

FRACTURA DEL VIDRIO TEMPLADO EN MUROS CORTINA

Francisco Capel and J Pablo Calvo.

Instituto de Cerámica y Vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

C/ Kelsen, nº 5. 28049 Madrid.

Centro de Información Técnica de Aplicaciones del Vidrio

RESUMEN

El vidrio templado soporta cualquier tipo de tensiones mecánicas cuando está colocado en su lugar de uso. Sin embargo, presenta problemas intrínsecos de rotura debido a inclusiones incluidas en la masa fundida y que se forman durante el proceso de fabricación. Una de las clásicas razones de rotura catastrófica diferida en el tiempo que se producen en el vidrio templado es debida a partículas de sulfuro de níquel. La fase α de la variedad hexagonal de sulfuro de níquel de alta temperatura, con estructura niquelina, transforma a la fase β (millerita) de la variedad romboédrica, estable a la temperatura de 380 °C. Esta transformación va acompañada de una expansión de volumen del 2.8 % que es suficiente para nuclear microgrietas las cuales se propagan en la zona de tensiones a tracción provocando la rotura del vidrio. En el presente trabajo se hace una revisión de la fractura inducida por partículas de sulfuro de níquel y una colección de vidrios rotos conteniendo dichas partículas son analizadas usando microscopía electrónica de barrido (MEB). la fractura de los vidrios se explica basándose en las propiedades de las partículas de sulfuro de níquel. Se presenta también una posible explicación del mecanismo de formación de las partículas.

PALABRAS CLAVE: Fractura, vidrio templado, sulfuro de níquel

ABSTRACT

The tempered glass supports any type of mechanical stress when it is located outside of its place of use. However, it presents an intrinsic problem of breakage due to mass inclusions formed during the manufacturing process. One of the classic reasons delayed catastrophic ruptures in tempered glass is due to nickel sulphide particles. The α -phase, of the hexagonal array of nickel sulfide, high temperature, with niquelina structure, transforms to β -phase (millerite) variety stable at a temperature of 380 °C. This transformation is accompanied by a volumetric expansion of about 2.8 % that is sufficient to nucleate microcracks which, in tempered glass, propagate in the internal tensile stress field with destruction of the body. In the present paper is a brief review of the nickel sulphide induce fracture in tempered glass and a collected several pieces of broken glass cullet containing stones in them and analyzed them using SEM. The phenomenon of fracture is explained by the properties of nickel sulphide particles. A tentative explanation is given of the mechanism by which these particles are formed.

KEY WORDS: fracture, tempered glass, nickel sulphide.

1. INTRODUCCIÓN

El vidrio templado puede romper por defectos superficiales, tales como fisuras, arañazos, golpes en los bordes, que actúan como centros de concentración de tensiones; desigual enfriamiento durante el templado que genera tensiones diferentes en el vidrio o cualquier causa externa que supere su resistencia mecánica. Otra forma de rotura del vidrio templado es debida a las inclusiones de sulfuro de níquel cuando se sitúa en la zona de tracción del mismo por transformación de fase que conlleva un aumento de volumen, generándose, por tanto, una concentración de tensiones cerca de dicha inclusión (1).

Las grandes sociedades vidrieras empezaron a inquietarse por este tema y estudiaron un método basado en un tratamiento térmico para tratar de eliminar o aminorar el problema, el denominado *Heat Soak Test* (2). El proceso consiste en calentar el vidrio a una temperatura de unos $280 \pm 10^\circ\text{C}$, mantenerlo durante

dos horas y enfriarlo lentamente. Con este proceso se reduce bastante la incidencia de la fractura de los vidrios por inclusiones de NiS ya que el cambio de fase se produce antes de que los vidrios se instalen en el edificio. Sin embargo este proceso no es efectivo 100 % y no todas las empresas pueden costear este ensayo.

En el presente trabajo se presenta una revisión de las distintas opiniones que existen sobre el tema y posteriormente el análisis de la naturaleza y morfología de las partículas de una serie de casos en donde se han producido fractura espontánea en cuerpos de vidrio templado.

