

Tema 8. Vidrios y esmaltes

¿Qué es un vidrio ?

La definición convencional es operacional

es un material obtenido mediante fusión y posterior solidificación por enfriamiento a temperatura ambiente

Importancia de los vidrios

Se conocen vidrios desde el Paleolítico (75000 años antes de Cristo)

Utensilios domesticos como puntas de flecha,

Los egipcios fabricaban vidrios hace 9000 años

En la Edad Media los artesanos dominaban la tecnología de fabricación y se mantenía secreta

Vidrio de Murano

El desarrollo de vidrios sin defectos fué esencial tanto social como científicamente

Vidrios de ventana en el siglo XV

Vidrios ópticos en el siglo XVI

Microscopios y telescopios

Vidrio de laboratorio en el siglo XIX

Actualmente más del 98 % en peso del vidrio utilizado son silicatos

El vidrio de silicato de sodio y calcio tiene de composición ~72 % SiO₂, ~14 % Na₂O, ~11 % CaO y ~3 % de otros y fundido a 1500°C

Se producen más de 20 millones de toneladas anuales

El vidrio fabricado se utiliza sobretodo como recipientes, vidrio plano y fibras de vidrio

Otros tipos de vidrios se utilizan como esmaltes para decoración y protección

Muy recientemente algunos vidrios han contribuido a una nueva revolución científica y tecnológica

Vidrios de sílice ultrapura

Vidrios conteniendo tierras raras con aplicaciones en óptica no lineal

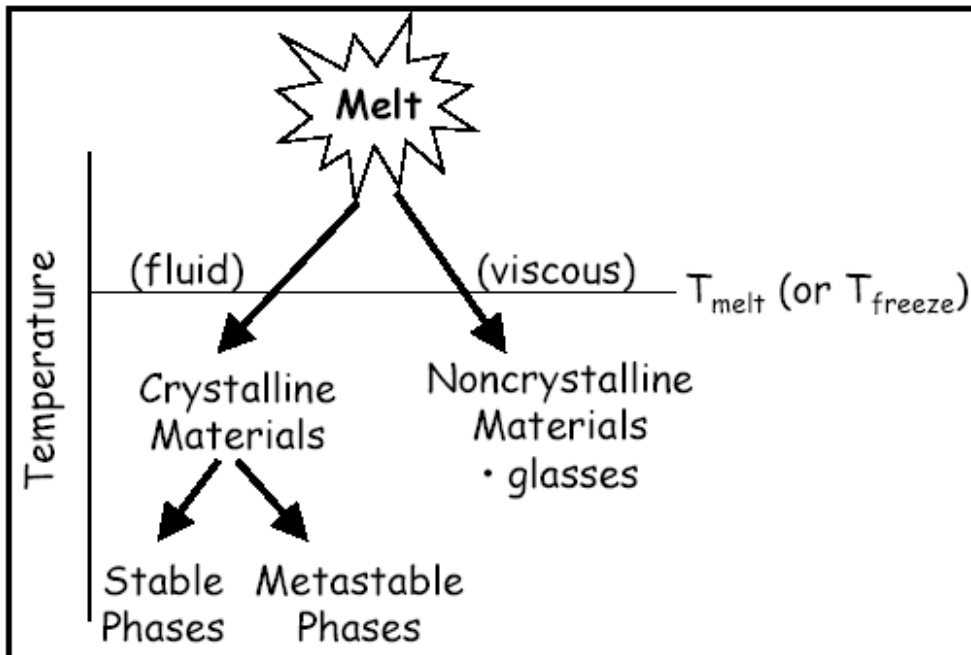
Vidrios de calcogenuro semiconductores

Vidrios y derivados con muy baja expansión térmica

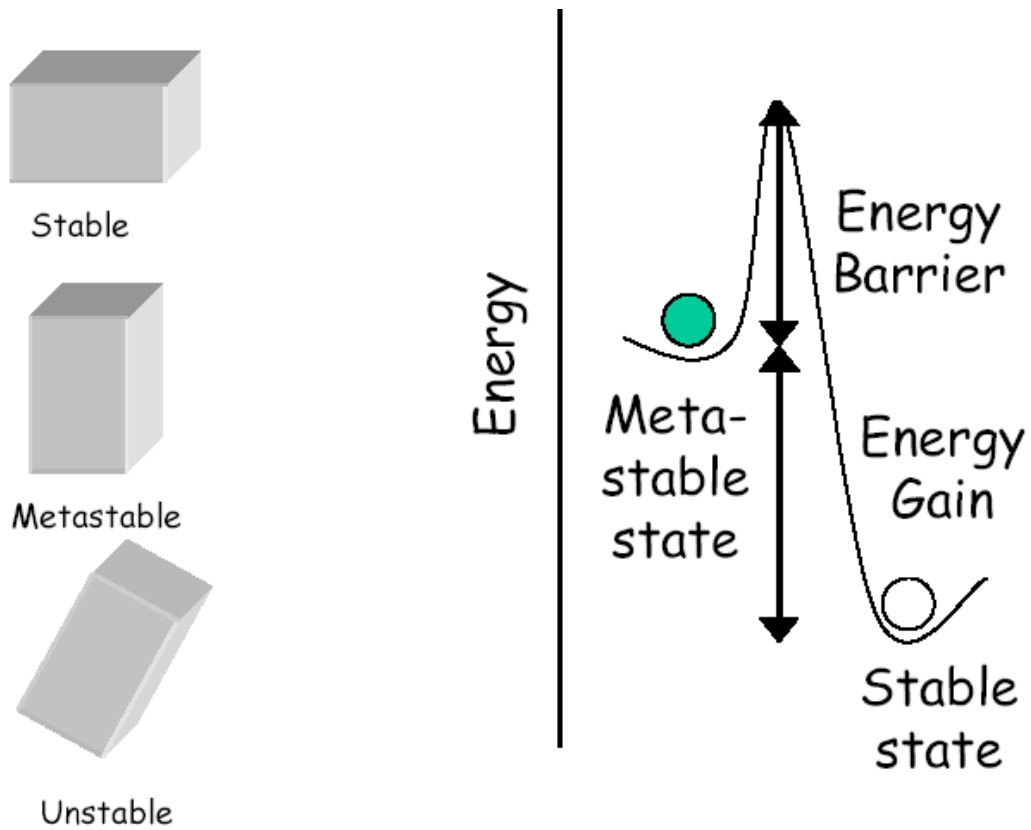
Tipos de sólidos

Al enfriar un fundido pueden surgir diferentes sólidos, representados en la siguiente figura

