

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SOLIDA,  
DENTRO DE LA REGION FORMADORA DE VIDRIO  
EN EL SISTEMA  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Por

BELLANIRA GARZA MONTÓYA

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
con orientación a Ingeniería Cerámica

Agosto, 2004

ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SOLIDA,

DENTRO DE LA REGION FORMADORA DE VIDRIO

EN EL SISTEMA

Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>

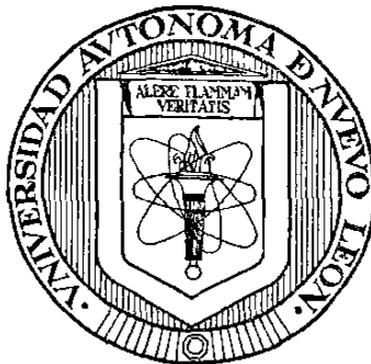
TD  
Z5320  
FCQ  
2004  
.G37

2004



m

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA, DENTRO DE  
LA REGIÓN FORMADORA DE VIDRIO EN EL SISTEMA**



**Por**

**BELLANIRA GARZA MONTOYA**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS  
con orientación a Ingeniería Cerámica**

**Agosto, 2004**

487 779

TD  
Z5521  
FCQ  
2004  
.E37



FONDO  
TESIS

ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA, DENTRO DE LA  
REGIÓN FORMADORA DE VIDRIO EN EL SISTEMA  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Aprobación de la Tesis:

---

Dra. Patricia Quintana Owen  
Presidente

---

Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal  
Secretario

---

Dra. Cecilia O. Rodríguez González  
1er. Vocal

---

Dra. María Idalia del C. Gómez de la Fuente  
2do. Vocal

---

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo  
3er. Vocal

---

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## **AGRADECIMIENTOS**

De manera especial me permito reconocer la asesoría y dirección de la Dra. Patricia Quintana Owen quién diseñó el trabajo experimental e hizo la revisión del manuscrito de la tesis.

A los directivos y personal de la Facultad de Ciencias Química, quienes en todo momento manifestaron su calidad humana, ética, excelencia profesional y espíritu de servicio: actitudes y acciones que reafirmaron en mí la certeza de que es un orgullo y una responsabilidad ser egresado de la UANL.

Al Instituto Tecnológico de Zacatepec donde tengo el privilegio de servir a mi país, por su inconmensurable respaldo para mi desarrollo personal y profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico, becario No. 153981.

Hago extensivo este reconocimiento a mi familia y amigos, quienes en todo momento manifestaron su confianza así como por su desinteresado apoyo y comprensión.

## RESUMEN

**Bellanira Garza Montoya**

**Fecha de Graduación: Agosto, 2004**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio: *ESTUDIO DE LAS REACCIONES EN FASE SÓLIDA, DENTRO DE LA REGION FORMADORA DE VIDRIO EN EL SISTEMA  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$***

**Número de páginas: 179**

**Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica.**

**Área de Estudio: Ciencia y Tecnología del Vidrio**

**Propósito y Método del Estudio:**

El interés de este trabajo de investigación es establecer nuevas formulaciones para la fabricación del vidrio sódico-cálcico que favorezcan la reacción total sólido-sólido en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , y eviten la presencia de la sílice libre a temperaturas de la fusión de la fase vítrea. Se estudió el efecto de utilizar materia prima en forma compacta; el efecto de adicionar vidrio de reciclaje sobre la reactividad y se analizó el comportamiento de la pre-calcinación de las mezclas y su efecto en la fusión del vidrio.

Para desarrollar este trabajo de investigación se seleccionaron nueve composiciones dentro de la región formadora de vidrio sódico-cálcico en el área delimitada por las fases  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{SiO}_2$ . Las reacciones se llevaron a cabo por estado sólido, con material prensado y en forma de polvo, y se sometieron a un tratamiento térmico sucesivo desde  $400^\circ$  hasta  $900^\circ\text{C}$  en

intervalos de 50°C, durante 6 horas en cada tratamiento. Las mezclas se caracterizaron previamente al tratamiento térmico, por análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-ATG). Se analizó la evolución de las reacciones por estado sólido y la interacción entre las fases durante el calentamiento, por difracción de rayos X en polvos (DRX) y microscopía óptica. Se eligieron las mezclas que presentaron una reacción total de la sílice por estado sólido antes de la fusión y se estudió el efecto de la adición de vidrio de reciclado (*cullet*).

Finalmente, se efectuó la obtención de los vidrios, para ello, la fusión de las mezclas se realizó utilizando materia prima de origen industrial con y sin pre-calcinado. Se analizó la calidad de los vidrios sintetizados determinando su homogeneidad, la composición química por fluorescencia de rayos X (FRX) y se midieron algunas propiedades físicas como son el punto de suavizado, punto de recocido inferior y superior y la densidad.

### **Contribuciones y Conclusiones:**

La región de soluciones sólidas formada entre las composiciones  $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:2\text{SiO}_2$  y  $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$  pueden ser utilizados como material pre-calcinado libres de  $\text{CO}_2$  para la fabricación de vidrio sódico-cálcico comercial, dado que mostraron una elevada reactividad a temperaturas menores de 1000°C y la fase vítrea se forma a partir de 1150°C.

Las mezclas con contenido de 50% de sílice compactadas y precalcínadas favorecen la formación del carbonato doble de sodio y calcio, que promueven la disolución total de la sílice en fase sólida a 650°C. Además, se

determinó que la adición de vidrio de recicló (hasta un 30%) incrementa la reactividad entre los componentes.

A partir de la mezcla pre-calcinada a 800°C durante una hora, con una proporción de 30% de soda, 20% de cal y 50% de arena, se sintetizó un vidrio a 1450°C ajustando su composición final a: 74.1 SiO<sub>2</sub>, 15 Na<sub>2</sub>O, 10CaO y 0.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El producto final mostró excelentes propiedades de viscosidad y características visuales, una buena homogeneización y transparencia, con un tamaño de burbujas adecuado lo cual permitirá su remoción durante la etapa de fusión y disminuirá el tiempo total de estancia en el horno

**FIRMA DE LA DIRECTORA DE TESIS:**

  
DRA. PATRICIA QUINTANA OWEN

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN . . . . .	1
1.1 Antecedentes y Justificación . . . . .	6
1.2 Características del Vidrio . . . . .	17
1.2.1 Clasificación . . . . .	17
1.2.2 Estructura de los Vidrios de SiO <sub>2</sub> . . . . .	19
1.2.3 Estado Vítreo . . . . .	21
1.2.4 Materias Primas para la Fabricación de Vidrio Sódico-Cálcico. . . . .	23
1.2.5 Las Burbujas en los Vidrios Sódico-Cálcico . . . . .	27
1.3 Diagrama de Fases . . . . .	28
1.3.1 Sistema Ternario Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	32
1.3.2 Diagrama Isotérmico a 770°C del Sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	35
1.3.3 Sistema Ternario Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -CaSiO <sub>3</sub> . . . . .	36
1.3.4 Diagramas de Fases Binarios Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> , CaO-SiO <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> O-CaO. . . . .	37
1.4 Objetivos . . . . .	38
1.4.1 Objetivo General . . . . .	38
1.4.2 Objetivos Específicos . . . . .	38
1.5 Hipótesis . . . . .	39
2. MATERIALES Y MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS . . . . .	40
2.1 Reacción por Estado Sólido Utilizando Reactivo Analítico . . . . .	43
2.1.1 Tratamiento Térmico. . . . .	43
2.2 Caracterización de las Mezclas . . . . .	45
2.2.1 Difracción de Rayos X. . . . .	45
2.2.2 Microscopia Óptica. . . . .	46
2.2.3 Análisis Térmico . . . . .	46
2.3 Adición de Vidrio de Reciclo . . . . .	47
2.4 Reacción por Estado Sólido Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial . . . . .	49
2.5 Proceso de Obtención de Vidrios . . . . .	52

Capítulo	Página
3. RESULTADOS. . . . .	55
3.1 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Reactivos Analíticos . . . . .	56
3.1.1 Composiciones con 50% Molar de SiO <sub>2</sub> . . . . .	57
3.1.2 Composiciones con 57% Molar de SiO <sub>2</sub> . . . . .	63
3.1.3 Composiciones con 66% Molar de SiO <sub>2</sub> . . . . .	68
3.1.4 Influencia de la Compactación de la Materia Prima sobre la Reactividad de las Mezclas . . . . .	73
3.1.5 Adición de Vidrio de Reciclo. . . . .	77
3.2 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial con y sin Vidrio de Reciclo . . .	84
3.3 Análisis Térmico. . . . .	94
3.3.1 Mezclas Utilizando Reactivo Analítico. . . . .	94
3.3.2 Materia Prima de Origen Industrial con Diferente Concentración de Vidrio de Reciclo . . . . .	99
3.4 Fusión y Caracterización de los Vidrios . . . . .	103
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS . . . . .	109
4.1 Efecto de la Reactividad de la Materia Prima . . . . .	110
4.2 Influencia de la Compactación de la Materia Prima sobre la Reactividad de las Mezclas . . . . .	118
4.3 Efecto de la Adición de Vidrio de Reciclo . . . . .	122
4.4 Comportamiento de la Pre-calcinación de la Materia Prima y su Efecto en la Fusión del Vidrio Sódico-Cálcico . . . . .	126
5. CONCLUSIONES. . . . .	133
BIBLIOGRAFÍA . . . . .	135
APÉNDICES . . . . .	143
APÉNDICE A. – El vidrio a través del tiempo . . . . .	144
APÉNDICE B. – Definiciones del vidrio . . . . .	147
APÉNDICE C. – Diagrama de fases Na <sub>2</sub> O–SiO <sub>2</sub> . . . . .	149
APÉNDICE D. – Diagrama de fases CaO–SiO <sub>2</sub> . . . . .	151

APÉNDICE E. – Diagrama de fases $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ . . . . .	153
APÉNDICE F. – Análisis semicuantitativo de formación de fases con la temperatura en las mezclas de reactivo analítico puro, como polvo y compactadas en forma de pastilla . . . . .	155
APÉNDICE G. – Análisis semicuantitativo efectuado por difracción de rayos x durante el tratamiento térmico. Las mezclas se hicieron con reactivo analítico y reciclo (10 Y 30%) en forma de polvo y de pastilla . . . . .	165
APÉNDICE H. – Análisis semicuantitativo de la formación de fases con relación a la temperatura por (DRX) para las mezclas que se hicieron a partir de arena, caliza y soda con 10 y 30 % en peso de material de reciclo . . . . .	170
APÉNDICE I. – Termograma (ATD–TG) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	176
APÉNDICE J. – Termograma (ATD–TG) $\text{CaCO}_3$ . . . . .	178

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Ventajas y desventajas de las patentes descritas . . . . .	16
II. Clasificación de vidrios según su composición . . . . .	18
III. Relación de los picos característicos para identificar las fases presentes en las composiciones estudiadas . . . . .	46
IV. Análisis químico del vidrio de procedencia industrial. . . . .	48
V. Composición final de tres mezclas al agregar 10 y 30 % en peso de vidrio de recicló . . . . .	49
VI. Análisis químico de la materia prima de procedencia industrial . . .	50
VII. Puntos fijos de viscosidad y densidades de los tres vidrios. . . . .	104
VIII. Composición química del vidrio obtenido a partir de materia prima de origen industrial pre-reaccionada a 800 °C (1h) . . . . .	105
IX. Variación en el contenido de SiO <sub>2</sub> libre (%) en las composiciones estudiadas, con el tratamiento térmico . . . . .	117
X. Comparación de la pérdida de CO <sub>2</sub> teórico y experimental (% en peso). . . . .	122

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Diferencias entre SiO <sub>2</sub> cristalino y vítreo. . . . .	20
2. Diagrama por difracción de rayos x correspondiente a un vidrio sódico-cálcico comercial . . . . .	21
3. Grafica típica de Entalpía-Temperatura en el enfriamiento de un líquido para producir un material cristalino y uno vítreo . . . . .	22
4. Sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> . . . . .	34
5. Sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> a 770°C . . . . .	35
6. Equilibrio de fases del sistema Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> -CaSiO <sub>3</sub> . . . . .	36
7. Composiciones estudiadas en el sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> dentro de la región comprendida por las fases Na <sub>4</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub> -Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> -SiO <sub>2</sub> . . . . .	42
8. Distribución del tamaño de partícula de la materia prima Industrial arena (SiO <sub>2</sub> ), caliza(CaCO <sub>3</sub> ), soda (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) . . . . .	51
9. Perfil del tratamiento térmico en la producción del vidrio . . . . .	53
10. Evolución de la composición 1:1:2 (polvo) con la temperatura . . . . .	60
11. Evolución de la composición 1:1:2 (pastilla) con la temperatura. . . . .	61
12. Análisis semicuantitativo de la formación de fases con la temperatura, en las composiciones con 50 % molar de SiO <sub>2</sub> (1:2:3, 1.25:1.75:3, 1:1:2) . . . . .	62
13. Evolución de fases con la temperatura de la composición 2:1:4 (polvo) . . . . .	65
14. Evolución de la composición 2:1:4 (pastilla) con la temperatura . . . . .	66

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
15. Análisis semicuantitativo de la formación de fases en las mezclas con 57 % molar de SiO <sub>2</sub> (1:2:4, 1.5:1.5:4, 2:1:4), con temperatura. . . . .	67
16. Evolución de la composición 1:2:6 (polvo) con la temperatura . . . . .	70
17. Evolución de la composición 1:2:6 (pastilla) con la temperatura . . . . .	71
18. Evolución de la formación de fases con la temperatura en las composiciones con 66 % molar de SiO <sub>2</sub> (1:2:6, 1:1:4, 2:1:6) . . . . .	72
19. Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 50 % de sílice . . . . .	74
20. Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 57 % de sílice . . . . .	75
21. Gráficas comparativas de pérdida de peso total con la temperatura en las composiciones con 66 % de sílice . . . . .	76
22. Evolución en la formación de fases en la composición 2Na <sub>2</sub> O:1CaO:4SiO <sub>2</sub> al adicionar 10 y 30 % de vidrio de reciclado . . . . .	78
23. Evolución en la formación de fases en la composición 1.25Na <sub>2</sub> O:1.75CaO:3SiO <sub>2</sub> con adición de 10 y 30 % de vidrio de reciclado. . . . .	80
24. Evolución en la formación de fases en la composición 1Na <sub>2</sub> O:1CaO:2SiO <sub>2</sub> con adición de 10 y 30 % de vidrio de reciclado . . . . .	81
25. Tratamiento térmico de la mezcla de reactivo analítico con 10% de vidrio reciclado en la composición 1:1:2 . . . . .	82
26. Formación de fases con la temperatura, de la mezcla 1:1:2 con reactivo analítico y 30 % de vidrio reciclado. . . . .	83
27. Evolución en la formación de fases en la composición 2Na <sub>2</sub> O:1CaO:4SiO <sub>2</sub> a partir de materia prima con adición de 0,10 y 30 % de vidrio de reciclado. . . . .	86
28. Composición 1.25Na <sub>2</sub> O:1.75CaO: 3SiO <sub>2</sub> (1.25:1.75:3) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclado . . . . .	88
29. Evolución de la composición 1:1:2 con temperatura utilizando materia prima . . . . .	90