Las inclusiones de NiS, generalmente esféricas o elípticas, presentan expansión de volumen por cambio de fase en el enfriamiento. Esta expansión de volumen es suficiente para nuclear microcristales los cuales, en el vidrio templado, generan un campo de tensiones internas, alrededor de la partícula, suficiente para romper el vidrio. Estas fracturas presentan la

particularidad de producirse al cabo de cierto tiempo, en algunos casos bastante largo, después de templarse.

Este fenómeno fue detectado por primera vez por Ballantyne (4), el cual identificó la naturaleza de las inclusiones y encontró que la posición de la partícula dentro del vidrio es importante. Si la inclusión se encuentra en el centro de la hoja, es decir en una zona de tracción, un pequeño aumento de la tensión puede provocar la ruptura; por el contrario si la inclusión se encuentra en la zona de compresión no hay peligro de rotura a no ser que una deformación mecánica externa modifique el estado de tensiones.

Según el diagrama de fases establecido por Wagner (6) En el campo Ni_3S_2 - Ni_7S_6 existe un punto de transición a 397°C correspondiente a la transformación $\alpha \rightarrow \beta \text{ Ni}_7\text{S}_6$ y en el dominio Ni_7S_6 - NiS hay dos puntos de transformación:

a 400°C : $\alpha \rightarrow \beta \text{ Ni}_7\text{S}_6$

a 379°C : $\alpha \rightarrow \beta \text{ NiS}$

Más allá del campo del NiS se sitúa una zona de solución sólida $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$, y el punto de transformación de la fase $\alpha \rightarrow \beta \text{ Ni}_{(1-x)}\text{S}$ está situado a 282°C .

La transformación de la fase α de la variedad hexagonal de sulfuro de níquel de alta temperatura, con estructura *niquelina*, a la fase β con el nombre de *millerita* (65 wt% Ni - 34wt% S), que es la forma romboédrica estable a baja temperatura se produce lentamente y con un fuerte aumento de volumen, del orden de un 2.8 %. La temperatura precisa de la transformación depende fuertemente de la estequiometría. El paso de la variedad β existente en el vidrio recocido a la α se produce rápidamente a 720°C durante el templado. Sin embargo, la reversibilidad de α a β es lenta, desarrollándose por debajo de los 400°C . Al ser una función del tiempo y la temperatura es por lo que dicha reversibilidad puede tardar años en producirse.

Dado que la fractura por sulfuro de níquel se produce en la actualidad con cierta regularidad, existe la necesidad de localizar NiS en acristalamientos antes de romperse.

En Brisbane, un equipo de la Universidad de Queensland y de Resolve Engineering han encontrado un camino para detectar dicho compuesto. Se trata del conocido proceso photoglass (8). J. C. Barry y col (9) han estudiado mediante *Scanning Electron Microscopy (SEM)* y *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)* una serie de partículas de NiS extraídas por este método y clasificadas en dos grupos: unas que denominan *clásicas* y otras *atípicas* que presentan una forma ovalada y una textura más suave. Concluyeron que la composición de todas las inclusiones con color amarillo-oro eran de sulfuro de níquel con un rango de composiciones de $\text{Ni}_{52}\text{S}_{48}$ a $\text{Ni}_{48}\text{S}_{52}$ y son peligrosas y provocan fractura en el vidrio. Según los autores del trabajo, la diferencia significativa entre inclusiones

pasivas y peligrosas está en la diferencia de composición sino en la diferencia del tipo de material en los poros internos. Las inclusiones pasivas tienen carbón en el interior de sus poros, mientras que las peligrosas tienen Na_2O .

El sulfuro de níquel se forma en la mezcla vitrificable, antes de la fusión por la acción del sulfato de sodio, de un compuesto de níquel y de un medio reductor. El producto formado funde por debajo de 1000°C .

El aporte de azufre en el vidrio viene dado por el sulfato de sodio, calcio o bario que se usan como afinantes. La cantidad de azufre proveniente de la combustión es despreciable.

La introducción de níquel viene dada por los dispositivos construidos con aceros inoxidables y refractarios, como son las cajas de agua, bullonerías, quemadores, agitadores, etc. Algunas materias primas se someten a una acción mecánica en aparatos constituidos por aleaciones de níquel; también puede venir el níquel como contaminación de las mismas. El fuel puede contener hasta 100 ppm de níquel y de vanadio.