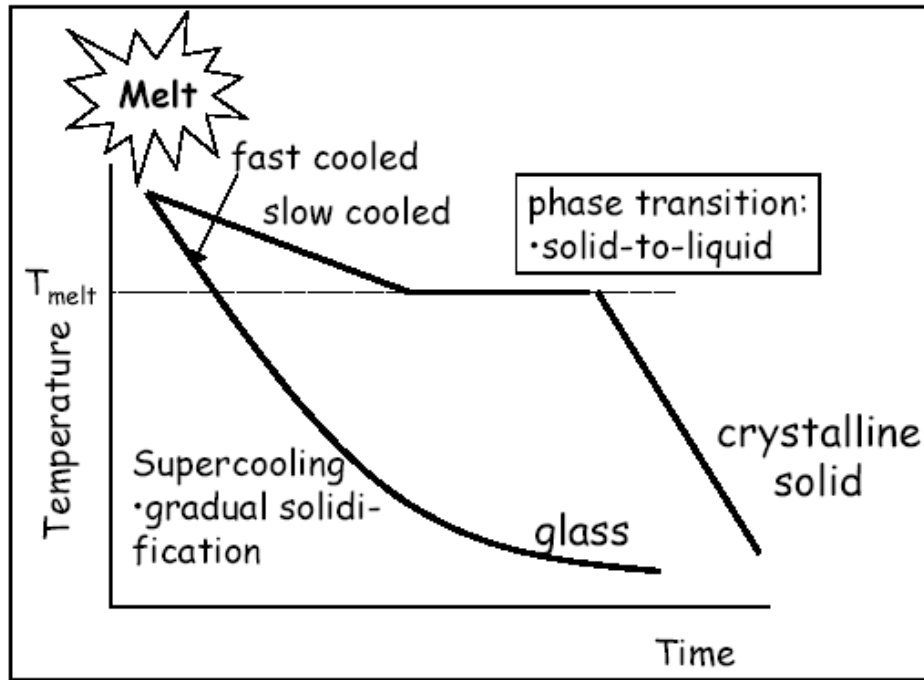
Classification of Solids



En un diagrama de energía podemos representarlos



La velocidad de enfriamiento del fundido conduce a uno de los tipos de sólidos



¡En resumen, los sólidos cristalinos siguen un camino de cristalización definido, llevando el sistema en condiciones de equilibrio a un estado de mínima energía. Los sólidos no cristalinos no siguen caminos de equilibrio y su formación esta favorecida por enfriamientos rapidos y alta viscosidad !

¿Qué diferencias estructurales hay entre el estado cristalino y no cristalino (vítreo) de un sólido ?

Los **líquidos** se caracterizan por que los átomos o moléculas se mueven rápidamente, los enlaces se rompen y se forman continuamente y se comportan como fluidos

Los **sólidos** se caracterizan porque las posiciones de sus átomos están fijadas, los enlaces permanecen intactos y tienen un comportamiento rígido

En ambos tipos de sólidos las posiciones fijadas de los átomos son diferentes

En un cristal las posiciones están ordenadas, tienen **orden de largo alcance**

En un vidrio la solidificación gradual mantiene características de la estructura similares a la del líquido, **no tiene estructura de largo alcance**

Características de los sistemas óxidos formadores de vidrios

Los óxidos formadores de vidrios presentan una serie de características de enlace y estructurales que nos pueden servir como guías en la estimación de la capacidad de formación en otros sistemas

Electronegatividad y tipo de enlace

Entre los óxidos formadores de vidrios destacan: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5

Los elementos presentan electronegatividad intermedia

El enlace es una mezcla de iónico y covalente

Las estructuras son poliméricas tridimensionales

Otros elementos alrededor de este grupo también muestran cierta tendencia a la formación de vidrios

Es el caso de As_2O_3 y Sb_2O_3 , cuando se enfrían muy rápidamente

Oxidos tales como Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , Se_2O_3 y Te_2O_2 son formadores de vidrio condicionales

Ellos solos no forman vidrios pero pueden hacerlo en presencia de otros no formadores

Por ejemplo un intervalo de composiciones en el sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Características estructurales. Reglas de Zachariasen

Las características estructurales de los óxidos formadores de vidrios son

Cada átomo de oxígeno está unido como máximo a otros dos átomos (no oxígeno)

El número de coordinación del otro átomo es pequeño

Los poliedros de coordinación formados por átomos de oxígeno alrededor de los otros átomos, comparten vértices pero no aristas ni caras

Los poliedros se unen para formar una red tridimensional

Termodinámica de la formación del vidrio. Comportamiento de líquidos al enfriar

Hay dos caminos diferentes que un líquido puede seguir al enfriarse

Cristalización a temperaturas iguales o menores a la temperatura de fusión, T_f

Formación de un vidrio al no cristalizar el líquido subenfriado (muy por debajo de la T_f)

En la figura siguiente se muestran el efecto de la temperatura sobre el cambio de volumen (o entalpía) en un fundido

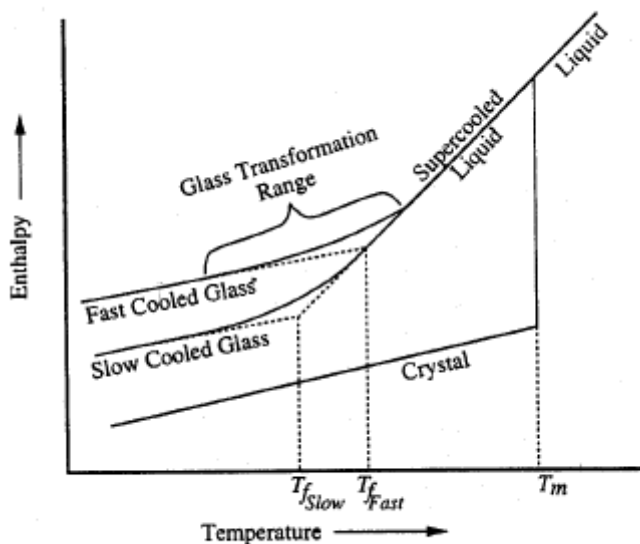


Figure 1.1 Effect of temperature on the enthalpy of a glassforming melt

En los líquidos que no forman vidrios, la cristalización se produce a la T_f

Por razones cinéticas puede ser subenfriado antes que se produzca la cristalización

En los líquidos que forman vidrios la magnitud de la variación del volumen con la temperatura continua por debajo de la temperatura de fusión

Los átomos se reordenan, para cada temperatura, con suficiente rapidez para alcanzar menores energías y mayores densidades

El líquido alcanza un rápido equilibrio interno

Por debajo de una temperatura (**temperatura de transición vítrea**) no se alcanza el equilibrio interno en un posterior subenfriamiento

El vidrio subenfriado se transforma en un sólido rígido y elástico

¡Un vidrio específico puede prepararse con temperaturas de transición vítrea comprendidas en un intervalo de temperaturas en función de la velocidad de enfriamiento a la que se ha sometido !

¡Se ha demostrado que desde el punto de vista termodinámico hay un límite inferior de temperatura de transición vítrea, denominada ideal !

