



Funcionalidades del vidrio y el misterio de su estructura por microscopía electrónica



Toward a United Nations Declaration
The International Year of Glass 2022

Naciones Unidas declaró 2022 como Año Internacional del Vidrio, a propuesta de la International Commission on Glass (ICG), que aglutina a más de 5000 investigadores, empresas y otros actores dedicados profesionalmente al sector. Este material fascinante tiene una gran versatilidad en aplicaciones en nuestra vida diaria y en la tecnología. Un material “misterioso”, integrado en la economía circular y amigable con el medio ambiente, tanto en sus aplicaciones como en su fabricación, como expliqué en la conferencia impartida el 10 de marzo, dentro de las actividades del Grupo de Ingeniería Química del Colegio de Químicos de Madrid, dirigido por Carmen Clemente, del que se ha extraído este texto. Este Año Internacional pretende divulgar la historia, utilidad e importancia económica y social del vidrio, y su futuro, gracias a la investigación para desentrañar los misterios de su estructura.

Texto: Jesús M.ª Rincón, científico colaborador honorífico de la UMH-Elche

El vidrio es un material conocido desde la antigüedad que ha tenido y sigue teniendo amplias aplicaciones en todas las civilizaciones. Se pueden formar vidrios tanto naturales como artificiales a partir de todos los elementos del sistema periódico, cumpliendo las condiciones cinéticas de enfriamiento que se requieren para lograr llegar al “estado vítreo”. Hay vidrios naturales tales como las obsidias y las riolitas, producidos por el enfriamiento de la lava volcánica, otros formados por impacto de meteoritos, como las tectitas, e incluso los astronautas de las misiones Apolo recogieron esferas de vidrio en la superficie lunar. El vidrio se fabricaba hace más de 5.000 años, a partir de arena y fuego y se han descubierto en el centro y norte de Europa murallas y fuertes vitrificados, intencionada o accidentalmente. Muchos museos exhiben ejemplares fenicios, mesopotámicos, romanos, visigodos, medievales... y las vidrieras de las catedrales góticas muestran su expansión por Europa. Pero las innovaciones más notables tuvieron lugar en el siglo XX y lo que llevamos del XXI.

Virtudes y desventajas

El vidrio es un material noble que se utiliza en viviendas, vehículos, edificios, electrónica... objetos tan cercanos que no nos percatamos de lo que aportan en limpieza y belleza. La aplicación principal es la arquitectura, y se puede apreciar en infinidad de fachadas, ventiladas o no, con vidrios planos o curvos. Los productos vítreos que se encuentran en el mercado dependen de sus aplicaciones y su forma. Se puede colorear, tanto en masa como en superficie, se puede hacer transparente o bien opal y opaco. Tiene propiedades ópticas excepcionales para su uso en instru-

mentos ópticos (gafas, microscopios, telescopios...) y en forma de fibra conduce información lumínica a distancia. Se usa en el ámbito artístico, tanto por prensado como tallado.

En los últimos años se han desarrollado pantallas táctiles más versátiles e incluso paneles solares para generar electricidad. Mediante capas de TiO_2 se comercializan vidrios auto-limpiables. Hay también sensores de gases contaminantes (NO_x y SO_x), con vidrios de silicato de calcio y potasio y otros de fosfatos de calcio y potasio. Aunque los de hace varios siglos pueden presentar alteraciones superficiales por corrosión, en el corto espacio de tiempo de una vida humana son estables y duraderos frente a la corrosión. Por eso se usan para almacenamientos de bebidas, alimentos, vacunas y fármacos, e incluso se han desarrollado vidrios biocidas y virucidas.

Pero también se le reprochan inconvenientes, como su fragilidad, su peso elevado y su sonoridad. Según la teoría de microgrietas de Griffith su resistencia debería ser mucho mayor, incluso como la del acero, y en fibra presenta una enorme resistencia mecánica a la flexión. Desde el siglo pasado se realizan mejoras gracias a los tratamientos superficiales por cambio iónico y otros especiales, como recubrimientos de capas a compresión o mediante capas de zircón obtenidas por procesado sol-gel. Por otro lado, la resistencia al choque térmico de los vidrios sodo-cálcicos y los de vidrio-cristal con PbO es muy baja, pero hay otras composiciones (boro-silicato, sílice pura y Li_2O) resistentes al fuego y a intensos choques térmicos. Los hay resistentes a la radiación que se usan en laboratorios de investigación nuclear y otros absorbentes de neutrones térmicos. Su ex-



Diferentes usos del vidrio para la fabricación de objetos y estructuras cotidianas.

cesivo peso es un problema que se ha mejorado con el desarrollo de envases de paredes finas y resistentes.