Los reductores son numerosos en la fabricación del vidrio: carbono mediante la adición voluntaria de carbon, coke, fuel en las mezclas vitrificables; metales en el calcín, cajas de agua, utensilios; atmósferas debidas a productos no quemados que producen CO ; sulfuros.

Swain (13,14) estudia la microfisuración que provoca la transformación de fase de inclusiones en vidrios templados térmicamente y los compara con los análisis de mecánica de fractura. Estima que la presión hidrostática resultante de la transformación de fase $\sigma \rightarrow \beta$ del NiS es de 834 MPa para una inclusión completamente pura y totalmente transformada.

Teniendo en cuenta las tensiones generadas por los diferentes coeficientes de dilatación entre el vidrio y el sulfuro de níquel que son del orden de -219 MPa, la presión hidrostática resultante dentro de la esfera transformada es de 615 MPa.

Las observaciones de vidrios templados con inclusiones de NiS que se han fracturado espontáneamente revelan que la fractura se inicia a partir de inclusiones superiores a $110\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro localizadas en el campo de tensiones a tracción en la mitad del vidrio plano. Inclusiones comprendidas entre 80 y $110\text{ }\mu\text{m}$ fueron responsables en algunos casos de fracturas espontáneas, mientras que por debajo de $80\text{ }\mu\text{m}$ no eran peligrosas y el campo de tensiones estaba comprendido entre 50 y 60 MPa (13,14).

2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1.-Observación visual y mediante microscopía óptica de luz reflejada.

Una serie de vidrios templados que han sido fracturados en distintos lugares de la geografía española han sido analizados con objeto de conocer la composición de las partículas metálicas causantes de la rotura. Antes de separar la zona de vidrio fracturado en donde se encuentra la bolita de sulfuro de níquel, observable a simple vista, se ha procedido a fotografiar dicha zona, tal y como se puede apreciar en la Fig. 1.

La morfología de la fractura que presentan los vidrios rotos por inclusiones de sulfuro de níquel es muy típica: alrededor de la inclusión metálica se forma una especie de ocho, también denominado alas de mariposa. A partir de dicha zona se generan una serie de figuras fragmentadas, típicas del vidrio templado.



Fig.1.-Observación visual de la partícula de NiS en el vidrio fracturado

Una amplia zona en donde se encuentra la inclusión metálica se separa cuidadosamente del resto del acristalamiento fracturado mediante láminas de plástico adheridas a ambos lados de la hoja de vidrio. Cuando los vidrios son monolíticos es difícil que los fragmentos se mantengan unidos y de ahí la dificultad de obtener muestras de estudio. No sucede lo mismo cuando se trata de vidrios laminados en donde es posible rescatar la zona que contiene la inclusión metálica. En este caso es necesario introducir los vidrios que contienen la inclusión en alcohol con objeto de liberar al vidrio laminar de la hoja de polivinil butiral. Ambos trozos de vidrio que contienen la bolita de NiS, se han observado mediante microscopía óptica de luz reflejada. En uno de los trozos se encuentra la inclusión metálica propiamente dicha y en el otro contiene la huella de dicha partícula, denominada *cuna*.

En la Fig. 2 se pueden apreciar la partícula metálica en el centro de la sección transversal del vidrio. A partir de la misma hay una pequeña zona de fractura y a continuación una amplia zona lisa que corresponde a la

zona de *smooth mirror* de la superficie de fractura que se forma alrededor de la inclusión metálica debido a las grandes tensiones a tracción a que está sometido el vidrio en el centro provocadas por el proceso de templado térmico. A partir de dicha zona “espejada” aparece la zona de *hackel*, no representada en la figura, correspondiente a la región de fractura propiamente dicha.



Fig.2.-Observación MOR de la partícula de NiS en el vidrio.

En la Fig.3 se representa la partícula de NiS y la fractura que genera a su alrededor. Como se puede observar en la figura la inclusión metálica presenta una forma esférica cuya superficie tiene un aspecto rugoso, es de color amarillo oro tal y como se ha referenciado en la literatura (6)



Fig.3.-Observación MOR de la partícula de NiS en el vidrio

2.-Observación por MEB-EDX

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) equipado con un espectroscopio de energías dispersivas (EDX) se ha podido analizar dichas inclusiones, confirmando la existencia de NiS y otros elementos que contiene la inclusión.