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
30. Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima con 10 % de vidrio reciclado . . . . .	91
31. Evolución de la composición 1:1:2 con la temperatura. Materia prima con 30 % de vidrio reciclado . . . . .	92
32. Composición $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$ (1:1:2) con adición de 0,10 y 30 % peso de vidrio de reciclo . . . . .	93
33. Análisis de ATD–TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$ . . . . .	95
34. Análisis de ATD–TG de la composición $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ . . . . .	97
35. Análisis de ATD–TG de la composición $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:6\text{SiO}_2$ . . . . .	98
36a. Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda sin adición de vidrio de reciclo. . . . .	100
36b. Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 10% de vidrio de reciclo . . . . .	101
36c. Análisis de ATD–TG de la composición $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$ formada a partir de arena, caliza y soda con adición de 30% de vidrio de reciclo. . . . .	102
37. Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación (ampliación 100X). a) sin pre–calcínación de la mezcla b) pre–calcínando a 800°C durante una hora y c) pre–calcínando a 800°C (0.5h) y 850°C (0.5 h) . . . . .	107
38. Efecto comparativo que presentan las burbujas en la vitrificación con adición de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ como afinante (ampliación 100X) a) sin pre–calcínación de la mezcla b) pre–calcínando a 800°C durante una hora y c) pre–calcínando a 800°C (0.5h) y 850°C (0.5h). . . . .	108
39. Composiciones analizadas en este estudio, señaladas con un punto ● sobre el diagrama isotérmico a 770 °C tomado de Moir y Glasser, 1976. . . . .	113

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
40. Variación de la sílice libre con la temperatura, en las composiciones 1:1:2, 1.25:1.75:3 y 2:1:4 a partir de reactivos analíticos y materia prima industrial, con 0, 10 y 30 % de vidrio de reciclado . . . . .	125
41. Evolución de la reactividad de la materia prima con el tiempo de quemado a 800 °C de la mezcla 3Na <sub>2</sub> O:2CaO:5SiO <sub>2</sub> . a) sin moler y b) molida a ≤ 45 μm. . . . .	128

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

El vidrio en su estado natural es uno de los materiales más antiguos utilizado por el hombre. El hombre primitivo utilizó la obsidiana de origen volcánico para la manufactura de instrumentos de defensa (puntas de flecha, lanzas y cuchillos), de artículos domésticos y de joyería, hasta transformarse en un importante objeto de comercio durante el Neolítico y la Edad de Bronce [Steinert, 1969]. Los primeros objetos artificiales de vidrio reportados son originarios de Egipto (~7000 años a.C.) y Mesopotamia (~4,500 años a.C.), fueron manufacturados por fusión de combinaciones de sal (NaCl), arena (SiO<sub>2</sub>) y probablemente con huesos (CaO) [Shelby, 1997]. La calidad de los diversos objetos mejoró con el paso del tiempo, hasta llegar a construir y diseñar los magníficos vitrales coloreados de las grandes catedrales de Europa y de Asia Menor. Posteriormente durante el Renacimiento, la astronomía y la biología tuvieron un importante desarrollo gracias a la aplicación de los lentes ópticos utilizados en los telescopios y microscopios [Williams, 1998]. Sin embargo, el avance más significativo en relación con su tecnología, fue a partir de 1867 cuando se utilizó el carbón en lugar de la madera para calentar los hornos mejorando su funcionamiento, se introdujeron las primeras máquinas semi-automatizadas en las fábricas y el soplado por la boca fue

progresivamente sustituido por el chorro de aire comprimido en moldes metálicos [Fernandez Navarro, 1991]. Estos cambios, provocados por la revolución industrial, dieron lugar a que la fabricación de vidrio se convirtiera en una industria de producción masiva. Recientemente, la fabricación de las fibras ópticas para reemplazar los conductores metálicos, han revolucionado la industria de las telecomunicaciones, permitiendo un flujo de información más eficiente a nivel mundial [Shelby, 1997]. En el Apéndice A se presenta un resumen sobre el desarrollo histórico del vidrio.

Es importante destacar que el 90% de la producción mundial de vidrio es de tipo sódico-cálcico [Schaeffer, 1998]. Este material imprescindible en la vida diaria, está constituido prácticamente de arena de sílice que en forma pura funde a temperaturas elevadas hasta 1700°C; por consiguiente, en la fabricación del vidrio se añade soda para reducir su temperatura de fusión e incrementar la trabajabilidad del vidrio a temperaturas moderadas, además se añade cal para aumentar la durabilidad del material y ajustar la viscosidad. La composición del vidrio puede encontrarse en un intervalo amplio de composiciones entre los siguientes límites: de 60–75 % sílice, 12–18 % soda y 5–12 % cal, de tal manera que permite procesar una gran diversidad de productos dependiendo de la composición: vidrio plano estirado, vidrio plano flotado, envases, servicio de mesa, bombillas y tubos, material de laboratorio y material de uso farmacéutico [Fernández Navarro, 1991].

El principio de fabricación del vidrio ha permanecido invariable desde sus comienzos, pues las principales materias primas y las temperaturas de fusión

no se han modificado. Sin embargo, el desarrollo de una producción a gran escala y el incremento de la velocidad en la manufactura de los productos de vidrio ha originado que se realicen algunas transformaciones en el proceso, como modificar la materia prima, variar sus proporciones o su presentación, utilizar por ejemplo material prensado [Urabe,1992] o efectuar tratamientos previos antes de la fusión [Demarest, 1990; Dickinson, 1991; Fairchild y Hockman, 2001; Pita y Bolio, 2000].

Actualmente, se han encontrado diferentes composiciones combinadas con la materia prima tradicional han hecho posible modificar sus propiedades físicas y químicas, por lo que se dispone de una amplia gama de tipos de vidrios con diversas aplicaciones que pueden utilizarse como: láser dosímetros de radiaciones y pantallas electroluminiscentes con base en vidrios fotosensibles, [Kreidl, (1945); Rindone, (1966); Weyl, (1967)], vidrios con propiedades de conductores eléctricos [Hakim y Uhlmann 1971], etc. Las tendencias en investigación en los vidrios sódico-cálcicos se enfocan principalmente en desarrollar nuevos métodos de síntesis como el de sol-gel [Saravanapavan y Hench, 2003; Laudisio y Branda, 2000]; en el estudio de los efectos que presenta la radiación electromagnética [Kiyohashi, et al. 2000; Machishita y Nakaya 2000; Kitayama y Kita, 2000; Uchino, et al. 2000]; en la implantación de nanopartículas [Stepanov, et al. 1999 y 2000]; en el estudio sobre la desvitricación y separación de fases [Gu, et al. 2000; Mastelaro, et al. 2000] y en la solubilidad de los gases en el fundido para la eliminación de burbujas [Hapanowicz y Condrate, 1996; Buhler, 1999]; entre otras.

La manufactura industrial de los vidrios sódico-cálcicos, que incluyen contenedores para empaque, vidrio flotado utilizado para ventanas de edificios y vidrios automotrices, presenta actualmente importantes retos científicos y tecnológicos como son el incrementar la calidad y la reproducibilidad de las especificaciones en el producto. Para cumplir con estas condiciones es necesario considerar los desafíos energéticos, ecológicos y económicos que demanda la sociedad actual. Los retos energéticos incluyen el diseño de nuevos hornos, selección de combustibles para la obtención de un 100 % de combustión, el reciclaje del vidrio y la reutilización del calor proveniente de los hornos de fusión. Los ecológicos consideran un estricto control del medio ambiente para evitar las emisiones que afectan la calidad del aire. El económico presenta la necesidad de optimizar las operaciones del proceso, mejorar el rendimiento de las plantas, obtener menores tiempos de respuesta, incrementar la capacidad en el horno y sobre todo asegurar la calidad del producto [Schaeffer, 1998].

Frente a estos retos y exigencias que enfrenta la industria del vidrio sódico-cálcico, el interés de este trabajo de investigación es identificar aquellas formulaciones que favorezcan la reacción total sólido-sólido que eviten la presencia de la sílice sin reaccionar, en las temperaturas de fusión de la mezcla vítrea, analizar el efecto que tiene sobre la reactividad la incorporación de vidrio reciclado y el efecto de utilizar la materia prima en forma compacta (pastillas) o como un polvo.

El desarrollo de este estudio está integrado en cinco capítulos. En el primero se presentan los trabajos publicados en la literatura científica que muestran los avances realizados en la búsqueda de nuevas composiciones pre-calcinadas para ser utilizadas como materia prima. Se presenta además un panorama del desarrollo teórico, los fundamentos de la formación del vidrio y finaliza con la presentación de los objetivos y las hipótesis. En el capítulo 2 se explican las razones consideradas para la elección de las composiciones seleccionadas, tomando como base los diagramas de fases reportados en la literatura, las características de las materias primas y el desarrollo experimental para el estudio y la caracterización de las composiciones y por último el procedimiento propuesto para la síntesis del vidrio utilizando materia prima de origen industrial. En el capítulo 3 se presentan de manera amplia los resultados obtenidos en el análisis de la evolución de las reacciones químicas por estado sólido por efecto de la temperatura, utilizando las técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico y microscopía óptica y la caracterización de algunas propiedades físicas del producto terminado, como son la temperatura de los puntos fijos y la densidad. En el capítulo 4 se presenta la discusión de los resultados para analizar el efecto de compactación de la materia prima y su influencia sobre la reactividad de las mezclas, previa al proceso de fusión; además se estudia la adición de vidrio de reciclaje y se compara la influencia en la reactividad de los componentes entre mezclas sintetizadas con reactivo analítico o utilizando materia prima de origen industrial. Finalmente en el

capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas de este trabajo de investigación.

## **1.1 Antecedentes y Justificación**

La fabricación del vidrio sódico-cálcico es un proceso que consiste en mezclar arena, caliza, soda y pequeñas cantidades de otros materiales para mejorar su calidad. Esta mezcla se somete a un tratamiento térmico hasta alcanzar temperaturas superiores a 1,300 °C. Los materiales por acción del calor se transforman en distintas fases cristalinas que a temperaturas elevadas forman una fase fundida homogénea denominada mezcla vitrificable.

El proceso de vitrificación consiste en seis etapas: 1) reacción de los componentes y formación del vidrio; 2) disolución del excedente de sílice sin reaccionar; 3) afinado y homogeneización; 4) reposo y acondicionamiento térmico; 5) conformación; 6) enfriamiento y recocido. Las primeras cuatro se llevan a cabo dentro del horno de fusión.

Durante este proceso los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones, como la evaporación del agua de humedad, la deshidratación de sales y disociación de los carbonatos y sulfatos, la transformación de fases cristalinas, la reacción entre las diferentes especies químicas, fusión y la disolución de especies químicas en el fundido [Fernández Navarro 1991].

Algunos problemas que presenta el proceso de fabricación de vidrio sódico-cálcico actualmente son:

- Desprendimiento de gases a la atmósfera ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ).
- Presencia de burbujas en el producto debido a la formación de gases en el horno de fusión.
- Baja vida media del horno, debido a estancias largas del fundido en el horno de fusión.
- Desaprovechamiento de la capacidad del horno con relación al volumen de reactivos – producto, debido al desprendimiento de gases de los reactivos en el horno de fusión.
- Presencia de  $\text{SiO}_2$  libre (sin reaccionar) a la temperatura de fusión.
- Temperaturas de fusión elevadas, ocasionadas principalmente para promover la disolución de  $\text{SiO}_2$  que no ha reaccionado que está presente en el fundido.

Para resolver algunos de estos problemas es necesario modificar los procesos y/o los materiales y optimizar la producción del vidrio, disminuir la energía, incrementar su producción y perfeccionar la calidad [Schaeffer, 1998].

Las condiciones deseables que deben obtenerse durante el proceso de fabricación de vidrio son: 1) eliminación de  $\text{CO}_2$  del horno de fusión ya que forma espuma y/o burbujas, que producen defectos en el producto y además disminuyen la capacidad del horno; 2) una disolución total del  $\text{SiO}_2$  antes de la temperatura de fusión para evitar impurezas en el vidrio y disminuir la

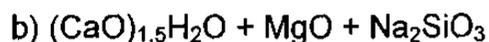
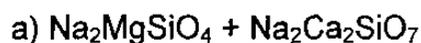
permanencia del fundido en el horno; 3) un ahorro de energía, debido a que la presencia de la sílice libre en el fundido origina mayor gasto energético.

Con el objeto de contribuir a mejorar las condiciones del proceso se realizó una extensa búsqueda bibliográfica de fabricación del vidrio sódico-cálcico encontrándose varias patentes relacionadas con este estudio. A continuación se describen sus ventajas y desventajas de las patentes que fueron publicadas en los últimos 15 años. Los datos reportados se transcriben respetando el estilo y la forma.

*i) Patente (U.S. 6,287,997). Método de producción de silicatos sintéticos usados en la fabricación de vidrio [Fairchild y Hockman, 2001].*

Proporciona un método para proveer materia prima para la fabricación de vidrio plano. La materia prima consiste primordialmente en hacer reaccionar CaO, MgO, H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> para sintetizar los silicatos. Considera que a partir del uso de silicatos sintéticos se obtienen los siguientes beneficios: la fabricación del vidrio se realiza a menor temperatura, se forma menor cantidad de gases volátiles y existe menor cantidad de cristobalita libre en el vidrio. Además propone utilizar la materia prima en forma compacta (pellets).