Temperaturas de transición vítrea medidas y calculadas (ideales) de vidrios

Tipo de vidrio	Temperatura medida (°C)	Temperatura calculada (°C)
B ₂ O ₃	250	60
Pyrex	550	350
Vidrio de ventana	550	270
Vidrio de silicato de plomo	440	150
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	-50	-70

Cinética de cristalización y formación del vidrio

Para formar un vidrio la velocidad de cristalización del líquido subenfriado en el enfriamiento debe ser lo suficientemente lenta para que no ocurra dicha cristalización

Consideraciones cinéticas

El proceso de cristalización de un líquido subenfriado puede considerarse en dos etapas

Nucleación (formación de núcleos)

Crecimiento de dichos núcleos

Para evitar la cristalización alguna de las dos etapas debe ser lenta

En función del tipo de nucleación, homogénea o heterogénea, el proceso de cristalización está controlado por la nucleación o por el crecimiento de los núcleos

Nucleación heterogénea

Se produce la formación de pequeños núcleos (cristales) por la presencia de abundantes posiciones de nucleación (partículas extrañas, superficies,..etc)

La velocidad de cristalización está controlada en este caso por la velocidad de crecimiento

La variación de la velocidad de crecimiento con la temperatura viene dada por la representación

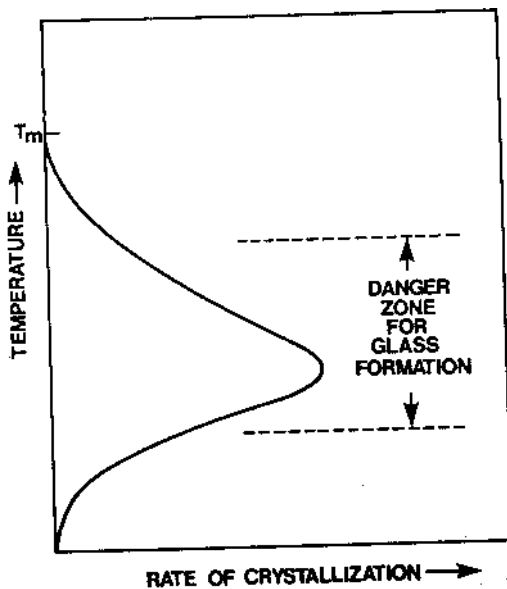


Fig. 18.5 Dependence of rate of crystallization of an undercooled liquid on temperature. (After Tammann)

A temperaturas próximas a la temperatura de fusión, T_f , los cristales y el líquido tienen energías libres similares

No hay fuerza impulsora para producir cambios

La velocidad neta de cristalización es próxima a cero

A temperaturas por debajo de T_f la energía libre de los cristales es menor que la del líquido

La diferencia de energía libre entre el líquido y cristales viene dada por

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, y asumiendo que la $\Delta S_f \neq f(T)$, $\Delta G = \Delta S_f (T_f - T)$ para $T < T_f$

A temperaturas más bajas, la viscosidad del líquido subenfriado llega a ser un factor determinante

Al aumentarla la difusión de los átomos o iones, a través del líquido, es más difícil

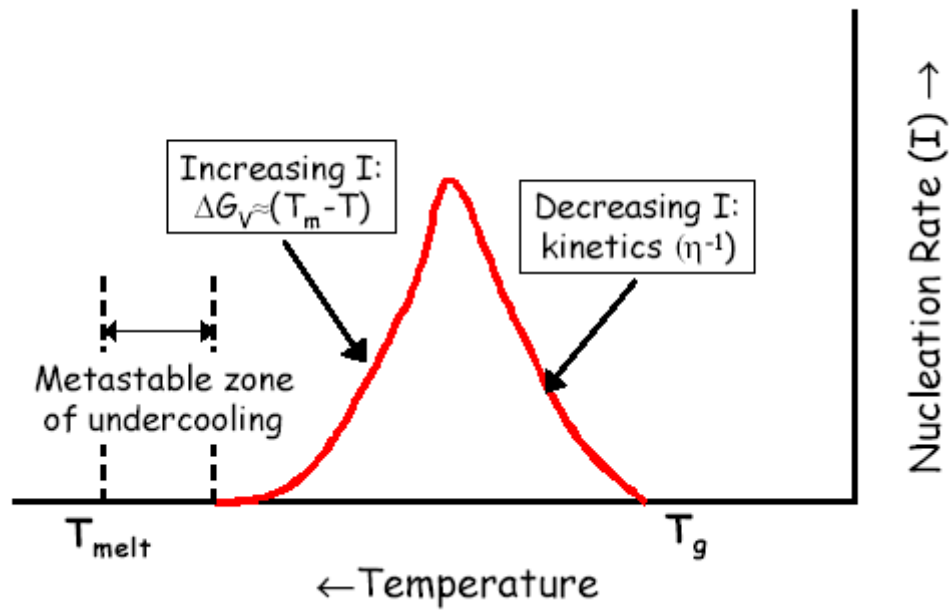
La dificultad de alcanzar la superficie del cristal hace que disminuya la velocidad de crecimiento

Nucleación homogénea

En este caso no existen heterogeneidades que faciliten la nucleación

La cristalización está controlada por la etapa de nucleación

La velocidad de nucleación homogénea tiene una dependencia de la temperatura similar a la velocidad de crecimiento mostrada anteriormente, pero desplazada a temperaturas más bajas



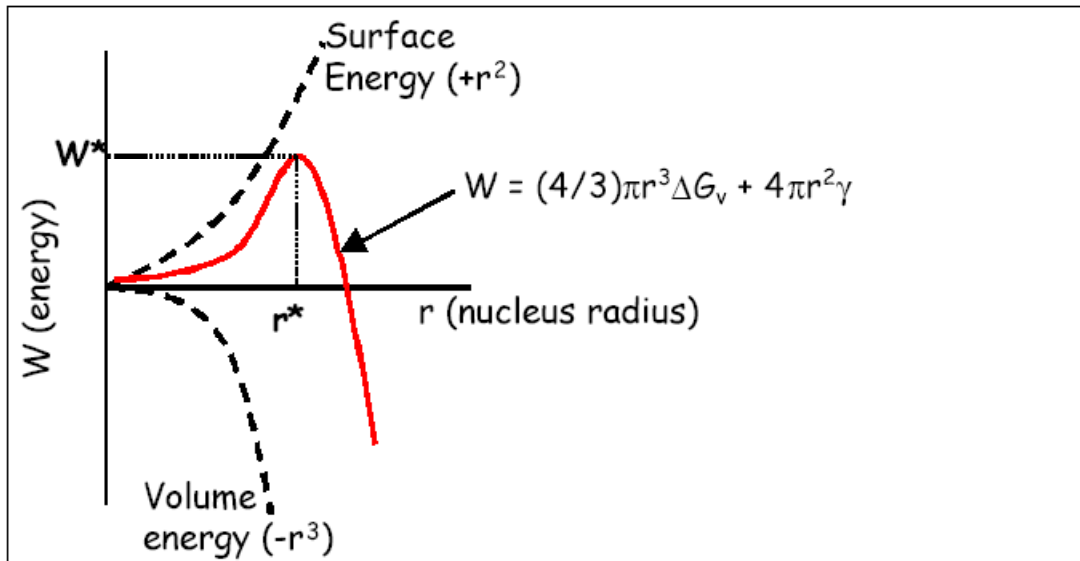
La razón se basa en que se presentan dos factores contrapuestos en la formación de núcleos estables que puedan crecer