Procesado y reciclado

Todos los vidrios parten de un óxido que actúa como principal formador de la red vítrea, al que se le añaden modificadores de la red (como óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos) y acompañado en la mayoría de los casos por óxidos intermedios, como el de aluminio. El vidrio convencional calco-sódico de silicato se obtiene desde siempre a partir de arena de cuarzo (SiO_2), caliza (CaCO_3) y sosa Solvay (Na_2CO_3). Los componentes se funden en hornos especiales. Para facilitar la formación de vidrio, se puede usar el vidrio fracturado procedente de usos previos, que permite reciclarlo, dentro del concepto de economía circular, lo que significa menor daño al medio ambiente, ahorro de materias primas y menor coste energético.

Una vez obtenido y moldeado el vidrio después de su colado (volcado o extendido desde el horno) hasta la temperatura ambiente, se puede moldear por varios procedimientos: el tradicional soplado, moldeado al soplete, en fibra y prensado en caliente. También puede obtenerse en forma de polvo por enfriado brusco en agua, polvo que posteriormente se puede prensar y sinterizar para la producción de vidrio-mosaico, de aplicación en pavimentos y revestimientos. Este proceso del sinterizado permite

el reciclado de todo tipo de residuos después de vitrificarlos para su uso directo o como aditivo en otros materiales de construcción. Este procesado por sinterización se aplica también en materiales vitrocerámicos de gran formato para fachadas, que no podrían obtenerse por métodos tradicionales, como en la fabricación de cocinas de vitrocerámica.

La estructura del vidrio

Desde comienzos del siglo XX se caracterizó el vidrio como un material amorfo e incluso se propuso como otro estado de la materia. Se decía que era un tema pendiente en la física de la materia condensada, ya que por debajo de la temperatura de transición vítrea, pasan al estado rígido por cambio progresivo de su viscosidad, pero es una transición cinética que se consigue a una velocidad relativamente rápida. Termodinámicamente se considera como un estado metaestable, aunque esta tipificación sería más adecuada para los vidrios heterogéneos con microestructuras de separación de fases líquidas.

La investigación de la estructura de los vidrios se aborda por métodos de observación (microscopía electrónica, de fuerza atómica, etc.), de difracción (de rayos X, de electrones, de neutrones, etc.) o por espectroscopías (Raman, RMN, Infrarrojo...), pero desde los años 70 del pasado siglo el mayor interés es el uso de la microscopía electrónica, especialmente la de transmisión (TEM).

Al observar el vidrio por microscopía óptica, sólo apreciamos la homogeneidad tanto de su superficie, como de las superficies de fractura, y con polarizadores se pueden observar y localizar sus tensiones internas. Con la microscopía electrónica SEM o de barrido fue posible apreciar que el vidrio no era tan homogéneo y poseía zonas de inmiscibilidad líquida en forma de gotitas dispersas en su microestructura, lo cual era más evidente en vidrios de borosilicato y en vidrios de silicato con altos contenidos en Li_2O o incluso en los que contienen Na_2O . Con los TEM, ya en los 90, pudo observarse inicialmente que a diferencia de la estructura ordenada de átomos de los materiales cristalinos, las zonas vítreas mostraban los átomos desordenados en zonas amorfas, mostrando diferentes contrastes.

Más recientemente científicos chinos parecen haber conseguido el método definitivo para conocer o elucidar la verdadera estructura del vidrio, usando la técnica de difracción de un haz de electrones ultrafino (0,4 nm) que permite el orden de corto alcance del vidrio. Y Michael Ojovan, en Sheffield, está logrando avances espectaculares al considerar las estructuras vítreas mediante la teoría de conectividad-percolación de la transición vítrea.

Tenemos que observar y disfrutar del vidrio que nos rodea y agradecerle las prestaciones que nos ofrece en nuestra vida diaria.