Reportan tres diferentes procesos para obtener vidrio plano de composición 13.3 % Na<sub>2</sub>O, 8.6 % CaO, 4.1 % MgO, 74.1 % SiO<sub>2</sub>, a partir de silicatos sintéticos obtenidos en una primera etapa. Estos silicatos fueron caracterizados por difracción de rayos X y son:



c)  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (98%) diopsida

El método comprende la mezcla de los silicatos sintéticos, adicionando alguno de los siguientes compuestos: a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y  $\text{SiO}_2$  c)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para ajustar la fórmula final del vidrio y producir el fundido. El origen del calcio y del magnesio proviene de uno o varios de los siguientes materiales: wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), diopsida ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), akermanita ( $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), metasilicato de calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), cal ( $\text{CaO}$ ), dolomita ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ ). El silicato de sodio utilizado puede ser anhidro o hidratado.  $\text{Na}_2\text{O}_x \cdot \text{SiO}_2$  el intervalo de la composición (x) varía de 0.5 a 3.75,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{OSiO}_{2.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Las desventajas de esta patente son:

- Las cantidades y las materias primas están restringidas a los materiales propuestos en esta patente, así como la fórmula del vidrio plano que se desea producir.
- En la segunda etapa se adicionan carbonatos que originan la formación de  $\text{CO}_2$ , que es uno de los problemas que se desean minimizar.

ii) *Patente (WO 00/66,505). Método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de fórmulas de vidrio [Pita Szczesniewski y Bolio Arceo 2000].*

El objetivo principal de esta patente es proporcionar un método para la preparación de cargas pre-reaccionadas libres de  $\text{CO}_2$ . Las composiciones estequiométricas sintetizadas, dentro del intervalo de temperatura de 840 a 870°C, fueron:  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  y  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ . Estos silicatos se obtuvieron utilizando principalmente: sílice, carbonato de sodio, carbonato de

calcio, feldespato, dolomita y caolín. Posteriormente estos silicatos se utilizaron como materia prima en la fabricación de vidrio.

Los beneficios al utilizar estas materias primas pre-reaccionadas se presentaron en el fundido del horno con las siguientes características.

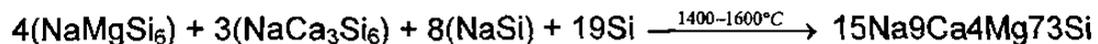
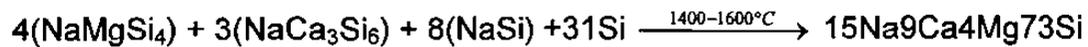
- Es un vidrio estable.
- Funde más rápido.
- No produce burbujas.
- La reacción entre sólido – sólido descarbonata entre 840 – 870 °C.
- Permite la posibilidad de mejorar la calidad del vidrio y/o incrementar el régimen de producción, así como reducir las condiciones de temperatura en el horno.
- Permite reducir emisiones al medio ambiente.
- Permite la posibilidad de incrementar la vida del horno y/o reducir el tamaño del horno, al utilizar rendimientos previamente igualados.

Se reportan cuatro métodos para la fabricación de vidrio, dos de ellos para producir vidrio sódico-cálcico de composición molar  $15\text{Na}_2\text{O}$ ,  $9\text{CaO}$ ,  $73\text{SiO}_2$  y las otras dos para la producción de vidrio plano cuya composición molar es  $15\text{Na}_2\text{O}$ ,  $9\text{CaO}$ ,  $4\text{MgO}$  y  $75\text{SiO}_2$ . Las proporciones se muestran en las siguientes ecuaciones químicas:

1. Vidrio sódico-cálcico



2. Vidrio plano



Las ventajas obtenidas con esta propuesta fueron que en la producción de 850 toneladas de vidrio plano se obtuvo una disminución de 50 °C en la temperatura de corona y de 65 °C en la temperatura de salida del horno; una reducción del 50 % en la producción de NO<sub>x</sub> y no se detectaron emisiones de partículas al medio ambiente.

Sin embargo, una de las desventajas principales es que utiliza metasilicato de sodio como materia prima y tiene el inconveniente de que es un material higroscópico; además se detectó la presencia de fundido antes de iniciar la fusión y la presencia de SiO<sub>2</sub> libre aún a temperaturas superiores de 1000 °C.

*iii) Patente (U.S. 5,100,840). Método de preparación de briquetas para el batch [Urabe, et al.1992].*

Esta patente provee un método para la preparación de material compacto (briquetas) para ser utilizadas en el proceso industrial por cargas (*batch*) para obtener vidrio.

Proponen el uso de briquetas hechas por compactación granular de los materiales adicionando un aglutinante ya que durante el manejo de las briquetas fuera del horno, es común que se fracturen originando la formación de polvos sueltos que contaminan el ambiente; por otro lado, el calentamiento de las briquetas se puede llevar a cabo utilizando la energía calorífica proveniente del horno de fusión. La mezcla propuesta de la materia prima utilizada presenta

la siguiente composición (% en peso): 60-65 sílice; 11-18 dolomita; 16-18 soda; 2-10 piedra caliza; 0.7-1 sulfato de sodio y 0.02 de carbón, que se utilizan en el horno de fusión.

La patente propone agregar un aglutinante como medio de unión entre los granos de la materia prima que puede ser agua, hidróxido de sodio o metasilicato de sodio.

La ventaja de esta propuesta está relacionada con el incremento de la fuerza de atracción entre los granos de la materia prima en seco, sin embargo, la formación de briquetas y la adición de aglutinantes higroscópicos aumenta el número de operaciones unitarias en el proceso e influyen en la composición del vidrio, respectivamente.

*iv) Patente (U.S. 5,004,706). Producción de vidrio fundido y los componentes del batch [Dickinson, 1991].*

Describe el desarrollo de un método para producir vidrio fundido a partir de cuatro composiciones diferentes. Los constituyentes principales del fundido son:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y opcionalmente silicato de magnesio. El método consiste en sintetizar, en una primera etapa, el silicato de sodio y calcio con relación molar 1:1:1 (N:C:S) y el silicato de sodio y magnesio (N:M:S). La obtención de estos compuestos se realiza entre 900 y 1000 °C, los cuales se identificaron por la técnica de difracción de rayos X. Se utilizaron los siguientes materiales: a) como fuente de calcio, wollastonita (pudiendo obtenerse de la reacción de  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  entre 1000 – 1300 °C), calumita, cal, piedra caliza o hidróxido de calcio; b) como fuente de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de

sodio; c) como fuente de sílice, arena; d) como fuente de magnesio, periclusa, MgO, para sintetizar N:M:S.

A continuación se describen los cuatro procesos que se realizaron:

1) Se utilizó 239.65 g de wollastonita que se quemó a 1000 °C junto con 218.33 g de soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); el producto que se obtuvo fue la fase N:C:S. El compuesto N:M:S se obtuvo de mezclar 622.23 g de arena, 5 g de MgO y 8.9 g de sulfato de sodio. El compuesto N:C:S se mezcló con N:M:S para formar un vidrio con una composición de: 73 %  $\text{SiO}_2$ , 1.4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.07 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.5 % MgO, 11 % CaO, 13.2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.5 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.3 %  $\text{SO}_3$ .

2) Se utilizaron 246.19 g de dolomita, 18.46 g de piedra caliza y 127.27 g de arena, se mezclaron y se quemaron a la temperatura de 1200 °C durante 2 horas. Al producto resultante, se le agregó 218.02 g de carbonato de sodio y se quemó a 1000 °C por una hora, obteniéndose una mezcla de N:C:S y N:M:S. Posteriormente, se agregó 601.5 g de arena y 8.9 g de sulfato de sodio, elevando la temperatura de la mezcla a 1480 °C para producir un vidrio de composición: 71.3 %  $\text{SiO}_2$ , 0.8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5.2 % MgO, 8.6 % CaO, 13.2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.5 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.3 %  $\text{SO}_3$ .

3) Se utilizaron 117.92 g de dolomita, 129.98 g de  $\text{CaCO}_3$  y 61.4 g de arena, y se quemaron a 1200 °C durante dos horas. Esta mezcla, junto con 216.48 g de soda, se calentó a 1000 °C por una hora para obtener N:C:S y N:M:S. Además se adicionaron 614.5 g de arena y 8.9 g de sulfato de sodio. El vidrio producto de esta reacción presenta la siguiente composición: 72.3 %  $\text{SiO}_2$ , 1.0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.1 % MgO, 10.7 % CaO, 13.1 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.5 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.2 %  $\text{SO}_3$ .

4) Se mezclaron 321.2 g de piedra caliza calcinada, 343.7 g arena y 597.5 g de soda, que se mezclaron en un reactor a 900 °C para formar N:C:S. Se añadieron a la mezcla 68.1 g de soda, 645 g de arena, 39.5 g de óxido de magnesio y 8.0 g de sulfato de sodio. El fundido presentó la siguiente composición: 72.5 % SiO<sub>2</sub>, 1.1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4.0 % MgO, 8.5 % CaO, 13.0 % Na<sub>2</sub>O, 0.5 % K<sub>2</sub>O, 0.3 % SO<sub>3</sub>.

La ventaja propuesta por esta patente es la obtención de los silicatos N:C:S y N:M:S sin observar fusión a 1000 °C, a diferencia de los procesos tradicionales donde la fusión inicia a 750 °C. Por otro lado, la síntesis de estos silicatos se realizó utilizando los gases provenientes del reactor de fusión. La desventaja es que, debido a la diversidad en las formulaciones y el tipo de materia prima que utiliza, se debe tener un cuidadoso control de la temperatura, para evitar fusiones parciales en el horno de fusión.

v) *Patente (U.S. 4,920,080). Método de fabricación de vidrio con reacción preliminar de los componentes del batch [Demarest Jr, 1990].*

Esta invención proporciona un método para la fabricación de vidrio efectuando una pre-reacción de dos porciones por separado. La primera se caracteriza por contener soda como componente mayoritario; la segunda porción se caracteriza por contener todo el calcio y/o el magnesio. Ambos se pre-calcan a 870 °C. Estas pre-reacciones se realizan preferentemente utilizando toda la sílice, luego se mezclan y se llevan a fusión. La ventaja propuesta en esta patente es que proporciona un producto libre de burbujas, además, menciona que produce un ahorro de energía de un 30 % por cada

hora de quemado. La desventaja es que, además de trabajar con dos mezclas pre-reaccionadas por separado, se requiere de un cuidadoso control de la temperatura en el horno de fusión.

Después de revisar los trabajos presentados en las patentes descritas, se detecta que hasta la fecha no se han resuelto todos los problemas que enfrenta la industria del vidrio durante el proceso de fabricación como son:

- El desprendimiento de gases a la atmósfera y la formación de burbujas en el producto.
- La vida media del horno es baja. Por la presencia de  $\text{SiO}_2$  libre (sin reaccionar)
- El desaprovechamiento de la capacidad del horno con respecto al volumen de reactivos y de productos.

En la TABLA I se presenta en forma resumida y comparativa las ventajas y desventajas de cada uno de los procesos descritos en las patentes desarrolladas previamente.

TABLA I

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PATENTES DESCRITAS

Patente	Ventajas	Desventajas
<i>Método de producción de silicatos sintéticos usados en la fabricación de vidrio</i> [Fairchild, et al. 2001].	<p>La temperatura para obtener el vidrio es menor.</p> <p>La formación de gases volátiles disminuye.</p> <p>Existe menor cantidad de cristobalita libre</p> <p>Capacidad de trabajar el material en forma compacta (<i>pellets</i>).</p>	<p>Restricción de cantidades y materias primas propuestas.</p> <p>Emisión de CO<sub>2</sub> debido a la adición de carbonatos en la etapa de fusión.</p>
<i>Método para preparar cargas pre-reaccionadas de materias primas para la producción de fórmulas de vidrio</i> [Pita Szczesniowski y Bolio Arceo 2000].	<p>Obtención de un vidrio estable.</p> <p>Reducción en la temperatura del proceso</p> <p>Eliminación de burbujas</p> <p>Descarbonatación entre 840-870 °C (reacción sólido-sólido)</p> <p>Mejora la calidad del vidrio e incrementa su producción.</p> <p>Reduce emisiones al medio ambiente</p> <p>Incrementa la vida útil del horno</p> <p>Reduce tamaño necesario de horno para rendimientos iguales.</p>	<p>Uso de metasilicato de sodio como materia prima, siendo un material higroscópico.</p> <p>Presencia de fundido antes de iniciar la fusión.</p> <p>Presencia de sílice libre a temperaturas superiores de 1000 °C.</p>
<i>Método de preparación de briquetas para el batch</i> [Urabe, et al. 1992].	<p>Incrementa la fuerza de atracción entre los granos de la materia prima en seco.</p>	<p>Los materiales propuestos como aglutinantes son higroscópicos.</p> <p>Aumentan las operaciones unitarias en el proceso.</p>
<i>Producción de vidrio fundido y los componentes del batch</i> [Dickinson, 1991].	<p>Obtención de silicatos N:C:S y N:M:S sin observar fusión a 1000 °C (en un proceso tradicional la fusión inicia alrededor de los 750 °C)</p> <p>La síntesis de los silicatos se realizó utilizando los gases provenientes del reactor de fusión</p>	<p>Exige un cuidadoso control de la temperatura para evitar fusiones parciales en el horno de fusión, debido a la diversidad de formulaciones y el tipo de materia prima utilizada.</p>
<i>Método de fabricación de vidrio con reacción preliminar de los componentes del batch</i> [Demarest, 1990].	<p>Proporciona un producto libre de burbujas</p> <p>Ahorro de energía de un 30 % por hora de quemado</p>	<p>Se utilizan dos mezclas pre-reaccionadas independientes.</p> <p>Requiere de un cuidadoso control de la temperatura en el horno de fusión para evitar fusiones parciales.</p>

## 1.2 Características del Vidrio

Los vidrios son conocidos como cuerpos vítreos, no se consideran cuerpos sólidos porque carecen de una estructura cristalina (característica, primordial de los cuerpos sólidos). Las características del estado vítreo son: a) no presentan orden de largo alcance en su estructura atómica; b) carecen de punto de fusión; c) presentan un intervalo de congelación denominado transición vítrea ( $T_g$ ). La American Society for Testing Material (A.S.T.M) en 1981 definió al vidrio como un *“producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización.”* Sin embargo, el comportamiento fisicoquímico de los vidrios, su composición química y el proceso de fabricación, han propiciado que a través del tiempo la definición del vidrio, se haya modificado. Actualmente, una descripción completa del vidrio es: sólido amorfo que carece de estructura periódica de largo alcance, que puede estar constituido por material orgánico, inorgánico o de una mezcla de ambos, obtenido por cualquier vía de preparación: por fusión, sol-gel, electro-deposición, bombardeo de neutrones etc. y que presenta una región de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). En el Apéndice B se presentan las definiciones más utilizadas que se han descrito en los últimos 80 años.