El aumento de energía libre del sistema por la creación de núcleos (nuevas superficies), mediante una contribución superficial, ΔG_s , y cuyo valor dependerá del tamaño de los nucleos

El decrecimiento en energía libre por cristalización, es decir por la formación de núcleos cristalinos, ΔG_c

Para que un núcleo sea estable, la disminución de ΔG_c debe ser mayor que el aumento originado por ΔG_s

En la gráfica se presenta la evolución de la energía libre total en función del radio del núcleo



¡El tamaño crítico de un núcleo nos indica el tamaño a partir del cual estos núcleos son estables y pueden crecer !

El tamaño crítico de los núcleos depende de la temperatura

A temperaturas iguales o algo inferiores a la T_f es infinitamente grande

Para un subenfriamiento suficiente el tamaño crítico es lo suficientemente pequeño para que fluctuaciones composicionales permitan obtener núcleos estables

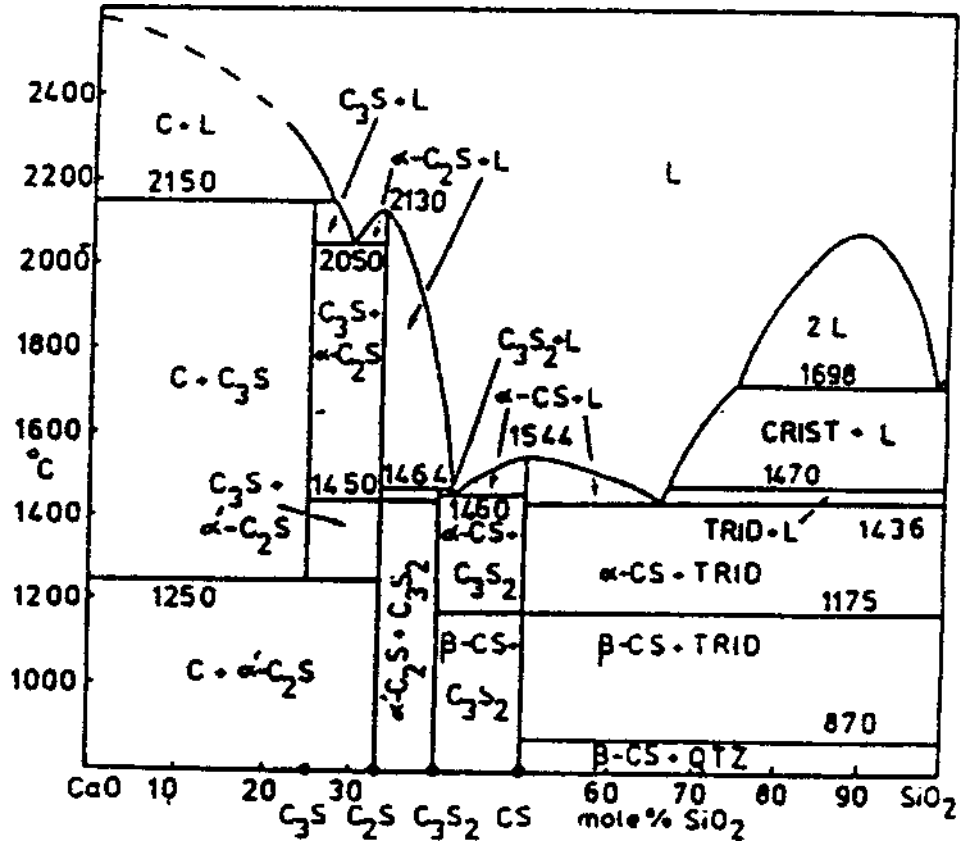
Inmiscibilidad en líquidos y separación de fases en vídrios

Para muchas aplicaciones se requieren vidrios homogéneos y fase única

En el enfriamiento se retiene el carácter de fase única del fundido homogéneo

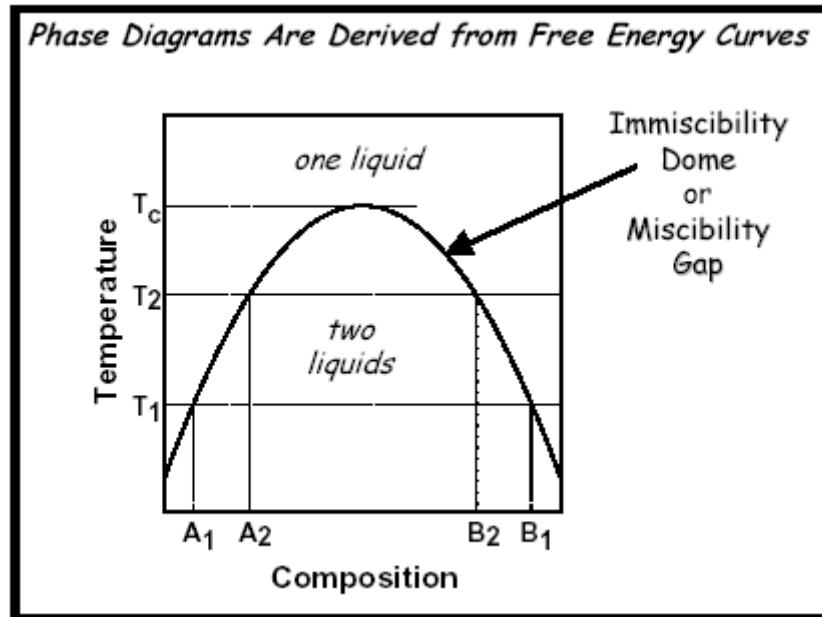
En algunas aplicaciones, como la preparación de vidrios Vycor es muy importante la presencia de una inmiscibilidad líquida a escala fina

Diagrama de equilibrio del sistema binario CaO-SiO₂



Imposibilidad de preparar un líquido homogéneo de composición 20 % de CaO-80 % de SiO₂ (en % moles)

El dominio de inmiscibilidad a alta temperatura es de hecho sólo el extremo de un dominio metaestable y más amplio a bajas temperaturas



Para observar este dominio mayor no se debe producir cristalización al enfriar el líquido

