.

Para que este medio de comunicación sea rentable, se requiere que el número de repetidores a lo largo de la línea sea lo más pequeño posible. Para ello se considera que la atenuación debe ser menor de 20 dB/km. Como fuentes luminosas se ha venido empleando principalmente hasta ahora la emitida por lasers de neodimio, con una longitud de onda de 1.060 nm, y la de lasers de arseniuro de galio y aluminio con una longitud onda de 820 nm.

Las principales causas que aumentan la amortiguación de la radiación transmitida son: las absorciones ópticas debidas a iones OH^- (a 2,8; 3,6; 4,2 μm). De los armónicos de estas vibraciones resulta particularmente perturbador el situado a 1,4 μm ; la absorción óptica producida por algunos iones de transición (Ti^{4+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}); la propia absorción óptica del vidrio; la dispersión producida por heterogeneidades del vidrio (impurezas, partículas extrañas, separación de fases), y la dispersión luminosa que se produce en la interfase entre el núcleo de la fibra y su recubrimiento exterior.

Por eso se requieren fibras con un núcleo de gran pureza y que tengan una perfecta unión con su vaina exterior.

Por lo anteriormente expuesto, el límite de impurezas resulta crítico. La concentración de iones de transición debe mantenerse por debajo de 100 ppb y la de grupos

OH⁻ debe ser aún menor. Para disminuir la dispersión luminosa que, como es sabido, según la fórmula de Rayleigh es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda, se emplean preferentemente fuentes luminosas infrarrojas de la mayor longitud de onda posible. El requerimiento de vidrios transparentes en este dominio espectral ha conducido al desarrollo de vidrios de fluoruros pesados, constituidos por fluoruro de circonio, hafnio y thorio en proporción del 50 al 70 por 100, empleando BeF₂ como formador de red. Estos vidrios son transparentes hasta unos 10 μm. Trabajando con fuentes de radiación infrarroja de 4 μm de longitud de onda en estos vidrios, se pueden disminuir las pérdidas por transmisión a 10⁻³ dB/km.

En cuanto a los procedimientos de fabricación de fibras ópticas, también están siendo objeto de interés preferente en la actualidad. Los métodos de estirado conjunto de dos tubos concéntricos de vidrio, o de fibrado simultáneo a partir de dos vidrios fundidos contenidos en dos crisoles concéntricos, han dado paso a los sistemas de descomposición pirolítica y subsiguiente deposición en fase de vapor sobre el sustrato. Así, por ejemplo, se vienen empleando silano, borano, cloruros de germanio, boro y silicio, compuestos organometálicos, etc. La preparación en fase de vapor garantiza una muy elevada pureza y permite, asimismo, reducir la atenuación a unos 2 dB/km.

También se están realizando grandes esfuerzos para obtener este tipo de fibras por el procedimiento sol-gel.

3.8. Vidrios para encapsulamiento de residuos nucleares

Otra de las aplicaciones que reclama con insistencia el concurso del vidrio es el almacenamiento de residuos nucleares (15). El estudio de vidrios para esta finalidad está atrayendo hoy la atención de muchos laboratorios de investigación de varios países y constituye uno de los temas de mayor actualidad. En relación con este problema se están estudiando composiciones de vidrios que sean absorbentes de las radiaciones nucleares, así como los efectos que en relación con su estabilidad pueden tener los procesos de lixiviación, su estabilidad mecánica y las propias radiaciones.

3.9. Vidrios microporosos

Desde que en los años 30 se comenzaron a estudiar los vidrios de borosilicato y se descubrió que presentaban un acusado fenómeno de inmiscibilidad por separación de fases, han ido encontrando cada vez nuevas aplicaciones. Primero, fueron los vidrios «Pyrex» de alta resistencia química, después los del tipo «Vycor», de alto contenido de SiO₂, sometidos a un proceso de lixiviación y posterior sinterización (16).

La separación controlada de fases y su lixiviación han conducido, más recientemente, a la obtención de vidrios microporosos para muy diversas aplicaciones de plena actualidad. (De ahí el nombre de Porosilicato que haciendo un juego de palabras se les da). La más importante de todas estas aplicaciones es la producción de membranas inertes, con tamaño de poros controlado entre unos pocos y algunos centenares de nanómetros.