### 1.2.1 Clasificación

Tomando como base las clasificaciones propuestas por Dietzel, 1949 y Sun, 1946, e incluyendo nuevos tipos de vidrios se presenta una clasificación

general del vidrio de acuerdo a su composición en la TABLA II. En ésta se observa, que entre los vidrios inorgánicos elementales, se encuentran los representativos de los grupos VI y VI b del sistema periódico. Los elementos del grupo VI (azufre, selenio y telurio) forman vidrios aún en estado elemental y forman parte de nuevos vidrios binarios y ternarios de gran importancia debido a que presentan propiedades de semiconducción electrónica y transparencia en la región infrarroja [Cornet, 1975].

TABLA II

CLASIFICACIÓN DE VIDRIOS SEGÚN SU COMPOSICIÓN  
[Dietzel, 1948–1949; Sun, 1946]

Inorgánicos	Elementos	S, Se Bi, Ge (deposición de vapor a bajas temperaturas), Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au.
	Óxidos	SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO.
	Sales	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , GeSe <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .
		BeF <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> , AgI, ZnCl <sub>2</sub> .
HKSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O, Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .		
Orgánicos mixtos	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , AlN-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	
Orgánicos	Algunos Silicones.	
		Glicoles, azúcares, polímeros (polietileno, poliestireno, poliamidas etc.)

Además se han obtenido vidrios a partir de algunos metales y aleaciones desde hace más 50 años [Chaudhary, et al. 1980], y en la actualidad se

sintetizan vidrios mixtos obtenidos a temperatura elevadas (1750 °C) y formados con Si, Al, O, N y M (M representa un metal como Li, Mg, Ca, Y y La) a estos nuevos vidrios se les denomina de tipo sialon.

El grupo más importante de compuestos que dan lugar a la formación de vidrios son los óxidos, especialmente el SiO<sub>2</sub> y el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y constituyen los principales materiales que forman el vidrio comercial, debido a la diversidad de aplicaciones para elaborar objetos de uso cotidiano.

### 1.2.2 Estructura de los Vidrios de SiO<sub>2</sub>

La estructura básica del vidrio no debe poseer una periodicidad atómica de largo alcance como lo presentan los materiales cristalinos [Zachariasen, 1932]. El centro de la unidad estructural de los vidrios de silicato es el silicio. En su capa electrónica externa presenta una configuración  $3s^2 3p^2$ ; sin embargo, sólo requiere de una pequeña cantidad de energía para producir el desacoplamiento de uno de los electrones *s* para subir al nivel de un orbital *p*, lo que produce un estado de excitación del átomo y una mayor reactividad, favoreciendo la formación de cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ . Cada orbital tiene un electrón con spin paralelo y se repelen mutuamente alejándose entre sí formando una estructura en coordinación tetraédrica fundamental; el radio del Si  $sp^3$  es de 0.37 Å –Las estructuras poliédricas según las reglas cristal químicas de Pauling 1948 se limita a cationes pequeños  $r \leq 0.84 \text{ \AA}$ – Se considera a estos

grupos fundamentales como las estructuras primarias formadas por unidades de silicato  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ .

Las unidades tetraédricas se unen entre sí compartiendo uno o más oxígenos que se encuentran en los vértices para formar las redes vítreas de silicato. Los poliedros de oxígeno nunca pueden unirse por aristas o caras comunes [Warren, 1934; Zachariazen, 1932]. En la Figura 1 se muestra una representación plana de una red cristalina de sílice y de un retículo en desorden de sílice vítrea.

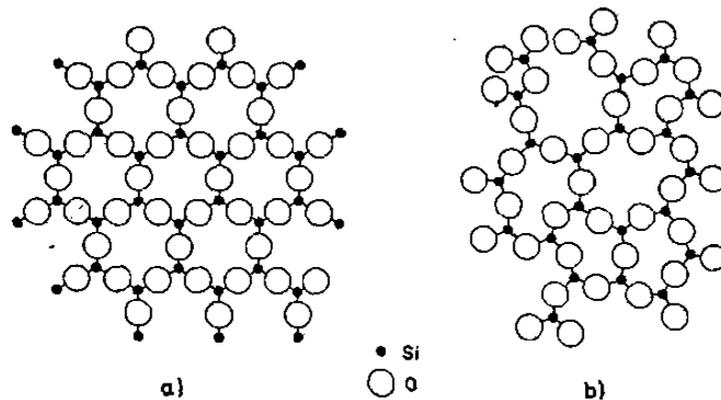


Figura 1 Diferencias entre  $\text{SiO}_2$  cristalino y vítreo. En a) se representa el esquema de la red cristalina de  $\text{SiO}_2$  y en b) una red de sílice vítrea [Zachariazen, 1932].

El diagrama de rayos X de la sílice vítrea presenta una banda difusa y ancha, cuya posición corresponde a los ángulos de reflexión de las líneas de uno de los polimorfos de la sílice cristalina. La fase que se observa es la cristobalita que es el polimorfo que se forma a la temperatura en que el vidrio

alcanza su rigidez [Randall, et al. 1930]. Un ejemplo de un análisis por difracción de rayos X que se obtuvo de un vidrio sódico-cálcico comercial se presenta en la Figura 2.

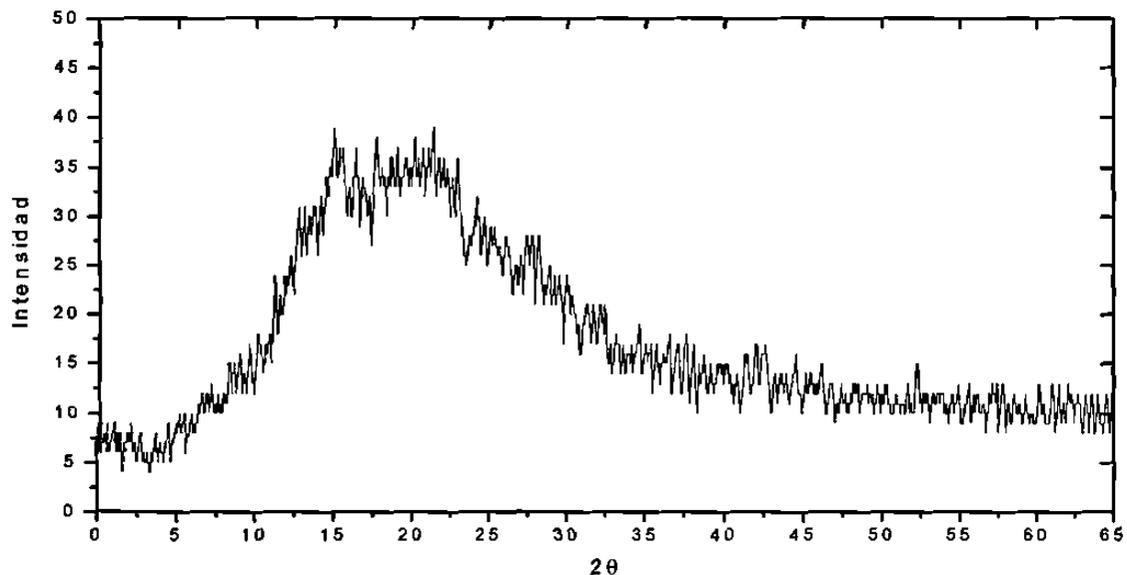


Figura 2 Diagrama por difracción de rayos X correspondiente a un vidrio sódico-cálcico comercial.

### 1.2.3 Estado Vítreo

Una característica primordial y básica para describir un material vítreo lo representa la región denominada “transición vítrea”, que se define como el intervalo de congelamiento que ocurre a una cierta temperatura, denominada Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que se encuentra en la intersección de la curva del estado vítreo y la curva de líquido superenfriado, como se muestra en la gráfica de entalpía con la variación de la temperatura (Figura 3). En esta ilustración se presentan tres caminos que puede seguir un material al disminuir

la temperatura, de los cuales se obtiene, como consecuencia, un material cristalino (a) o uno vítreo (b y c) [Shelby, 1997]:

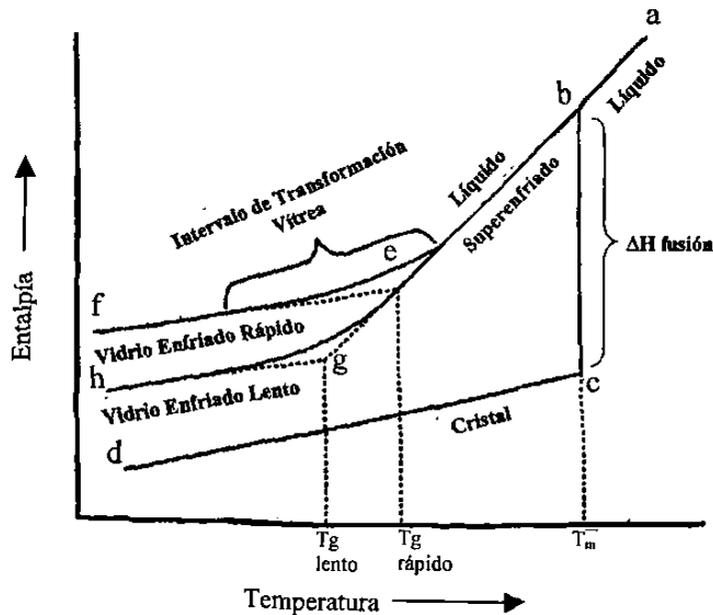


Figura 3 Gráfica típica de Entalpía–Temperatura en el enfriamiento de un líquido para producir un material cristalino y uno vítreo [Shelby, 1997].

- El camino *abcd*, en donde el intervalo  $b \rightarrow c$  se mantiene a una temperatura constante, y es conocida como temperatura de fusión ( $T_m$ ) y que corresponde al proceso de cristalización.
- El camino *abef*, donde se representa el enfriamiento rápido de un cuerpo vítreo. La  $T_g$  corresponde a la intersección entre la curva del líquido superenfriado y la del vidrio formado rápidamente, denominado  $T_g$  rápida (línea discontinua en el eje de las abscisas).
- El camino *abgh*, correspondiente al enfriamiento lento de un vidrio. La  $T_g$  correspondiente se señala en la gráfica como  $T_g$  lento.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), representa la frontera entre la forma plástica–viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo, independiente de su composición y dependiente de la velocidad de enfriamiento del material y le corresponde un valor de viscosidad de  $\cong 10^{11.3}$  Pa s [NIST 710, (1962)].

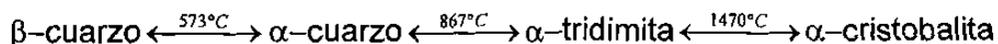
#### 1.2.4 Materias Primas para la Fabricación de Vidrio Sódico–Cálcico

Las materias primas para la fabricación del vidrio sódico–cálcico, se pueden clasificar en cuatro grupos principales considerando el papel que desempeñan durante el proceso de fusión [Fernández Navarro, 1991].

a) *Especies formadoras de vidrio (vitrificantes)*. Estos materiales forman la matriz del vidrio, que en el caso del vidrio sódico–cálcico es la sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

La sílice es el constituyente mayoritario en los vidrios comerciales y comprende tres cuartas partes de su composición. Se presenta en diferentes formas polimórficas y se han llegado a identificar hasta 22 diferentes fases. Entre las más comunes que son cristalinas se encuentran: cuarzo, tridimita y cristobalita.

Los intervalos térmicos de estabilidad de estas fases fueron determinados por Fenner en 1914 según el siguiente esquema:



La sílice es el compuesto más abundante de la corteza terrestre, está constituida por el 60 % ya sea en forma libre o combinada, forma parte de minerales, rocas y de restos de origen orgánico; sin embargo, es la arena de cuarzo la que se utiliza principalmente en la industria del vidrio. El uso de las arenas se ve limitada por tener que cumplir con las normas de calidad que exige la industria del vidrio, entre ellas, las características químicas, mineralógicas y granulométricas.

La proporción de sílice en la arena, según la *British Standard* debe ser mayor de 99.5 % y nunca inferior a 98.5 % [B.S. 2975, (1958)]. Además, el tamaño de los granos debe ser menor de 0.3 mm para favorecer la disolución en el fundido. Con frecuencia va acompañada de cantidades importantes de feldespato ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), caolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y otros minerales que son eliminados con diversos tratamientos como lavado, flotación y separación magnética y/o eléctrica. El efecto nocivo que presentan estos minerales es el color, debido a la presencia de algunos iones como el cromo, hierro o manganeso entre otros.

b) *Fundentes* (óxidos modificadores). Son óxidos que al romper los enlaces Si-O reaccionan con la materia prima bajando considerablemente el punto de fusión. De todos los óxidos alcalinos el de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) es el que se encuentra en mayor proporción en los vidrios comerciales (alrededor del 15 %). La fuente de obtención de este óxido es el carbonato de sodio, comúnmente llamado soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y que se obtiene comúnmente por el método Solvay.

c) *Estabilizantes.* Estos compuestos tienen como función mejorar las propiedades físicas y químicas en el producto; un ejemplo es el óxido de calcio (CaO). La materia prima comúnmente utilizada para obtener este óxido es la caliza natural. Este mineral es muy abundante en la naturaleza y se encuentra bajo dos formas cristalinas: la calcita y la aragonita. Debido a su origen biogénico, suelen presentar una composición muy pura y homogénea, algunas veces presentan impurezas de sílice (SiO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La presencia de éste último óxido es el más indeseable para la industria del vidrio debido a que origina color en el material. Según la norma B.S. 3108–1980, las calizas para la fabricación del vidrio deben contener un mínimo de 55.2 % de CaO y en cuanto a impurezas, la concentración de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no debe ser mayor de 0.035 %. Además, no debe estar presente ningún otro elemento colorante del vidrio y el contenido de materia orgánica debe ser menor de 0.1 %. El residuo insoluble en ácido clorhídrico, incluyendo la sílice, debe mantenerse por debajo del 1 %. De las otras impurezas que pueden encontrarse en los minerales tales como: manganeso, plomo, azufre y fósforo, la concentración máxima de estos compuestos considerados individualmente debe ser menor de 0.1 %, expresados en forma de óxidos.

d) *Componentes secundarios.* Estos materiales mejoran la calidad del vidrio. Entre ellos se encuentran los afinantes, colorantes, decolorantes, opacificantes, etc.

- **Afinantes:** minimizan la formación de burbujas en el producto, el más común es el sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

- Decolorantes: utilizados para neutralizar colores, especialmente el que se produce por la presencia de hierro. Ejemplos: el selenio (Se), óxido de cobalto (CoO), dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) y compuestos de tierras raras.
- Colorantes: proporcionan color al vidrio. Se puede utilizar óxidos o sales de hierro, cobalto, níquel, manganeso, cobre, cadmio y cromo entre otros.
- Agentes oxidantes: promueven el estado más elevado de oxidación, se añade el nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>), óxido arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), etc.
- Agentes reductores: sirven para aumentar la capacidad del horno, entre ellos se encuentra el carbón, el azufre y los sulfuros.