En otros sistemas, tales como $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ existe un dominio de inmiscibilidad completamente metaestable y no sobresale de la superficie **líquidus**

Microestructura (textura) de la inmiscibilidad

El termino **microestructura (o textura)** se refiere a la distribución relativa de las dos fases líquidas

Depende de la fracción en volumen de las dos fases líquidas

Puede consistir en gotas de una segunda fase líquida inmersas en una matriz del primer líquido

Si son similares las dos fracciones en volumen puede consistir en redes líquidas interconectadas de las dos fases líquidas

Además de la composición la textura también depende de la temperatura a la que el vidrio entra en el dominio de inmiscibilidad

A temperaturas altas, por ejemplo 1500 °C, las velocidades de difusión son altas e incluso mediante un enfriamiento rápido puede resultar una inmiscibilidad líquida grosera

Si el proceso comienza a temperaturas más bajas, por ejemplo 800 °C, las velocidades de difusión son mucho más lentas originando texturas de inmiscibilidad mucho más finas

Ya que los átomos o iones tienen menos energía térmica para la difusión

Además el líquido es más viscoso

Apariencia visual de la inmiscibilidad

Depende de la escala de textura respecto a la longitud de onda de la luz visible λ y de la diferencia de los índices de refracción de las dos fases vítreas

Si la textura es mucho más grosera que λ y especialmente si hay gran diferencia entre los índices de refracción el vidrio resultante será opaco

La luz no es transmitida a través de la estructura, sino reflejada internamente en los límites entre las dos fases líquidas

Si la textura se produce a una escala que es comparable con λ de la luz visible y hay una diferencia entre los índices de refracción de las dos fases líquidas, el vidrio resultante será opalescente

Si la textura es mucho más fina que λ y especialmente si los índices de refracción de las dos fases vítreas son similares, el vidrio resultante será transparente y homogéneo

La luz no es dispersada por los límites internos de las dos fases líquidas

Aspectos estructurales de la inmiscibilidad de líquidos

La inmiscibilidad en líquidos es una característica de los vidrios ricos en sílice

Sistemas SiO₂-óxido alcalino y SiO₂-óxido alcalinoterreo

La **extensión de la inmiscibilidad** es mayor en MgO y menor en Cs₂O

Existe una correlación entre la tendencia a la inmiscibilidad y la fuerza del enlace entre el **catión modificador** y el oxígeno

La fuerza viene dada por la relación carga/radio del catión (z/r)

Cualitativamente, se puede interpretar la inmiscibilidad como una competencia entre el silicio y el catión modificador por los átomos de oxígeno

El catión modificador prefiere un entorno de coordinación de iones óxido no puentes

Originando una ruptura en el fundido en regiones ricas en sílice y pobres en sílice

Un factor determinante y que debe mencionarse para explicar incluso la falta de inmiscibilidad es el número de coordinación del segundo catión

Oxidos tales como BaO, Al₂O₃, GeO₂ y P₂O₅ no presentan dominios de inmiscibilidad estables en sus diagramas de fase binarios con SiO₂

Ya que los cationes en estos óxidos pueden ocupar posiciones tetraédricas y formar parte de la red

Termodinámica de la inmiscibilidad de líquidos

El parámetro determinante para que en un sistema de dos líquidos A y B se presente inmiscibilidad es la energía libre

Si una composición líquida determinada se presenta como mezcla de dos líquidos es porque este conjunto tiene menor energía libre

Por tanto hemos de considerar la expresión $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Al mezclar dos líquidos para formar una mezcla homogénea y fase única ΔS es siempre >0

El factor determinante es por tanto ΔH de la mezcla

En definitiva de las magnitudes relativas de las interacciones entre los dos tipos de líquidos

Si $\Delta H < 0$ los dos líquidos son miscibles a todas las temperaturas

Si $\Delta H > 0$, la miscibilidad depende de la temperatura

Cinética de la inmiscibilidad de líquidos

La separación de fases es el proceso de separación de un líquido homogéneo en dos fases líquidas al entrar en un **dominio de inmiscibilidad**

Se han identificado dos mecanismos diferentes en este proceso

Nucleación y crecimiento, análogo al de nucleación/crecimiento en la cristalización

Este mecanismo se caracteriza por

La distinción de dos composiciones líquidas distintas

Los núcleos alcanzan el tamaño crítico

El sobreenfriamiento es la fuerza impulsora

Se produce difusión a la interfase formando gotas separadas

En la gráfica de ΔG frente a composición se observa que pequeños cambios en una composición comprendida entre los intervalos A-C y D-B, por ejemplo la 1 causan un incremento de ΔG

Descomposición espinodal, mecanismo se produce espontáneamente para composiciones comprendidas entre C y D, por ejemplo la 2

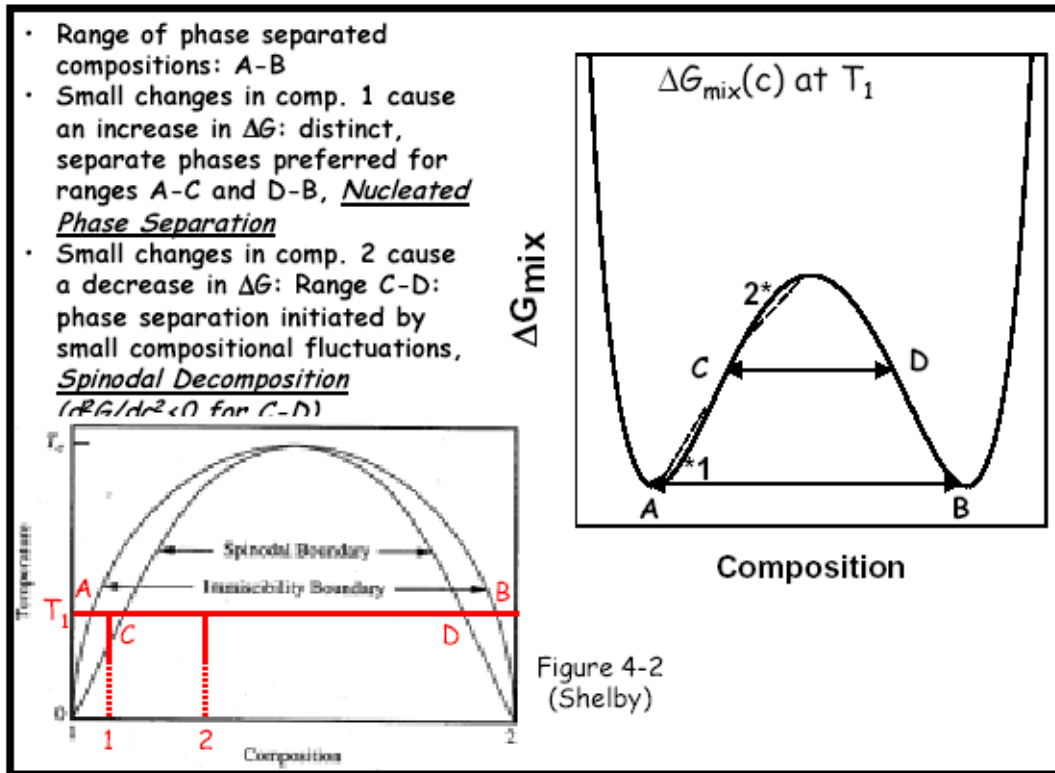
Pequeños cambios en la composición proporcionan causan un decrecimiento en ΔG