Estos materiales microporosos se están empleando como membranas osmóticas reversibles con mucho mejor resultado que las orgánicas de acetato de celulosa o de «nylon».

Entre otras aplicaciones se han empleado para desalinización de agua marina y como sustratos de adsorción para inmovilización de enzimas (70m²/g).

En otra línea se han realizado ensayos para la utilización de estos vidrios como soportes de metales y aleaciones superconductores para la creación de campos magnéticos muy elevados. Se han utilizado vidrios con tamaño de poros de 3 nm para su impregnación con indio, o con aleaciones de bismuto-antimonio-plomo y bismuto-plomo. Las partículas metálicas son muy pequeñas, de forma granular y entre ellas se produce una conducción por efecto túnel. Con aleaciones de plomo-bismuto se han llegado a obtener campos magnéticos de 100-120 kOe.

Una variante de los vidrios microporosos la constituyen los vidrios celulares obtenidos por sinterización o por desprendimiento gaseoso controlado en la masa fundida. Tienen una gran capacidad de adsorción de líquidos, un elevado poder aislante, son enormemente ligeros (d = 1,20-1,50 g/cm³) y se pueden emplear como filtros con tamaño de poros rigurosamente controlado.

3.10. Biovidrios

La utilización del vidrio para implantaciones óseas y prótesis, es decir, los llamados biovidrios, ha servido de base a otra línea de investigación de primerísimo interés (17). En este campo se han desarrollado diversos tipos de vidrios de fosfatos y fluofosfato, de composiciones semejantes a la del tejido óseo, compatibles con los tejidos que hayan de asentarse sobre ellos.

3.11. Materiales vitrocrystalinos

Una de las más importantes innovaciones de la ciencia y tecnología de los materiales durante los años 1960 fue el desarrollo de los productos vitrocrystalinos obtenidos por desvitrificación controlada (18).

Hoy día ha cedido considerablemente la investigación en este campo que alcanzó su auge hace veinte años. El interés actual por este tipo de materiales se mantiene, por una parte, en los de la familia de las micas de fluoflogopita (19), que presentan la aptitud de poderse trabajar por procedimientos mecánicos ordinarios (corte, perforado, fresado, torneado), y por otra, en los materiales vitrocrystalinos transparentes, de coeficiente de dilatación nulo, que tienen una importancia extraordinaria en la construcción de lentes gigantes exentas de variaciones dimensionales por dilatación.

4. OTROS VIDRIOS DE COMPOSICIONES ESPECIALES

Además de todos los vidrios no convencionales destinados a aplicaciones específicas, se han desarrollado y se están desarrollando nuevos tipos de vidrios de composiciones especiales (tabla VI), algunos de los cuales ya han sido mencionados en el apartado anterior.

TABLA VI
VIDRIOS DE COMPOSICIONES ESPECIALES

Silicoboratos
Fosfovanadatos
Calcogenuros
Halogenuros
Fluofosfatos
Fluocirconatos
Fluoberilatos
Oxinitruros
Sialon
Silicocirconatos
Metales y aleaciones vitreas
Alto contenido de agua

4.1. Vidrios de silocirconatos

La elevada resistencia química de los vidrios de silicato, notablemente incrementada por la adición de B_2O_3 en los vidrios neutros de borosilicato y por la adición de Al_2O_3 , falla frente a los álcalis. Para este fin se están preparando actualmente vidrios con una alta proporción de ZrO_2 que eleva considerablemente la resistencia alcalina del vidrio.

Sobre estas bases de composición se están estudiando fibras de vidrio para reforzar productos de cemento.

4.2. Vidrios de oxinitruros y vidrios sialon

Junto con los fluocirconatos, la novedad más reciente en el mundo del vidrio la constituyen los vidrios de oxinitruros (20). En estos vidrios el nitrógeno reemplaza parcialmente al oxígeno en su coordinación tetraédrica alrededor del silicio. Al poderse así unir el silicio a tres nitrógenos, en vez de sólo a dos oxígenos, la cohesión de la red aumenta y, con ella, la temperatura de reblandecimiento, la dureza, la resistencia mecánica, el módulo de elasticidad y la resistencia química. En las composiciones de muchos de estos vidrios se hacen intervenir también Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CaO , Li_2O que mejoran la estabilidad de estos vidrios. Como materiales de partida formadores de la red vítrea se emplean Si_3N_4 y SiO_2 que requieren ser fundidos en condiciones reductoras. Hasta la fecha se han llegado a preparar vidrios con un contenido de nitrógeno de un 20% en peso.