La mezcla de una carga de materia prima en los hornos de vidrio consta de 4 a 6 ingredientes: arena como fuente de SiO<sub>2</sub>, caliza como fuente de CaO, además carbonato de sodio, bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), feldespatos, compuestos de plomo y bario, etc. Los vidrios sódico-cálcicos para la producción de envases presenta como principales componentes: 65–71 (% mol) de SiO<sub>2</sub>, 12–16 % de Na<sub>2</sub>O y 8–9.5 % de CaO. Para la fabricación del vidrio plano se agrega además MgO (4 a 5 % mol). Con el fin de mejorar la calidad del vidrio participan algunos compuestos (componentes secundarios) como la alúmina y el sulfato de sodio que proporcionan características físicas específicas.

### 1.2.5 Las Burbujas en los Vidrios Sódico-Cálcicos

Los vidrios sódico-cálcicos comerciales, se caracterizan por una completa disolución de los reactivos (*batch-free time*) y remoción de las burbujas (*fining time*). Estos procesos están controlados, por el tiempo que requiere el horno para que todo el material cristalino se convierta en estado líquido y además el tiempo necesario para la remoción de las burbujas. La reducción de estos tiempos de estadía dentro del horno es importante, porque permite disminuir el tiempo total de producción de vidrio [Shelby, 1997].

Para obtener la completa disolución del material cristalino depende de un gran número de factores entre ellos la composición, el origen de los componentes, la homogeneidad, la distribución del tamaño de partícula y la temperatura, entre otros. Por otro lado, el tiempo requerido para la eliminación de burbujas depende en gran proporción del tamaño de la burbuja. Una burbuja grande se puede desplazar hacia la superficie y reventarse, mientras que las pequeñas conocidas como semillas se contraen y se disuelven en el fundido.

La velocidad de eliminación de una burbuja que se desplaza a la superficie está controlada por la viscosidad, densidad y radio de la burbuja descrita por la Ley de Stokes en la siguiente ecuación.

$$V_B = 1/3 a^2 g (\rho_1 - \rho_2) / \eta_2 \quad (1.1)$$

Se tiene que  $V_B$  es la velocidad de la burbuja (m/s),  $a$  es el radio de la burbuja (m),  $g$  es la constante de gravedad ( $9.8 \text{ m/s}^2$ ),  $\rho_1$  es la densidad del gas dentro de la burbuja (usualmente no considerado) ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho_2$  es la densidad del

fundido ( $\text{kg/m}^3$ ) y  $\eta_2$  es la viscosidad del fundido (Pa s). De acuerdo a la ecuación anterior las burbujas salen con mayor velocidad del fundido cuando la viscosidad es pequeña. Además, la velocidad es directamente proporcional al cuadrado del radio de la burbuja; por lo tanto, la velocidad aumenta con el incremento del tamaño de la burbuja.

### 1.3 Diagrama de Fases

Los diagramas de equilibrio de fases son gráficos que muestran la relación entre la temperatura (ocasionalmente la presión) y la composición de fases o mezclas existentes bajo ciertas condiciones de equilibrio termodinámico. En los diagramas de equilibrio de fases se puede extraer información sobre el efecto de la temperatura en los sólidos, la composición donde existen las fases o la mezcla de ellas, las reacciones que pueden o no ocurrir entre las fases hasta llegar al equilibrio o a la estabilización con el tiempo de reacción [Bergeron y Risbud, 1997; West, 1985].

Los diagramas de fases son la base de la química del estado sólido, ya que proporcionan la posibilidad de inferir si ocurre o no una reacción química a una temperatura o presión determinada.

Para poder comprender y predecir las reacciones que tienen lugar por estado sólido en las diferentes temperaturas de tratamiento térmico, es necesario conocer las relaciones de equilibrio y cinética de reacción. El primer aspecto se relaciona con la termodinámica química y nos indica la dirección en

que un sistema evoluciona bajo determinadas condiciones. El segundo aspecto depende de la cinética química y nos informa sobre el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

El principio fundamental que rige las condiciones de equilibrio entre las fases es el expresado por la regla de las fases de Gibbs, la cual establece que: *En todo sistema en equilibrio, el número de fases más los grados de libertad deben ser iguales al número de componentes más dos* ( $F + P = C + 2$ ). Con esta regla es posible representar y determinar el equilibrio que existe entre las fases como una función de la temperatura, presión y composición.

Debido a que los procesos cerámicos se llevan a cabo a presión atmosférica, este factor se puede considerar prácticamente constante. Por lo tanto, las únicas variables a considerar serán la composición y la temperatura, entonces la ecuación que representa la regla de las fases de Gibbs se reduce a fijar solo una variable, obteniéndose lo siguiente  $F + P = C + 1$ . Esta ecuación define las condiciones de equilibrio heterogéneo en sistemas condensados. Si bien en estos casos el número de variables queda reducido a dos, la aplicación de los diagramas de equilibrio en los procesos cerámicos sigue siendo compleja por la presencia de al menos cinco componentes participantes en menor o mayor proporción. Sin embargo, a menudo es posible seleccionar tres componentes que representen la totalidad del sistema; de esta forma un problema complejo se puede reducir al estudio de un diagrama ternario.

Uno de los obstáculos en la aplicación de los diagramas de equilibrio en los materiales cerámicos, ha sido la creencia de que el equilibrio no podía

alcanzarse a menos que existiera fusión completa o una gran cantidad de líquido presente; otro es el desconocimiento para extraer la información que proporcionan los diagramas de equilibrio de fases, por la gran mayoría de los trabajadores en la industria cerámica y vítrea [Pannhorst, 1998].

La información que nos proporciona un diagrama de equilibrio es:

- La constitución mineralógica del producto, a cualquier temperatura.
- La temperatura inicial de formación de la fase líquida.
- La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo, con la temperatura.
- La solubilidad química de un componente o fase en otro, a diversas temperaturas.
- La proporción en peso de las diferentes fases sólidas y líquidas en equilibrio a cualquier temperatura.

Para una mayor comprensión de los diagramas de fases, es necesario definir algunos conceptos utilizados para su análisis como son: el triángulo de compatibilidad, los campos primarios, los puntos invariantes, etc [Levin, y col, 1964].

*Triángulos de compatibilidad:* son subdivisiones triangulares dentro del triángulo general que indican las fases compatibles en el equilibrio, es decir, las fases que coexisten indefinidamente en el estado sólido, siempre y cuando la temperatura que se considere se encuentre por debajo de la formación inicial de líquido.

*La fusión*, es el proceso que por la acción del calor, una o más fases cristalinas se transforman en uno o más líquidos. *La solidificación* se considera el proceso inverso, consecuencia del enfriamiento. Cuando una composición cristalina funde, puede hacerlo de dos formas diferentes dando un líquido de idéntica composición química a una temperatura determinada, en cuyo caso se dice que la fusión es *congruente*; o bien transformarse por acción del calor en otra fase sólida y una fase líquida, ambas con una composición química diferente de la sustancia inicial. En este caso se dice que la fusión es *incongruente*. Los valores de la temperatura y la composición en los cuales se producen estos procesos en un sistema, reciben el nombre de punto *eutéctico* para el primer caso y *peritético* para el segundo, y ambos se denominan *puntos invariantes*.

Los puntos eutécticos y peritéticos de un sistema se pueden diferenciar por su ubicación dentro del diagrama. Un eutéctico siempre se encuentra dentro del triángulo de compatibilidad cuyos vértices corresponden a las fases ternarias en el equilibrio, y si este punto se encuentra fuera del triángulo se trata de un peritético. La temperatura eutéctica siempre es menor que la peritética y en el diagrama de fases se marca con una flecha, indicando la dirección que tienen las curvas univariantes

*Región de fase primaria* es la superficie donde cristaliza una fase sólida única que se encuentra en equilibrio con un líquido. Las curvas de temperatura que limitan las regiones de fase primaria reciben el nombre de *curvas univariantes*. En estas curvas coexisten dos fases sólidas con un líquido.

Por cada tres fases que coexisten en un triángulo de compatibilidad se corresponde un punto invariante en el cual coinciden los campos primarios de las tres fases. La temperatura de este punto, independientemente de si cae fuera o dentro del triángulo, proporciona la temperatura a la cual tiene lugar la primera aparición de líquido para todas las composiciones que están dentro del triángulo. En resumen, cada triángulo de compatibilidad tiene su propia temperatura y composición de formación inicial de líquido en el punto invariante.

Considerando que el vidrio sódico-cálcico está constituido por tres componentes mayoritarios soda, cal y arena; por consiguiente, el presente trabajo se ha desarrollado considerando como base los siguientes diagramas de fases:

- Ternario  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$
- Binarios  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ .

### 1.3.1 Sistema Ternario $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Los conocimientos sobre el diagrama de fases del sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  dentro de la región que contiene menos del 50 % molar de  $\text{SiO}_2$  son muy escasos; sin embargo, la región que contiene mayor cantidad de sílice ha sido estudiada extensamente debido al gran interés industrial que presenta. Inicialmente, fueron Morey y Bowen quienes en 1925 proponen el primer diagrama de fases; siendo un estudio preliminar dado que no incluye todas las fases binarias y ternarias que se conocen actualmente. Fue hasta la década de

los setenta que Shahid y Glasser, 1970, estudiaron el campo primario del compuesto  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  y descubrieron la fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_9$  de fundamental importancia para la tecnología del vidrio y posteriormente presentaron el diagrama de fases de la región formadora de vidrio dentro del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [Shahid y Glasser, 1971].

Este diagrama se construyó a partir de la devitrificación de vidrio y muestra la formación de cuatro compuestos ternarios:  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ , y  $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ , reportados con anterioridad por Morey y Bowen en 1925, además de la fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$  descubierta en 1970 por Shahid y Glasser. Sobre la línea  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , se encuentran los compuestos  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y el nuevo silicato  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  descubierto en 1965 por Williamson y Glasser. Estos seis compuestos, junto con los metasilicatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) y los correspondientes polimorfos son las fases que forman el área de interés industrial donde se producen los vidrios sódico-cálcicos (Figura 4).

Haciendo referencia al sistema  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3-\text{SiO}_2$  en la figura 4 se observa que existen nueve triángulos de compatibilidad con sus correspondientes puntos invariantes comprendidos entre las siguientes fases:

1.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  un eutéctico a  $821^\circ\text{C}$ .
2.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  un peritético a  $827^\circ\text{C}$ .
3.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9-\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_9$  un peritético a  $785^\circ\text{C}$ .
4.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_9-\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$  un peritético de  $785^\circ\text{C}$ .

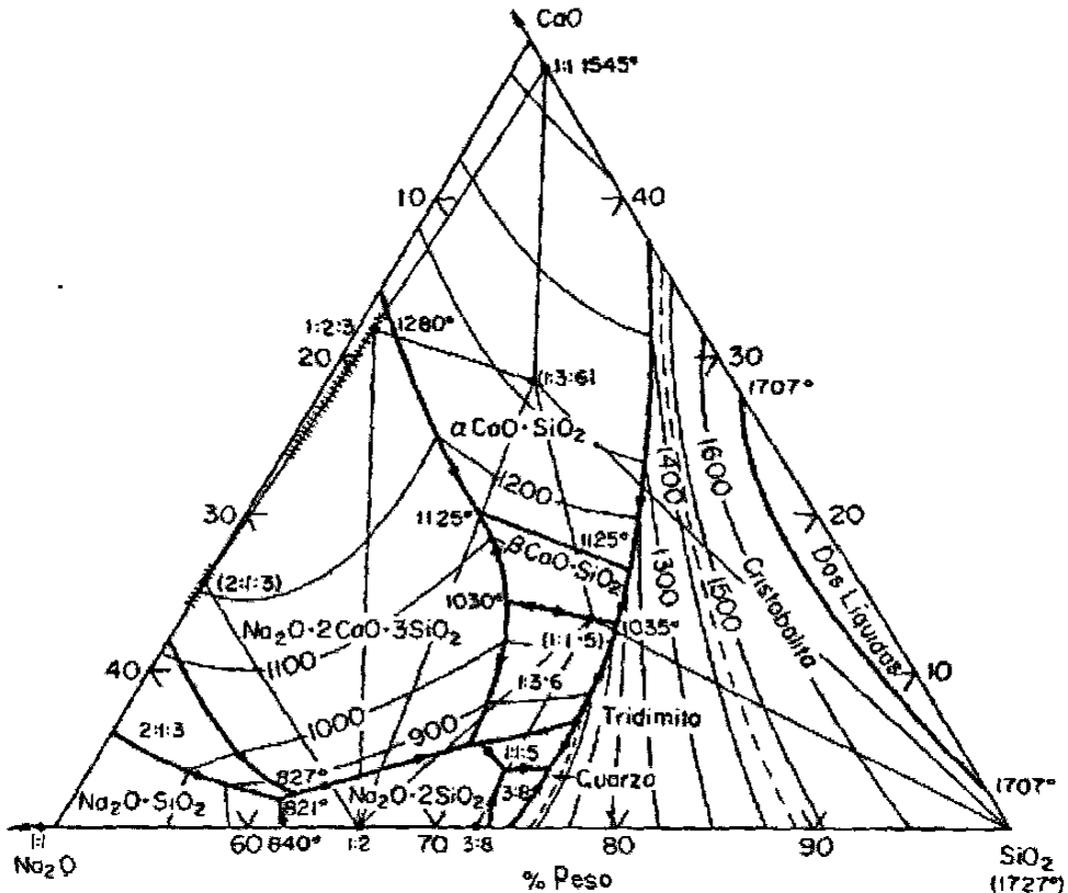


Figura 4 Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [Shahid y Glasser, 1971].

5.  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12} - \text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  un eutéctico a  $755^\circ\text{C}$ .
6.  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19} - \text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12} - \text{SiO}_2$  un eutéctico a  $755^\circ\text{C}$ .
7.  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12} - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_9$  un peritético a  $827^\circ\text{C}$ .
8.  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} - \text{CaSiO}_3$  un peritético  $1035^\circ\text{C}$ .
9.  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} - \text{CaSiO}_3$  un peritético  $1030^\circ\text{C}$ .

Esta región se encuentra subdividida en diez superficies limitadas por las curvas univariantes, que corresponden a la cristalización primaria de cada una de las fases que se indican a continuación  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ,  $\alpha\text{CaSiO}_3$ ,  $\beta\text{CaSiO}_3$  y la  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ .

### 1.3.2 Diagrama Isotérmico a 770 °C del Sistema Na<sub>2</sub>O – CaO – SiO<sub>2</sub>

En la figura 5 se muestra el diagrama isotérmico a 770 °C [Moir y Glasser, 1974]. En este diagrama se presentan los triángulos de estabilidad del sistema Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – CaSiO<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> y dos regiones de solución sólida comprendidas entre las fases Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> y Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> – Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. Además, contiene una amplia región meta estable cuyos vértices lo constituyen las fases Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>CaSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> y SiO<sub>2</sub>. La fase líquida se encuentra en equilibrio con las fases Na<sub>2</sub>CaSi<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>. Este diagrama y el de la Figura 4 fueron considerados para la selección de las composiciones estudiadas en el presente trabajo.

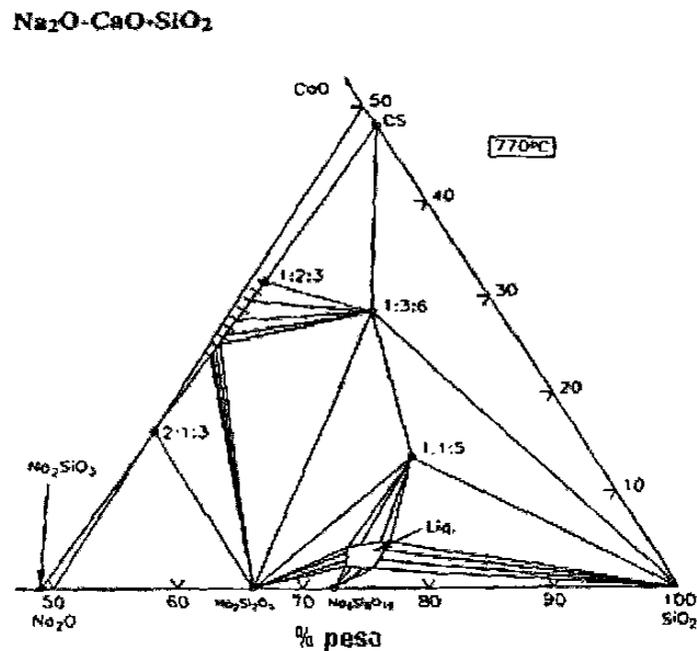


Figura 5 Sistema Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> a 770 °C [Moir y Glasser,1976].

### 1.3.3 Sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$

Se presenta el diagrama binario correspondiente a los metasilicatos, debido a que se eligieron tres composiciones en esta unión para desarrollar este trabajo de investigación.

Este diagrama presenta la región de formación de dos fases estables:  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  a partir de  $750^\circ\text{C}$  que tiene un punto de fusión incongruente a  $1,149 \pm 3^\circ\text{C}$  y la fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  cuyo punto de fusión es congruente a  $1,289 \pm 1^\circ\text{C}$ . Los polimorfos de alta y de baja temperatura de este último compuesto forman una amplia región de solución sólida (Figura 6)

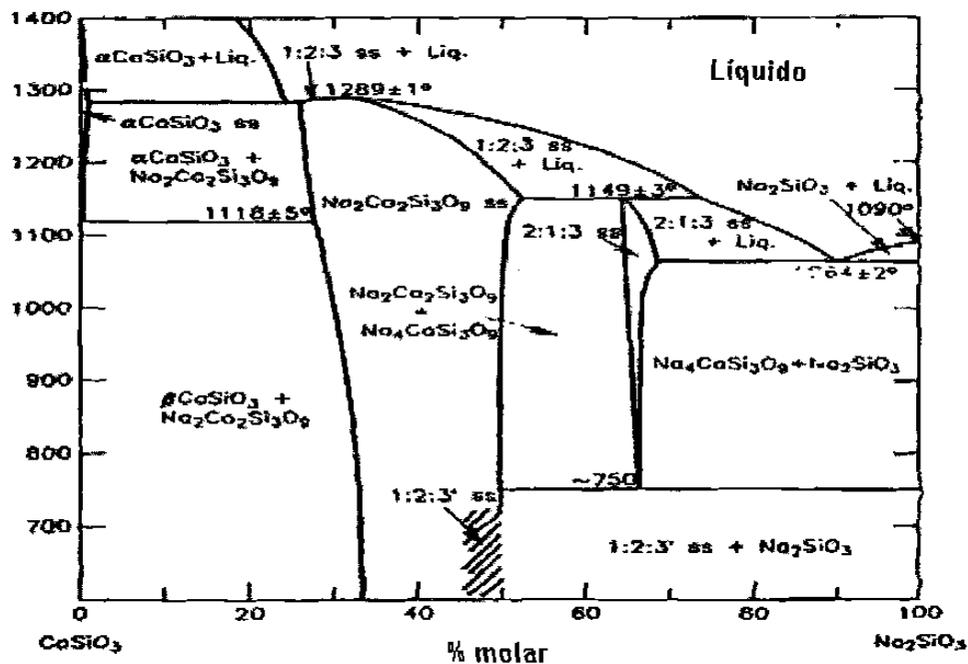


Figura 6 Equilibrio de fases del sistema  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$  [Moir y Glasser, 1974]

#### 1.3.4 Diagramas de Fases Binarios $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ .

A) El diagrama de fases  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  (Apéndice C) fue reportado inicialmente por F.C. Kracek en 1930 identificando en la región rica en sílice sólo el metasilicato de sodio, cuyo punto de fusión congruente es a  $867\text{ }^\circ\text{C}$ . Hacia la región del sílice pura presenta un peritético a  $\approx 790\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, Williamson y Glasser estudiaron el sistema binario  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  en 1965 y en la misma región reportan la formación del compuesto  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ . Este nuevo compuesto tiene punto de fusión incongruente a  $808 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  y se descompone a  $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y cuarzo, a  $700 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ .

B) Diagrama  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  (Apéndice D). Este diagrama reportado por Phillips y Muan en 1959 está constituido por dos óxidos refractarios cuyos puntos de fusión se encuentran a  $1723\text{ }^\circ\text{C}$  para la sílice y  $\sim 2570\text{ }^\circ\text{C}$  para el  $\text{CaO}$ . La única fase binaria es la que se encuentra en el ternario de la figura 4, el  $\text{CaSiO}_3$  que presenta punto de fusión congruente a  $1544\text{ }^\circ\text{C}$  y un punto eutéctico hacia la región rica en sílice a  $1426\text{ }^\circ\text{C}$ .

C) Diagrama  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$  (Apéndice E). La región rica en sodio es de interés por la reactividad que presenta [Roth, et al. 1981], se reporta la formación del carbonato doble de sodio y calcio  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (Nyerereite) cuya estabilidad se encuentra a partir de  $335\text{ }^\circ\text{C}$ . Además se presenta un punto eutéctico entre el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  a  $725\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo General

Con fundamento en los antecedentes descritos el objetivo general de éste trabajo de investigación fue:

Proponer nuevas formulaciones para la fabricación del vidrio sódico-cálcico en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , que favorezcan la reacción total sólido-sólido de la sílice a temperaturas menores al inicio de la etapa de fusión de la mezcla vítrea.

### 1.4.2 Objetivos Específicos

1. Analizar el proceso de descomposición y formación de fases al someter las mezclas a un tratamiento térmico sistemático, en composiciones que se encuentran dentro de la región  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{SiO}_2$
2. Analizar la reactividad entre los componentes al utilizar materia prima en forma de polvo y compactada (pastillas).
3. Estudiar la reactividad de las fases con relación a la temperatura, adicionando vidrio de reciclado (*cullet*).

## 1.5 Hipótesis

- Las composiciones que se encuentran en la región de solución sólida de  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  dentro del sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , favorecerán la reactividad de la sílice libre a temperaturas muy por debajo de la temperatura de fusión del vidrio.
- La reactividad entre los componentes en fase sólida se verá favorecida si se utiliza inicialmente la materia prima en forma compacta.
- En el proceso de producción de vidrio sódico-cálcico, la adición de vidrio de reciclaje como materia prima, permitirá una mayor reactividad entre los componentes previos a la fusión.

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

Los diagramas de fases son una herramienta básica en el estudio de los materiales cerámicos debido a que proporcionan información sobre la estabilidad térmica de las fases, los procesos de fusión, cristalización, existencia de una sola fase o mezcla de ellas, entre otras.

Los vidrios sódico-cálcicos comerciales están constituidos básicamente por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ , por lo tanto fue necesario realizar un análisis profundo en la información que proporcionan los diagramas de fases  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  para poder elegir e identificar aquellas composiciones que promuevan la reacción total de la sílice antes de iniciar la temperatura de fusión de las mezclas.

Se seleccionaron varias composiciones con bajo contenido de  $\text{SiO}_2$ , debido a que contiene amplias regiones de solución sólida y mayor concentración de alcalinos ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$ ) que permiten incrementar la reactividad entre los componentes y otras cercanas al compuesto ternario  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$  (1:1:5), proporciones que utiliza actualmente la industria en la fabricación de vidrio sódico-cálcico.

Tomando en cuenta estas consideraciones se estudiaron nueve

composiciones dentro del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , comprendidas entre las fases  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ – $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ – $\text{SiO}_2$  (Figura 7). Se consideraron tres regiones, con diferentes contenidos de sílice dependiendo de las características térmicas y estructurales que proporcionan el diagrama binario de Moir y Glasser [1974], y de los ternarios de Shahid y Glasser [1971] y de Moir y Glasser [1976]. Por lo tanto, a continuación se presentan los criterios considerados para elegir la concentración de las composiciones estudiadas.

Para cada región se seleccionaron tres composiciones y se mantuvo el contenido de sílice constante, por lo tanto la proporción entre los óxidos alcalinos fue diferente para cada caso.

a) *50% molar de  $\text{SiO}_2$* . En esta concentración de sílice existe una región de solución sólida que involucra las fases  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  y  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ . Se consideró que esta disolución entre sólidos favorecerá la reacción entre las diferentes fases que se formen durante el tratamiento térmico entre 700 y 900°C. Por otro lado, dado que la temperatura de fusión de  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  es a 1150 °C [Moir y Glasser, 1974], permitirá que los componentes reaccionen entre sí en un intervalo de temperatura amplio, antes de que aparezca la fase líquida. Las composiciones seleccionadas fueron las siguientes:  $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$  (1:1:2),  $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$  (1.25:1.75:3) y  $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:3\text{SiO}_2$  (1:2:3).

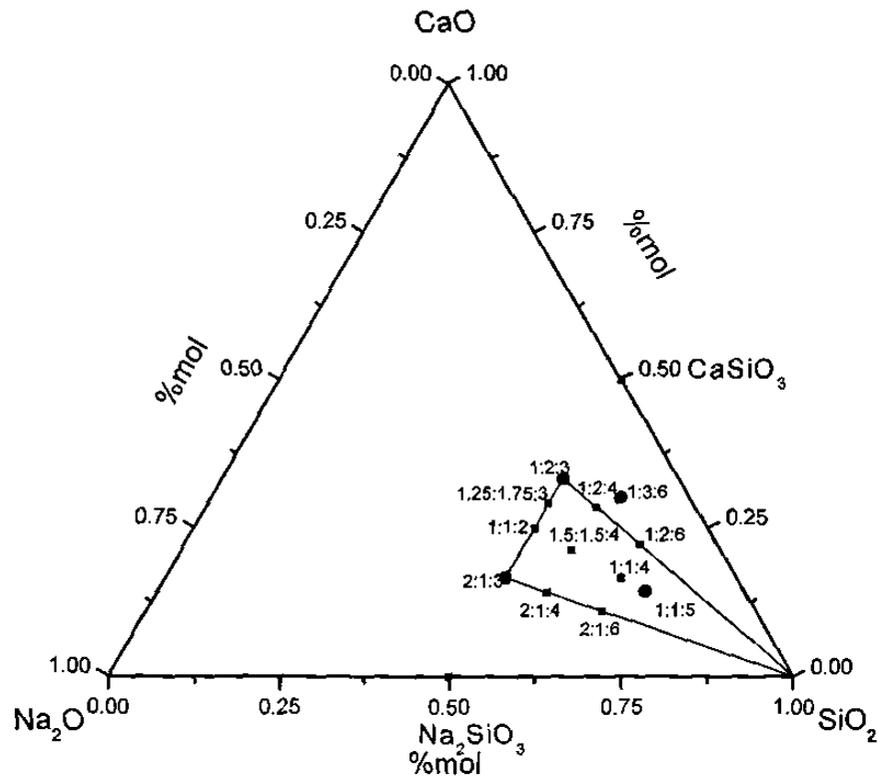


Figura 7 Composiciones estudiadas en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  dentro de la región comprendida por las fases  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{SiO}_2$ .

b) 57% molar de  $\text{SiO}_2$ . Las composiciones con esta concentración de sílice, se seleccionaron porque se encuentran entre dos áreas de soluciones sólidas, que están comprendidas entre las fases  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9 - \text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  [Moir y Glasser, 1976]. La temperatura de fusión en ambas regiones es superior a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Las composiciones estudiadas dentro de esta región fueron:  $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$  (2:1:4),  $1.5\text{Na}_2\text{O}:1.5\text{CaO}:4\text{SiO}_2$  (1.5:1.5:4) y  $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:4\text{SiO}_2$  (1:2:4).

c) 66% molar de  $\text{SiO}_2$ . Este intervalo presenta un mayor contenido de sílice y se encuentra cerca de la fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$  que actualmente se utiliza en la fabricación del vidrio [Szczesniewski y Bolio 2000] y su temperatura de fusión es superior a 1000 °C [Shahid y Glasser, 1971]. En esta región se analizaron las siguientes composiciones:  $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:6\text{SiO}_2$  (2:1:6),  $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$  (1:1:4) y  $1\text{Na}_2\text{O}:2\text{CaO}:6\text{SiO}_2$  (1:2:6).

Estas nueve composiciones se hicieron reaccionar por estado sólido con un tratamiento térmico controlado. Las muestras se analizaron aplicando dos métodos en la preparación de las muestras como polvo y además se compactaron en forma de pastillas; posteriormente se realizó la caracterización identificando las fases en las diferentes etapas del proceso.

## **2.1 Reacción por Estado Sólido Utilizando Reactivo Analítico**

### **2.1.1 Tratamiento Térmico**

La parte inicial del trabajo experimental consistió en la preparación de las nueve composiciones antes señaladas, utilizando los reactivos de grado analítico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  (ambos Backer) y  $\text{SiO}_2$  (Aldrich), todos con una pureza mayor de 99 %. Para cada composición se hicieron dos mezclas separadas de aproximadamente 20 g, se molieron en un mortero de ágata con acetona hasta la evaporación total del solvente. Se prepararon dos tipos de

muestras para cada composición. La primera serie se compactó en forma de pastillas utilizando una prensa hidráulica (Imperial, modelo 2000), mediante la aplicación de una presión de 3 toneladas por  $\text{cm}^2$  durante un minuto. El diámetro de las pastillas era de 1 cm y un peso de 1 g. La segunda serie de mezclas se utilizó directamente como un polvo.