En la Fig. 4 se presentan la morfología la bola de NiS. Como se puede observar presenta un aspecto rugoso y algunas de las zonas de la superficie están muy deterioradas.

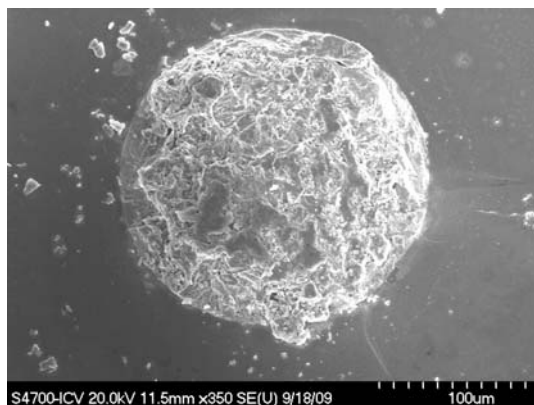


Fig. 4.-Aspecto que presenta la bola de NiS, observada por microscopía electronica de barrido (MEB)

Del análisis mediante MEB-EDX de una de las partículas, Fig.5 y Tabla 1, se deduce que la naturaleza de la inclusión es de sulfuro de níquel. No obstante hay zonas que están enriquecidas en Ni, es decir como si no se hubiese completado totalmente la formación de NiS. En algunas de las zonas analizadas se detecta la presencia de hierro y de níquel metálico. También se ha detectado la presencia de vidrio encima de la partícula.

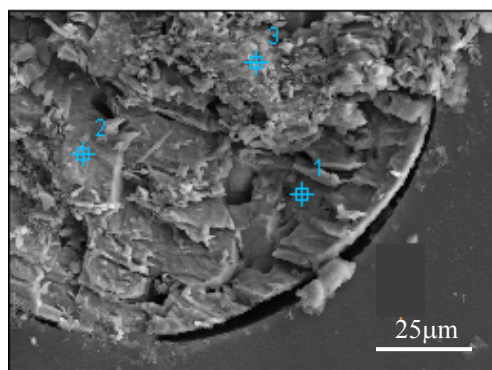


Fig. 5.-Análisis mediante MEB-EDX de una partícula de NiS.

Tabla I

	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	NiO
1		25.31	3.32	0.49	0.92	69.96
2		3.78	58.98		0.26	36.98
3	3.48	8.05	20.58		1.03	66.86

CONCLUSIONES

Una de las causas principales de fractura de los vidrios templados térmicamente es debida a las inclusiones metálicas de NiS que se generan durante la fusión.

El análisis por MOLR nos muestra la inclusión en el centro del vidrio, es decir, la zona sometida a tracción, causa fundamental para que rompa el vidrio.

El análisis por MEB-EDX indica la existencia dentro de la partícula de NiS de zonas más enriquecidas en Ni. También se ha detectado la presencia de hierro y níquel metálico dentro de la partícula metálica que podrían ser los agentes nucleantes de la formación del NiS.

Bibliografía:

- [1] BAO Yiwang, Mr. YANG Jianjun, Mr SHL Xinyong, Another cause for spontaneous breakage of tempered glass-silicon particles in tensile zone. Glass Performance Days 2007. 7001-703.
- [2] European Norms: EN 14179-1-2 2005. Title of Standard, Glass in Building, Heat-soaked thermally-toughened soda lime silicate safety glass.
- [4] J.E.R. Ballantyne, CSIRO, División of Building Research, Melbourne, Australia, Report 061-5 (1961),
- [6] R. Wagner, Glastechn. Ver. **50** (1977) Nr. 11, S. 296-300)
- [8] T. Ford, International Conference on Building Envelope Systems and Technology. University of Bath, April 1977.
- [9] An electron microscopic study of nickel sulfide inclusions in toughened glass. Journal of Material Science **36** (2001) 3721-3730).
- [13] Swain M.V. Nickel sulphide inclusions in glass: an example of microcracking induced by a volumetric expanding a phase change. J. Mat Science, 1981; 16: 151-158.
- [14] Swain M.V. A fracture mechanism description of the microcracking about NiS inclusions in glass. J. Non Crystalline Solids, 1980; 38-39: 451-456.