Topologías que producen ambos mecanismos

Son diferentes para ambos mecanismos

En el de **nucleación**, interfases claras con composiciones distintas invariables

En el de **descomposición espinodal**, interfase difusas y composiciones variando con el tiempo



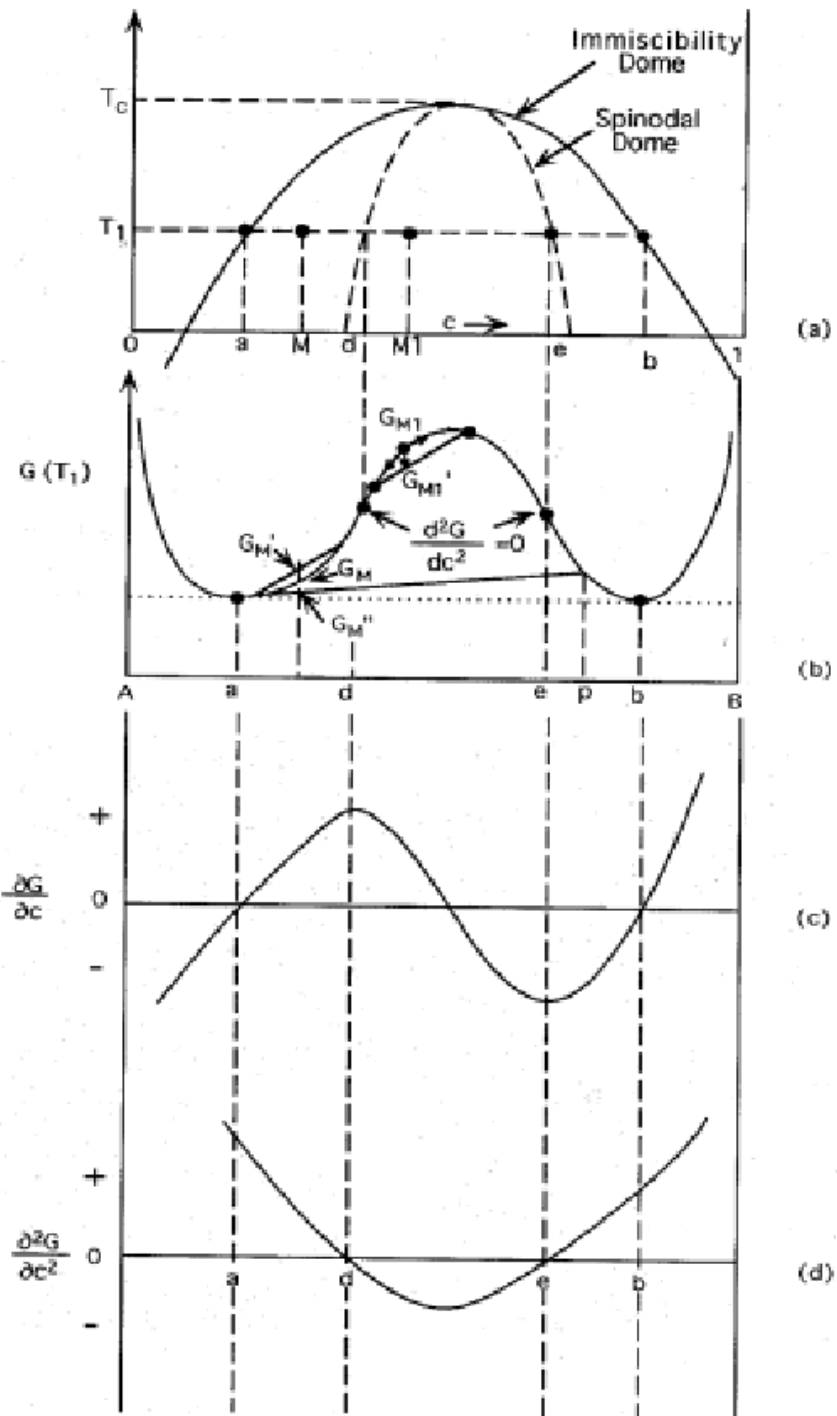


Figure 4-5. Details of the (a) phase diagram, (b) free energy of mixing at T_1 , (c) the first derivative of the free energy at T_1 , and (d) the second derivative of the free energy at T_1 when immiscibility occurs.

Viscosidad de los vidrios

Es un parámetro muy importante en la fabricación y uso de vidrio, ya que

Influye en las condiciones de fusión, temperatura y tiempo del proceso térmico

Se requiere el eliminar burbujas de gas (aire)

Es necesario recocer el vidrio para eliminar tensiones y la temperatura de recocido es dependiente de la viscosidad

La retención de sus propiedades características es dependiente de la viscosidad

En el procesado de un vidrio se definen un conjunto de etapas en función de la viscosidad

Punto de trabajo

Punto de reblandecimiento

Punto de recocido

Punto de tensión

Punto de transición vítrea

Vidrios silicato y borato comerciales

El **vidrio de sílice puro** tiene propiedades muy deseables

Temperatura de transición vítrea alta, ~1200 °C

Punto de reblandecimiento alto

Resistencia a la desvitrificación

Transparencia alta a la luz ultravioleta y visible

¡Es muy caro de obtener, ya que la temperatura de fusión es 1713 °C y el fundido resultante es muy viscoso !

La adición de Na₂O origina la disminución de la temperatura de fusión a ~800 °C

Este vidrio es soluble en agua y tiende a desvitrificar

Se introducen otros óxidos, CaO, MgO, Al₂O₃

Manteniendo la temperatura de fusión

Aumentando la resistencia a la desvitrificación

Aumentando la resistencia al ataque químico

Proceso Vycor

Se obtiene vidrios conteniendo ~96 % de SiO₂ a temperaturas bajas

Se hace uso del fenómeno de la formación de un dominio de inmiscibilidad metaestable en el diagrama Na₂B₈O₁₃-SiO₂

Proceso Pyrex

Se obtiene un vidrio con un contenido de ~80 % de SiO₂

Con gran resistencia química

Conceptos y palabras clave

Vidrio : La definición basada en el método de preparación establece la formación de vidrio al enfriar un líquido, generalmente obtenido por fusión a temperaturas altas de mezclas de reactivos, sin que se produzca cristalización, hasta que el material llegue a ser un sólido rígido por el aumento de su viscosidad.