Las mezclas, con y sin compactar se colocaron individualmente en crisoles de porcelana. Se sometieron a un tratamiento térmico de calentamientos sucesivos desde 400 hasta 900 °C, con incrementos de temperatura de 50 °C, manteniendo las muestras durante seis horas en cada intervalo de temperatura, el tiempo total de calentamiento fue de 66 horas. El tratamiento térmico se efectuó en una mufla (modelo Lindberg), con un intervalo de temperatura estable desde 100 hasta 1100 °C y con una incertidumbre de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . El proceso de calentamiento se llevó a cabo a presión atmosférica y se realizó simultáneamente para los dos tipos de preparación de muestras (polvos y pastillas). Es importante señalar que se registró el peso antes y después de cada tratamiento térmico, con el fin de cuantificar la posible volatilización del carbonato de sodio.

Se realizó el análisis cualitativo y semicuantitativo de las fases policristalinas que se formaron durante el proceso de la reacción por difracción de rayos X. Para detectar la presencia de la fase líquida en los tratamientos cercanos a la fusión se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada. Las características de los instrumentos utilizados se describen en los siguientes apartados.

## 2.2 Caracterización de las Mezclas

### 2.2.1 Difracción de Rayos X

La identificación y el análisis de las fases presentes en cada etapa del tratamiento térmico se realizaron utilizando la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos. Estos estudios se efectuaron con un difractómetro de rayos X (Siemens, modelo D-5000) con geometría Bragg–Brentano y una radiación monocromática de Cu  $K\alpha_{1+2}$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El intervalo angular del campo difraccional fue de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , de tal manera que fue posible analizar las reflexiones de las diferentes fases que se formaron durante el proceso de reacción. La velocidad de registro seleccionada fue de  $0.02^\circ$  con un tiempo de 1s por cada paso. Se utilizó la base de datos de patrones de difracción del ICDD (*International Center for Diffraction Data*) para identificar las fases formadas durante las diferentes etapas del calentamiento. Para ello, se seleccionó el pico característico y de mayor intensidad de cada fase presente en los difractogramas, que además no estuviera sobrepuesto con algún otro pico que perteneciera a otro compuesto diferente (TABLA III). El análisis semicuantitativo de las fases se obtuvo midiendo el área bajo la curva del pico seleccionado y utilizando el programa de ajuste del perfil de las curvas (*fitting profile*) integrado en los programas de análisis de datos en el difractómetro [ICDD–PDF, 2000].

TABLA III

RELACIÓN DE LOS PICOS CARACTERÍSTICOS PARA IDENTIFICAR LAS FASES PRESENTES EN LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS.

Fase	*PDF No	2θ (°)	Fase	*PDF No	2θ (°)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19-1130	30.17	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	16-0818	16.85
CaCO <sub>3</sub>	05-0586	29.43	Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10-0016	44.40
SiO <sub>2</sub>	46-1045	26.66	Na <sub>4</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	37-0282	48.15
α-Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22-1397	23.56	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	23-0670	33.26
Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28-1059	14.30	Na <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	22-1455	33.53
CaO	37-1497	37.37	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	23-0671	29.85

\*Número de tarjeta según referencias [ICDD-PDF, 2000]

### 2.2.2 Microscopía Óptica

La presencia de la fase vítrea se determinó utilizando el microscopio de luz polarizada (Olympus, modelo BX60). Las muestras se analizaron después de cada tratamiento térmico. Para ello, se trituró una pequeña cantidad de material, se colocó sobre un portaobjetos y se añadió una gota de benceno para mantener el vidrio sumergido en un solvente, que tiene un índice de refracción semejante al de los vidrios (1.50) y de esta forma se evite la dispersión de los rayos de luz, permitiendo diferenciar las fases amorfas de las cristalinas.

### 2.2.3 Análisis Térmico

Se realizaron estudios simultáneos de análisis térmico diferencial (ATD) y

termogravimétrico (ATG) en cada una de las composiciones estudiadas, para determinar los cambios de fases (debidos al polimorfismo, formación de nuevas fases, descomposición, fusión, etc.) y además analizar y registrar las pérdidas en peso con el tratamiento térmico, aplicado a las mezclas durante el proceso de reacción. Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo integrado ATD/TG (TA Instruments, modelo SDT-2960) en atmósfera de aire. El programa de calentamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min utilizando  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como estándar de referencia.

### 2.3 Adición de Vidrio de Reciclo

Se seleccionaron las composiciones que presentaran mayor reactividad por estado sólido, antes de la fusión, y se añadió vidrio de reciclo conocido como *cullet*, que fue proporcionado por la industria del vidrio. El vidrio reciclado fue necesario someterlo previamente a un tratamiento de limpieza con agua y jabón, posteriormente se molió en un mortero de porcelana con el fin de obtener un tamaño de partícula entre 425–300  $\mu$ m.

La composición del vidrio de reciclo se determinó por fluorescencia de rayos X (DIANO serie 2000) y se observó que está formado por tres constituyentes principales: 70 % de SiO<sub>2</sub>, 14 % de Na<sub>2</sub>O, 11 % de CaO y pequeñas concentraciones de otros óxidos (TABLA IV).

Debido a que en el proceso de producción de vidrio industrial se agrega

hasta un 50 % de vidrio reciclado, se estudió la influencia que tiene el añadir diferentes cantidades. Se eligieron dos proporciones de 10 y 30 % de vidrio reciclado con tres composiciones diferentes, siendo las siguientes:  $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:2\text{SiO}_2$  (1:1:2);  $1.25\text{Na}_2\text{O}:1.75\text{CaO}:3\text{SiO}_2$  (1.25:1.75:3) y  $2\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4\text{SiO}_2$  (2:1:4).

TABLA IV

ANÁLISIS QUÍMICO DEL VIDRIO DE PROCEDENCIA INDUSTRIAL

Óxidos	% peso
$\text{SiO}_2$	70.98
$\text{Na}_2\text{O}$	14.22
$\text{CaO}$	11.24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.08
$\text{MgO}$	0.26
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.11
$\text{BaO}$	0.03

Dado que al añadir el vidrio de reciclo se modifica la composición inicial de la mezcla, las composiciones finales se muestran en la TABLA V. Estas mezclas recibieron el mismo tratamiento térmico que las muestras sin adición de vidrio, descrito en la sección 2.1, y se identificaron las fases presentes utilizando la metodología descrita en la sección 2.2.1.

TABLA V

COMPOSICIÓN FINAL DE TRES MEZCLAS AL AGREGAR 10 Y 30 % EN PESO DE VIDRIO DE RÉCICLO

Composición molar	vidrio % peso	Na <sub>2</sub> O % peso	CaO % peso	SiO <sub>2</sub> % peso
1:1:2	0	26.01	23.34	50.44
1:1:2	10	24.92	22.39	52.68
1:1:2	30	22.71	20.06	57.21
1.25:1.75:3	0	21.77	27.57	50.65
1.25:1.75:3	10	21.09	26.03	52.87
1.25:1.75:3	30	19.71	22.91	57.36
2:1:4	0	29.48	13.34	57.17
2:1:4	10	28.07	13.17	58.74
2:1:4	30	24.5	12.96	62.53

**2.4 Reacción por Estado Sólido Utilizando Materia Prima de Procedencia Industrial**

Se prepararon tres composiciones con materia prima –arena, soda y caliza– de procedencia industrial con las siguientes proporciones de Na<sub>2</sub>O, CaO, y SiO<sub>2</sub>: (1:1:2), (1.25:1.75:3) y (2:1:4). Estas mezclas recibieron el mismo tratamiento térmico que el aplicado a los reactivos analíticos y que se describen extensamente en la sección 2.1, y los análisis de fases por difracción de rayos X y térmico diferencial como se indica en las secciones 2.2.1, 2.2.2, respectivamente.

La arena y la caliza se molieron en un mortero de ágata para obtener un tamaño de partícula de 325 µm, similar al utilizado en las mezclas con reactivo analítico para realizar un análisis comparativo entre los diferentes tipos de

materia prima utilizada.

La materia prima de procedencia industrial está constituida por tres componentes principales:

- a) arena, como fuente de  $\text{SiO}_2$
- b) caliza, que se utiliza como fuente de  $\text{CaO}$
- c) soda, como fuente de  $\text{Na}_2\text{O}$

La caliza y la arena provienen de canteras naturales, mientras que la soda se obtiene por el método Solvay. La determinación de la composición química de estos materiales se llevó a cabo mediante un equipo de fluorescencia de rayos X (modelo DIANO serie 2000) y los resultados se muestran en la TABLA VI.

TABLA VI

ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MATERIA PRIMA DE PROCEDENCIA INDUSTRIAL

% peso	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$
Arena	98.49	0.04	0.04	0.76	0.064		0.26	0.067	
Soda		58.34							
Caliza	1.11		53.75	0.21	0.062	0.92	0.04		0.03

Debido a que la materia prima es de origen industrial, se caracteriza por mostrar una alta heterogeneidad en el tamaño de partícula, por lo tanto, fue necesario determinar este parámetro.

El tamaño de partícula se midió por el método de tamizado. Se utilizaron mallas USA estándar ASTM especificación E-11 con diferentes números de malla en  $\mu\text{m}$ : 850, 710, 600, 500, 425, 300, 212, 150, 106, 75, 53 y 45. Se pesaron 20 g de cada uno de los materiales arena ( $\text{SiO}_2$ ), soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) por separado y se tamizaron independientemente a través de las mallas. Se determinó el porcentaje en peso para cada uno de los diferentes tamaños de partícula del material retenido en cada malla, como se muestra en la gráfica de barras (Figura 8).

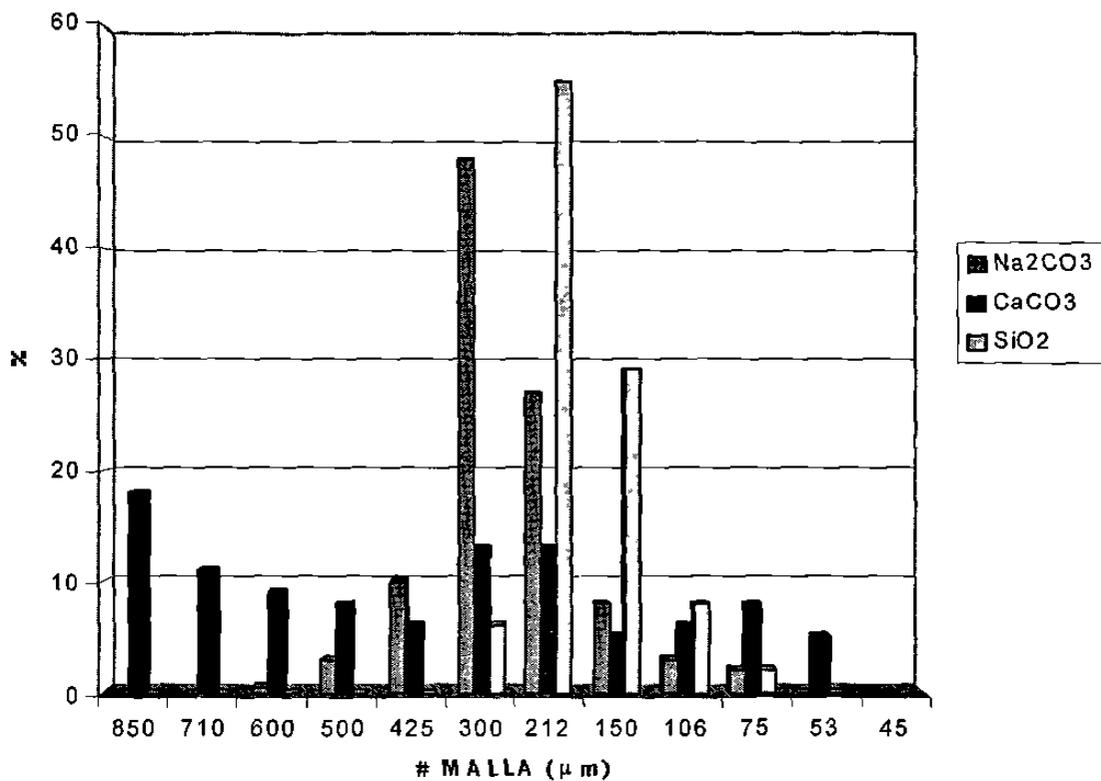


Figura 8 Distribución del tamaño de partícula de la materia prima industrial arena ( $\text{SiO}_2$ ), caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

La distribución del tamaño de partícula para la arena mostró un porcentaje muy bajo de 7 % para un tamaño de partícula de 300  $\mu\text{m}$ ; la mayor cantidad de partículas se encontraba entre 212  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$  con 50 y 20 %, respectivamente; en el 13 % restante se presentaron tamaños menores de 150  $\mu\text{m}$ . En el caso de la soda, el tamaño de partícula mostró una distribución tipo Gaussiana, observándose una mayor proporción dentro del intervalo entre 212 a 300  $\mu\text{m}$ . Por último, la distribución de la caliza fue más homogénea a lo largo de todo el intervalo analizado (entre 5 a 18 %), desde 53 hasta 850  $\mu\text{m}$ .

## **2.5 Proceso de Obtención de Vidrios**

Después que se identificaron las composiciones que muestran una reacción completa del  $\text{SiO}_2$  por estado sólido y no presentan la fase vítrea a temperaturas menores de 900  $^{\circ}\text{C}$ , se procedió a calentar el material hasta alcanzar la fusión total y obtener el vidrio. Sin embargo, fue necesario ajustar la composición de los componentes a la proporción utilizada comúnmente en el proceso industrial, que tiene la siguiente relación molar: 74.1 %  $\text{SiO}_2$ , 15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{CaO}$  y 0.9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La preparación de esta mezcla final tuvo tres variantes relacionadas con el proceso de dosificación de la materia prima y con el tratamiento térmico.

Las tres mezclas se sometieron a un tratamiento térmico similar al que se utiliza en la fabricación de vidrio industrial, para llevar a cabo la fusión hasta obtener un vidrio. Este tratamiento se realizó en un horno de alta temperatura

programable (CM Furnaces Inc. Bloomfield, N. J. Modelo 1710) con el siguiente perfil de calentamiento que consta de tres etapas: fusión, enfriamiento y finalmente una de recocido (Figura 9).