4.3. Vidrios metálicos

A mediados de los años 70 nacieron en el campo de la metalurgia los metales en estado vítreo, que inmediatamente acapararon la atención de los investigadores vidrieros incorporándolos a su área de estudio con el nombre menos adecuado de vidrios metálicos (21). Estos materiales pueden considerarse como aleaciones eutécticas constituidas por dos o más componentes, uno de los cuales suele ser un metal de transición. Su preparación se realiza en condiciones de enfriamiento muy rápido para evitar la cristalización. El principal interés de este nuevo tipo de vidrios reside en sus ventajosas propiedades eléctricas y magnéticas.

4.4. Vidrios de alto contenido de agua

Otra reciente novedad la constituyen los vidrios preparados en autoclave con contenidos de agua de hasta el

40 por 100. Se trata de vidrios de hidrosilicato en los que el agua se encuentra tanto en forma de grupos hidroxilos estructurales, como en forma libre (22). Las propiedades físicas y químicas de estos vidrios están enormemente degradadas, lo que haría inviable su utilización directa. Su verdadero interés reside en la gran facilidad con que pueden desalcalinizarse. El material poroso resultante, después de sinterizado a unos $1200^\circ C$, conduce a un vidrio compacto y transparente, muy enriquecido en sílice.

5. OTROS ASPECTOS DE INTERES ACTUAL EN LA INVESTIGACION SOBRE VIDRIOS

Con miras al mejor conocimiento de todos estos nuevos materiales de vidrio y a aumentar sus posibilidades de aplicación, a continuación se enumeran algunos de los temas que actualmente están siendo objeto de estudio en distintos centros de investigación dedicados al vidrio (tabla VII).

TABLA VII
ALGUNOS ASPECTOS DE INTERES ACTUAL EN LA INVESTIGACION DE VIDRIOS

Estructura
Separación de fases
Estado superficial
Unión fisicoquímica con otros materiales
Desalcalinización superficial por gases ácidos
Corrosión y lixiviación
Resistencia frente a distintos tipos de radiaciones
Excitación por diversas radiaciones
Comportamiento a la fractura
Procesos redox
Procesos físicos en estado de ingravidez

Puede decirse que el interés permanente sobre la estructura del vidrio ha aflorado a la superficie, ya que en ella se encuentra en gran parte el futuro del vidrio (mayor aumento de la resistencia mecánica, bloqueo de microfisuras, recubrimientos delgados, fenómenos de adherencia, etcétera).

En cuanto a los procedimientos de preparación del vidrio, aparte del proceso de fusión convencional, hay que mencionar técnicas totalmente diferentes que han obligado a modificar el concepto tradicional de vidrio.

El procedimiento en fase de vapor se ha desarrollado especialmente para la obtención de recubrimientos delgados, para fibras ópticas y para otros tratamientos superficiales.

El procedimiento de sol-gel ha supuesto una innovación extraordinaria para la preparación de toda clase de vidrios inorgánicos a temperatura ambiente y posterior tratamiento térmico. El estudio de esta nueva vía ha determinado en estos últimos años una acelerada carrera competitiva entre todos los laboratorios de investigación vidriera (23).

En cuanto al método hidrotermal o de tratamiento en autoclave es el que se sigue para la preparación de vidrios de alto contenido de agua.

En los últimos años se ha multiplicado el interés por el vidrio al mismo tiempo que se está produciendo una diversificación de su estudio, en cuanto a material no

cristalino, dirigido hacia áreas cada vez más específicas y más alejadas del tradicional concepto de vidrio.

Es indudable que estamos asistiendo a un profundo cambio en el vidrio considerado éste desde el punto de vista genérico.