La otra definición se basa en la estructura de estos materiales, siendo sólidos en los que no se presenta un orden de largo alcance o periodicidad en la disposición de los átomos.

Materiales o sólidos no cristalinos : Este término incluye todos los sólidos (materiales) amorfos que no sean estrictamente vidrios, es decir, no se han preparado mediante fusión.

Criterios de predicción de formación de vidrios en diferentes sistemas óxidos : La observación experimental nos indica que hay una serie de factores que tienen influencia en la formación de vidrios óxido, tales como : la electronegatividad y tipo de enlace en los vidrios, la viscosidad en los vidrios en general, características estructurales de los óxidos cristalinos a partir de los que los vidrios pueden formarse, y la relación entre la fuerza del enlace oxígeno-otro elemento y el punto de fusión en vidrios.

Electronegatividad y tipo de enlace : Forman vidrios óxido los óxidos con elementos de electronegatividad intermedia, con enlace mezcla de iónico y covalente, y cuyas estructuras son consideradas como poliméricas tridimensionales.

Efecto de la viscosidad en la formación de vidrios : En general cuanto mayor sea la viscosidad del líquido menor tendencia a la cristalización. La viscosidad está relacionada con la estructura y enlace presente en el vidrio. Teniendo en cuenta que la cristalización requiere la ruptura de enlaces presentes en el líquido y la formación de otros nuevos, estos procesos se realizarán más fácilmente en líquidos fluidos.

Criterios estructurales en la formación del vidrio : Se basan en las denominadas reglas de Zachariasen, deducidas a partir de las estructuras de los óxidos cristalinos que forman vidrios. Son las siguientes : 1) El número de coordinación del oxígeno es, como máximo, dos ; 2) El número de coordinación del otro átomo es pequeño ; 3) Los poliedros de coordinación formados por átomos de oxígeno alrededor de los otros átomos, comparten vértices, pero no aristas ni caras ; 4) Los poliedros se unen para formar una red tridimensional.

Criterio de la fuerza del enlace : Este criterio considera tanto la fuerza del enlace como la energía térmica disponible para romperlos que es función de la temperatura.

Estructura de vidrios silicatos : La estructura de vidrios de silicato binarios depende mucho de la naturaleza del segundo óxido. En el caso de los óxidos modificadores, tales como alcalinos y alcalinotérreos, la red de sílice va rompiéndose gradualmente al ir añadiendo el segundo óxido. Esto se manifiesta en la baja viscosidad de los fundidos comparada a la de la sílice fundida. En el caso de adición de otros óxidos formadores el efecto, en general, no produce grandes modificaciones en las características del vidrio.

Estructura de vidrios borato : Aunque los vidrios borato son de poca importancia industrial ya que son solubles en agua, el B_2O_3 es un constituyente importante de vidrios borosilicato tales como el Pyrex y de los denominados esmaltes o vidriados cerámicos. En estos vidrios de borato binarios las propiedades son diferentes a las manifestadas por los correspondientes silicatos alcalinos, lo que se puede explicar estructuralmente. Así, al añadir pequeñas cantidades de óxido alcalino, algunos átomos de boro cambian de coordinación triangular plana a tetraédrica y estos actúan “uniendo la red”, por tanto aumentando la viscosidad.

Viscosidad de vidrios : La viscosidad es un parámetro muy importante en la fabricación y uso de vidrios, debido a que : a) Influye en la elección de las condiciones de fusión ; b)

Dificulta la eliminación de burbujas ; c) Determina las temperaturas a las que se puede “trabajar” el vidrio.

Punto de trabajo : Temperatura a la que el vidrio es fácilmente deformado. Realmente existe un intervalo de trabajo a temperaturas en la que el vidrio presenta un intervalo de viscosidades entre 10^4 P y $10^{7.6}$ P.

Punto de reblandecimiento : Temperatura máxima a la que una pieza puede ser manipulada sin producir alteraciones dimensionales significativas. La viscosidad del vidrio estará alrededor de $10^{7.6}$ P.

Punto de recocido : Temperatura a la que se somete el vidrio para eliminar las tensiones mecánicas que pueden haberse generado en el enfriamiento, y que en caso de no eliminar en el uso posterior del producto pueden producir la fractura. La viscosidad del vidrio en este punto, estará alrededor de 10^{13} P.

Punto de tensión : Temperatura límite por debajo de la cual la fractura ocurre antes que la deformación plástica. La viscosidad del vidrio será superior a 10^{14} P.

Punto de transición vítrea : Es el correspondiente a la temperatura de transición vítrea definida más adelante.

Termodinámica de la formación de vidrios : Al enfriar un líquido puede seguir dos caminos diferentes. Mientras en uno de ellos puede cristalizar a temperaturas iguales o menores a la temperatura de fusión, en el otro puede ser subenfriado sin cristalizar y formar un vidrio.

Temperatura de transición vítrea : En el proceso de enfriamiento de un líquido se produce un cambio en las propiedades o comportamiento al pasar de un líquido subenfriado a un vidrio. Este cambio se produce a una temperatura o intervalo de temperaturas, denominada temperatura de transición vítrea.

Temperatura de transición vítrea ideal : Desde el punto de vista termodinámico hay teóricamente un límite de temperatura más baja a la que se puede producir la transición vítrea, denominándose temperatura de transición vítrea ideal.

Cinética de la cristalización de vidrios : Para que se forme un vidrio la velocidad de cristalización del líquido subenfriado debe ser lo suficientemente lenta para que la cristalización no ocurra en el enfriamiento. La formación del vidrio puede por tanto tratarse mediante criterios cinéticos. La cristalización de un vidrio subenfriado es un proceso en dos etapas : a) nucleación y b) crecimiento. Para la formación del vidrio existe desde el punto de vista cinético la condición que la nucleación y/o el crecimiento deben ser lentas.

Nucleación : Formación de núcleos en los primeros estadios del proceso de cristalización.

Crecimiento : Se refiere al incremento de fase cristalina mediante crecimiento de los núcleos.

Nucleación homogénea : En el caso que no existan en el líquido subenfriado núcleos heterogéneos tales como partículas extrañas, es decir posiciones de nucleación artificiales, la nucleación se denomina homogénea

Energía libre total del sistema : Será la resultante del incremento de energía libre asociado a la creación de nuevas superficies y la disminución de energía libre por formación de los núcleos cristalinos a partir del vidrio.