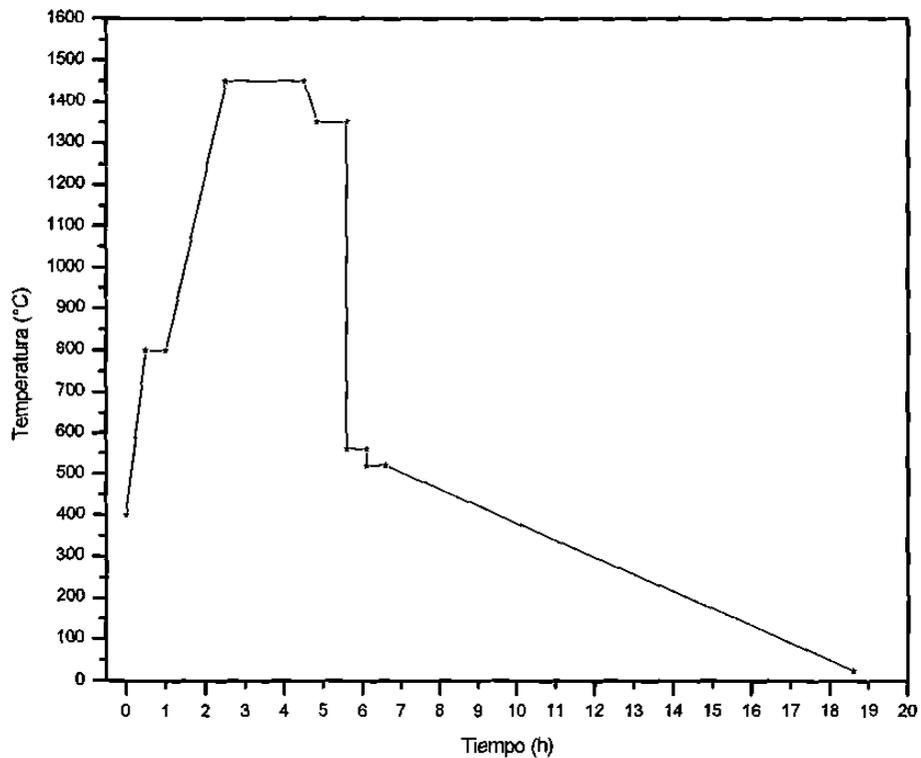


Figura 9 Perfil del tratamiento térmico en la producción del vidrio

1) *Etapa de fusión:* La mezcla se calentó inicialmente a una temperatura de 400°C, a una velocidad de 13.3 °C/min; después se elevó hasta 800 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Posteriormente, la temperatura se incrementó desde 800 hasta 1450 °C a una velocidad de 7.2 °C/min, con una estancia de 2 horas a 1450 °C, que es la temperatura de fusión.

2) *Etapa de enfriamiento:* Después de haber fundido el material inicia la etapa de enfriamiento, por lo tanto la temperatura disminuye con un  $\Delta T$  de 50 °C a

una velocidad de 5 °C/min; se mantuvo la muestra durante 45 minutos a 1350 °C.

3) *Etapa de recocido*: Se transfirió el fundido a una plancha de acero para someterla a la etapa de recocido y se colocó en una estufa previamente calentada a 560 °C y se mantuvo la temperatura constante durante 20 minutos. Posteriormente, se continuó disminuyendo la temperatura progresivamente hasta 520 °C (durante 20 minutos) y finalmente se dejó enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La última etapa de enfriamiento tiene una duración de 12 horas.

Se analizó la composición química por fluorescencia de rayos X del producto final y se midieron algunas propiedades físicas para determinar la calidad del vidrio. Los parámetros analizados fueron: el punto de suavizado, el de recocido superior e inferior (característicos de los puntos fijos de viscosidad) y la densidad. El punto de suavizado se obtuvo con un equipo Harrop (modelo SP1A) aplicando la norma ASTM C338 – 73 (revisado 1988). Los puntos de recocido superior e inferior, se obtuvieron según la norma ASTM C336 – 71 (revisado en 1991) utilizando un horno Tem-Press Research. Por último, la densidad se midió con un comparador de densidad por el método de flotación ASTM C 729 – 75 (revisado 1990).

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados del análisis cualitativo y semicuantitativo realizados en las diferentes composiciones estudiadas, dentro de la región  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9\text{-Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9\text{-SiO}_2$  (Figura 7), con el fin de determinar la evolución de la formación de las fases cristalinas y de la fase vítrea durante el tratamiento térmico. Se emplearon dos metodologías en el tratamiento de la materia prima, en forma compacta y como polvo. Estos estudios se realizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica y análisis térmico.

Las muestras se prepararon mezclando los reactivos analíticos en las proporciones correspondientes a las composiciones seleccionadas, considerando los diagramas de fases publicados por Shahid y Glasser en 1971 y por Moir y Glasser en 1974 y 1976 (Figuras 4-6 del capítulo 1). Se analizó la influencia en el avance de las reacciones, de la adición de bajas concentraciones de vidrio de reciclado con un 10 y 30 % en peso, en las composiciones que tuvieran la mejor reactividad sólido-sólido, esto es, que no mostraran la presencia de sílice libre a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión. Las mezclas vítreas con adición de vidrio de reciclado se prepararon utilizando reactivo analítico y materia prima de procedencia industrial. En la

última sección se presenta el proceso de fusión de tres vidrios utilizando materia prima de origen industrial que fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos en la etapa de pre-calcinación. La fórmula final para las tres mezclas fue la misma: 74.1 %  $\text{SiO}_2$ , 15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 %  $\text{CaO}$  y 0.9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### **3.1 Estudio de las Reacciones en Fase Sólida Utilizando Reactivos Analíticos**

Se seleccionaron nueve composiciones con tres diferentes contenidos de sílice de 50, 57 y 66 % molar. Fijando la concentración de  $\text{SiO}_2$  se eligieron tres composiciones variando la relación  $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}$  desde 0.5 hasta 2. Las mezclas se prepararon utilizando reactivo analítico y se hicieron reaccionar en forma de polvo y compactadas en pastillas. Posteriormente, recibieron un tratamiento térmico de calentamientos sucesivos desde 400 hasta 900 °C antes de alcanzar la fusión del material. Este proceso se llevó a cabo en un total de 66 horas y se describe extensamente en la sección 2.1 del capítulo 2. Los análisis cualitativo y semicuantitativo se efectuaron por difracción de rayos X y después de cada tratamiento térmico se observaron en el microscopio óptico para identificar la temperatura de formación de la fase vítrea.

### 3.1.1 Composiciones con 50 % Molar de SiO<sub>2</sub>

En la región con bajo contenido de sílice se estudiaron tres composiciones: 1Na<sub>2</sub>O:2CaO:3SiO<sub>2</sub> (1:2:3), 1.25Na<sub>2</sub>O:1.75CaO:3SiO<sub>2</sub> (1.25:1.75:3) y 1Na<sub>2</sub>O:1CaO:2SiO<sub>2</sub> (1:1:2).

A partir del análisis por difracción de rayos X se observó en los difractogramas la formación de cal y de varias fases binarias como el bicarbonato doble de sodio y calcio, el metasilicato y el disilicato de sodio. Por otro lado, a temperaturas elevadas se favoreció la formación de varias fases ternarias: Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (1:2:3), Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1:2:2), Na<sub>4</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (2:1:3) y Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (1:3:2). Para la identificación de las fases presentes se utilizó la base de datos de patrones de difracción del *International Center for Diffraction Data* [ICDD–PDF,2000]. En las Figuras 10 y 11 se presenta la evolución estructural de las fases con relación al tratamiento térmico de la composición 1Na<sub>2</sub>O:2CaO:3SiO<sub>2</sub>, con y sin compactar. En estas figuras se señalan con números los picos principales que corresponden a las fases presentes en cada temperatura. Es importante aclarar que todas las reflexiones fueron identificadas aunque no se indican en los difractogramas. Como ejemplo solo se muestran los patrones de difracción de rayos X para una mezcla, sin embargo, los resultados obtenidos para todas las composiciones se presentan en forma tabular en el apéndice F.

Una vez identificadas las fases, se efectuó el análisis semicuantitativo, considerando el área bajo la curva del pico de máxima intensidad de cada fase.

La medición se realizó utilizando el programa de ajuste de perfil de curvas (*fitting profile*), teniendo cuidado de que el pico medido no mostrara superposición con otros que pertenecieran a diferentes compuestos.

Los resultados obtenidos del análisis semicuantitativo con el tratamiento térmico para las composiciones con 50 % de SiO<sub>2</sub>, (Figura 12), muestran la formación de diferentes compuestos cuya proporción va aumentando y después reaccionan entre sí para formar otros conforme incrementa la temperatura, como se describe a continuación.

El óxido de calcio (CaO) se identificó en todas las muestras tratadas en forma de polvos a partir de 650 °C. La reacción total entre este óxido con los demás componentes ocurrió a mayor temperatura a medida que aumentaba su contenido, siendo de 750, 850 y 900 °C, con 25, 29 y 33 % molar de carbonato de calcio, respectivamente.

El carbonato doble de sodio y calcio (Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), solo se formó en las mezclas compactadas dentro del intervalo de temperatura desde 450 hasta 600°C, cuando las concentraciones de calcio eran menores al 50 % y con mayor contenido (66 % molar) se detectó a mayor temperatura, 650 °C.

La formación de fases binarias de la sílice con soda, se favoreció debido a la elevada reactividad del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. El metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) se observó en la composición con alto contenido de sodio, tanto en polvo como en pastilla y en contenidos intermedios sólo cuando se encontraba en forma de polvo. La temperatura de formación fue de 650 hasta 750 °C con 20 y 25 % molar de Na<sub>2</sub>O en las muestras tratadas en polvos y de 700 hasta 850 °C en las compactadas, con 25 % molar de Na<sub>2</sub>O. En cambio, el disilicato de sodio ( $\alpha$ -

$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) se registró a temperaturas menores y en un intervalo mayor desde 550 hasta 850 °C en todas las composiciones, ya sea que se encontraran en forma de polvo o pastillas.

Con relación a las fases ternarias se observó la fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (1:2:3) en todas las mezclas con o sin compactar. El compuesto era estable desde 750 hasta 1000 °C, que fue la temperatura máxima de estudio en esta región. El  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (1:2:2), se presentó en todas las composiciones compactadas en el intervalo de 650 a 850 °C, cuando el contenido de sodio era mayor de 20 %. Sin embargo, cuando disminuía la cantidad de sodio fue necesario aplicar mayor temperatura para favorecer su formación a partir de 700 °C. En concentraciones con 20 % molar de sodio se formó en el intervalo de 650 a 750°C y a mayor contenido de sodio (25 %) únicamente a 750 °C. También se identificó la fase  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$  (2:1:3) en la composición rica en sodio entre 750–950 °C para pastillas y 850–1000 °C para polvos. La fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$  (1:3:2) sólo se observó en las muestras prensadas con alto contenido de calcio (33 %), en el intervalo de 750–900 °C.

En todos los tratamientos a temperaturas elevadas, no se observó la presencia de la fase líquida, aunque las muestras se sometieran a un proceso previo de compactación.

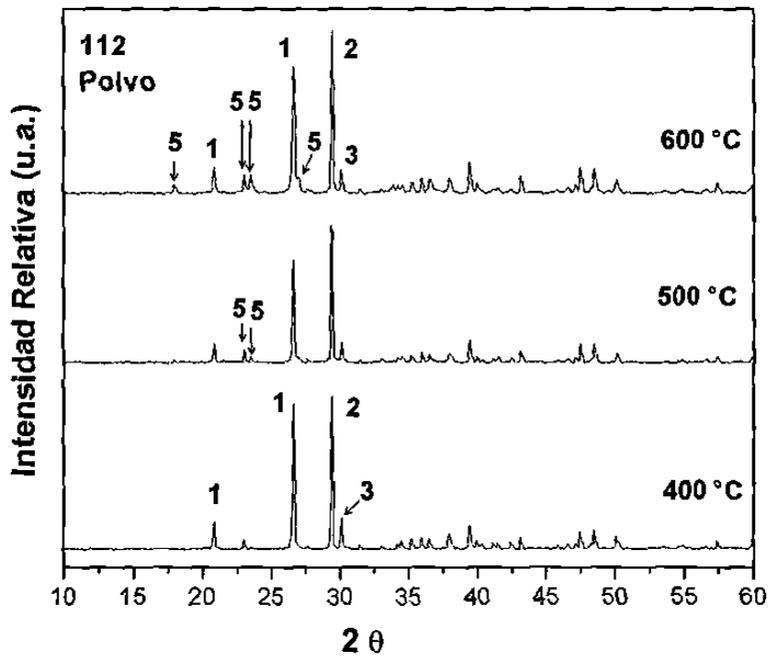
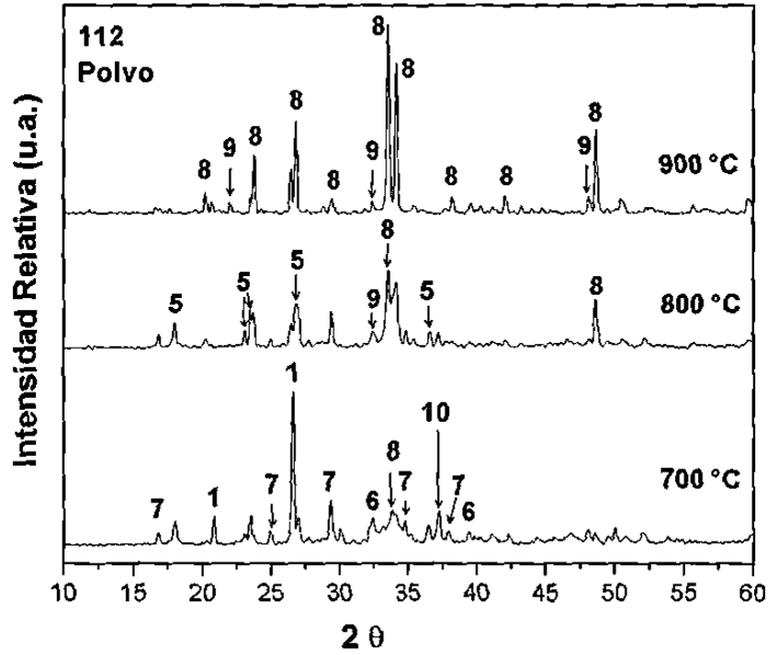


Figura 10 Evolución de la composición 1:1:2 (polvo) con la temperatura.  
 1)  $\text{SiO}_2$ , 2)  $\text{CaCO}_3$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5)  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , 6)  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  
 7)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 8)  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ , 9)  $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ , 10)  $\text{CaO}$ .