El científico especializado en vidrio ha empezado a perder su definida fisonomía vidriera para transformarse en un especialista en ciencia de materiales. Los vidrieros están perdiendo el monopolio científico del vidrio. Este es un hecho cierto que hay que constatar, más que con la nostalgia de una dorada etapa investigadora que queda atrás —la de los años 30 al 70, plena de realizaciones que consolidaron la ciencia del vidrio— con la ilusión y la esperanza de las nuevas posibilidades que le están reservadas a este material, que ha empezado a trocar su nombre evocador y sugerente por el cada vez más generalizado, frío e impersonal de simplemente amorfo.

BIBLIOGRAFIA

1. FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M.^a; DURÁN CARRERA, A.: Tratamientos de la superficie del vidrio. *Bol.Soc. Esp.Cerám.Vid.* 24 (1985) 5, 299-314.
2. ONO, H.: Cambio iónico y recubrimientos plásticos. *Bol.Soc. Esp.Cerám.Vid.* 24 (1985) 5, 337-342.
3. BUHRING, M.; JANECEK, A.: UVB transmission of «Sanalux» glass. *Schott Inform.* (1985) 2, 12-15.
4. SAVAGE, J.A.; NIELSEN, S.: Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 μ . A state of the art review. *Infrared Phys.* 5 (1965) 195-204.
5. GLIEMEROTH, G.: Light through optical glass. *Schott Inform.* (1981) 4, 2-23.
6. ARAUJO, R. J.: Photochromic glasses. *Publicado en Tomozawa, M.; Doremus, R. H. Treatise on Materials Science and Technology.* Vol. 12. Glass I. Edit. Academic Press, New York, 1977.
7. SAKKA, S.; MACKENZIE, J. D.: Phototropic glasses activated by TiCl. *J.Amer.Ceram.Soc.* 35 (1972) 11, 553-557.
8. BAUCKE, F.G.K.: Beat the dazzlers. *Schott Inform.* (1983) 1, 11-17.
9. SNITZER, E.: Lasers and glass technology. *Amer.Ceram.Soc.Bull.* 33 (1973) 6, 516-525.
10. OVSHINSKY, S.R.: Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Phys. Rev. Letters.* 21 (1986) 20, 1450-1453.
11. PEARSON, A.D.; NORTHOVER, W.R.; DEWALD, J. F.; PECK, W.F.: Chemical, physical and electrical properties of some unusual inorganic glasses. *Advances in Glass Technology.* Vol. 2 pág. 357-365. Edit. Plenum Press, New York, 1962.
12. DE NEUFVILLE, J.P.: *Proc. 5th Intern. Cong. Amorphous and Liquid Semiconductors* (1973) 1351. Edit. Taylor and Francis Ltd. London.
13. UHLMANN, D.; KREIDL, N.: *Glass Science and Technology, Vol. 1. Glass Forming Systems.* Edit. Taylor and Francis Ltd. London.
14. ALLAN, W.B.: *Fibre optics.* Edit. Oxford University Press, Hampshire 1980.
15. MARI, E. A.: El desarrollo de las tecnologías de vitrificación para la inmovilización de residuos radiactivos. *Bol.Soc. Esp.Cerám.Vid.* 25 (1986) 5, 307-314.
16. HOOD, H.P.; NORDBERG, M.E.: *Pat. U.S.* 2.106.744 (1938).
17. ORGAZ, F.; RINCON, J.M.^a; CAPEL, F.: Biovidrios y materiales biocerámicos. *Bol.Soc. Esp.Cerám.Vid.* (en prensa).
18. McMILLAN, P.W.: *Glass-Ceramics.* Edit. Academic Press, London-New York 1964.
19. CHYUNG, K.; BEALL, G. H.; GROSSMAN, D.G.: Fluorophlogopite mica glass-ceramics. *Xth Internat. Congress on Glass, Kyoto, 1974,* 14, 14-33.
20. LOEHMAN, R. E.: Preparation and properties of oxynitride glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 56 (1983) 123-134.
21. DAVIES, H.A.: The formations of metallic glasses. *Phys. Chem. Glasses* 17 (1976) 5, 159-173.
22. BARTHOLOMEW, F.: High-water containing glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 56 (1983) 331-342.
23. DURÁN, A.: Sol-gel: un nuevo camino hacia el vidrio. *Bol.Soc. Esp.Cerám.Vid.* 25(1986) 6, 396-406.