Tamaño crítico del núcleo : Para grados pequeños de subenfriamiento, en los que el decrecimiento neto en energía libre en la cristalización es muy pequeño, los núcleos son inestables y se redisuelven debido a sus energías superficiales relativamente altas. Por tanto, a temperaturas algo por debajo del punto de fusión sólo núcleos homogéneos infinitamente grandes, con energías superficiales casi cero, serán estables. El tamaño

crítico de núcleo, es decir el tamaño para que un núcleo sea estable, viene determinado por la situación en la que la disminución de energía libre por la cristalización y el aumento en energía libre debido a las superficies son comparables. Por tanto, los núcleos por debajo del tamaño crítico son inestables y se redisuelven, mientras que los más grandes que el tamaño crítico son estables y pueden crecer y hacerse más grandes. El tamaño crítico de los núcleos depende de la temperatura.

Velocidad máxima de nucleación : Representa el máximo de la curva de variación de la velocidad de nucleación con la temperatura. Esta curva está desplazada a temperaturas más bajas que la de nucleación, pero la dependencia de la temperatura es similar a la de velocidad de crecimiento.

Nucleación heterogénea : Cuando la nucleación se facilita por la introducción en el sistema de partículas extrañas.

Velocidad máxima de crecimiento : Representa el máximo de la curva de variación de la velocidad de crecimiento con la temperatura. Mientras a temperatura de fusión la velocidad de crecimiento es cero, aumenta hasta alcanzar un máximo a un cierto grado de subenfriamiento y después disminuye de nuevo a cero a temperaturas más bajas. El incremento de la velocidad por debajo de la temperatura de fusión corresponde a un aumento en la diferencia de energía libre entre cristales y líquido, siendo la disminución de energía libre la fuerza impulsora de la cristalización. Sin embargo a temperaturas más bajas, la viscosidad del líquido subenfriado puede aumentar y dificultar la difusión de átomos e iones del líquido a la superficie del cristal, por lo que el crecimiento es cada vez más difícil y por tanto la velocidad de crecimiento disminuye.

Inmiscibilidad de líquidos : Fenómeno que se produce en vidrios mediante el cual un vidrio homogéneo y fase única separa en dos líquidos. Los dominios (regiones) de

inmiscibilidad manifestados en los diagramas de equilibrio representan el extremo de un dominio a baja temperatura metaestable y más amplio.

Proceso Vycor : Es un método en el que se fabrican vidrios de ~ 96 % de SiO₂, salvando las temperaturas de fusión muy altas que normalmente son necesarias para fabricar un vidrio de esta composición. El método consiste en preparar un vidrio de borosilicato de sodio (de composición aproximada 10 % Na₂O, 30 % B₂O₃ y 60 % SiO₂), que se separa por inmiscibilidad en dos fases líquidas (una de composición próxima a la sílice pura y la otra rica en Na₂O y B₂O₃), extrayendo el componente rico en borato de sodio mediante tratamiento ácido. Finalmente, la matriz vítrea sílicea se somete a densificación a 1000 °C.

Vidrio Pyrex : También se basa en un proceso de inmiscibilidad de un vidrio de composición aproximada 4 % Na₂O, 16 % B₂O₃ y 80 % SiO₂. En este caso la fracción de volumen de la fase rica en borato de sodio es bastante pequeña (10-20 %) formándose gotas aisladas en la matriz sílicea. Esta característica impide la extracción de las gotas mediante lavado.

Textura de inmiscibilidad : Este termino se refiere a la microestructura que se genera en el material en el que se ha producido la separación de líquidos. La textura de la inmiscibilidad produce un determinado aspecto en el material vítreo, dependiendo dicha microestructura de la composición del líquido inicial y de la temperatura a la que el líquido entra en el dominio de inmiscibilidad al enfriar. Así, en casos en los que se entra en el dominio de inmiscibilidad a temperaturas altas las velocidades de difusión son altas e incluso en un enfriamiento rápido resulta una textura grosera. Por el contrario, si la composición líquida entra en el dominio de inmiscibilidad a temperaturas bajas, la disminución de la velocidad de difusión y el aumento de la viscosidad origina texturas mucho más finas.

Factores de los que depende la apariencia visual de un vidrio que contiene una textura de inmiscibilidad : Fundamentalmente depende de la escala de textura respecto a la longitud de onda de la luz visible, aunque también de la diferencia en índices de refracción entre las dos fases vítreas.

Teoría estructural de la inmiscibilidad de líquidos : Se basa en la tendencia al aumento de la inmiscibilidad en los vidrios binarios SiO₂-óxido alcalino y alcalinotérreo, y establece una correlación entre la tendencia a la inmiscibilidad y la fuerza de enlace creciente entre el catión modificador y el oxígeno, dada por la relación carga del catión/ radio del catión. No obstante, tiene que considerarse, para explicar la falta de inmiscibilidad en algunos sistemas en los que el potencial iónico del otro catión es alto, tales como Al⁺³, Ge⁺⁴ y P⁺⁵, el número de coordinación de este catión.

Termodinámica de la inmiscibilidad de líquidos : La separación de una composición líquida en una mezcla de dos líquidos se produce porque este conjunto tiene una energía libre más baja. Ya que este proceso debe suponer un $\Delta S > 0$, el proceso en el que dos líquidos se separen debe depender de la entalpía de la mezcla, ΔH , lo que en definitiva significa que depende de las magnitudes relativas de las interacciones entre los dos líquidos.

Cinética de la inmiscibilidad de líquidos : Se refiere a la velocidad en el proceso de separación de un líquido homogéneo en dos fases líquidas al entrar en un dominio de inmiscibilidad.

Mecanismos de la separación de fases : En el proceso de separación de un líquido homogéneo en dos fases líquidas al entrar en un dominio de inmiscibilidad se han identificado dos posibles mecanismos : a) nucleación y crecimiento ; b) descomposición espinodal.

Mecanismo de nucleación y crecimiento : Se trata de una separación no espontánea consecuencia de la necesidad de fluctuaciones composicionales grandes, y por tanto difusión de iones de largo alcance, para producir la separación de fase. Entre sus características destacan : la composición de la segunda fase no cambia con el tiempo a temperatura constante ; un límite claro aparece entre ambas fases ; las partículas de la segunda fase tienden a tener tamaños y distribución al azar ; las partículas de la segunda fase tienden a formar gotas esféricas o tener baja conectividad.

Mecanismo de descomposición espinodal : Se trata de una separación espontánea, en la que no hay ninguna barrera asociada a fluctuaciones composicionales, que tiene lugar con gran rapidez y que por lo tanto será muy difícil mantener el vidrio original sin que se produzca la separación de fase. Las texturas que se generan son diferentes a las obtenidas mediante el mecanismo de nucleación y crecimiento, destacando : la variación de la composición de ambas fases con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio ; los límites entre ambas fases es inicialmente difuso, aunque se agudiza con el tiempo ; la segunda fase se caracteriza por una distribución regular en tamaño y posición con una separación característica y la segunda fase tiende a formar partículas no esféricas con alta conectividad.