

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**FORMULACIÓN DE VIDRIO SODO - CÁLCICOS CON BAJO  
CONTENIDO DE ÓXIDO DE MAGNESIO Y ESTUDIO DE  
PROPIEDADES FÍSICAS PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
DE PRENSA Y SOPLO - PRENSA.**

**Por**

**ING. EUGENIO GUTIÉRREZ PADILLA**

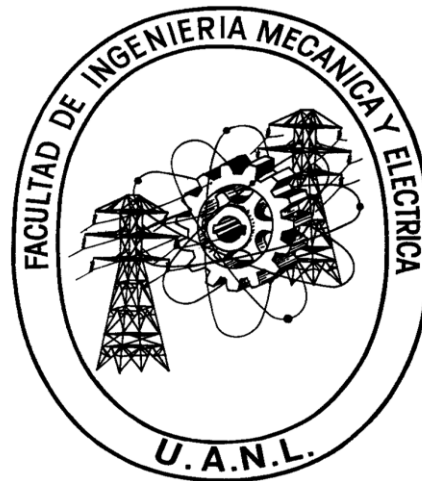
**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Tecnología Cerámica con Orientación en Vidrio**

**Julio, 2014**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**FORMULACIÓN DE VIDRIO SODO - CÁLCICOS CON BAJO  
CONTENIDO DE ÓXIDO DE MAGNESIO Y ESTUDIO DE  
PROPIEDADES FÍSICAS PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
DE PRENSA Y SOPLO - PRENSA.**

**Por**

**ING. EUGENIO GUTIÉRREZ PADILLA**

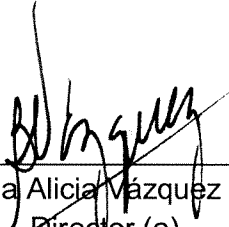
**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en  
Tecnología Cerámica con Orientación en Vidrio**

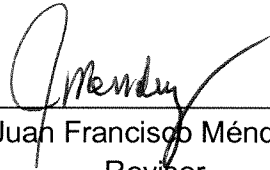
**Julio, 2014**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

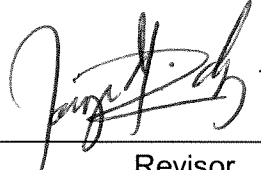
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Formulación de vidrio sodo - cálcicos con bajo contenido de óxido de magnesio y estudio de propiedades físicas para su aplicación en procesos de prensa y soplo -prensa", realizada por el alumno el Ing. Eugenio Gutiérrez Padilla matrícula 1330081 sea aceptada para su defensa como opción a grado de maestro en ciencias en tecnología cerámica con orientación al vidrio.

El Comité de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Bertha Alicia Márquez Méndez.  
Director (a)

  
\_\_\_\_\_  
M.C. Juan Francisco Méndez Báez.  
Revisor

  
\_\_\_\_\_  
Revisor  
Dr. Rafael David Mercado Solís.

  
\_\_\_\_\_  
Revisor  
Dr. Jorge Ibarra Rodríguez.

Vo.Bo.

\_\_\_\_\_  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector  
División de Estudios de Posgrado.

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza Nuevo Leon, Junio 2014

*“A donde quiera que un hombre mire, y sea cual sea la tarea que emprenda, acabará siempre por volver al camino que la naturaleza le ha marcado.”*

*Johann Wolfgang Von Goethe*

# DEDICATORIA

---

*Este trabajo y todo lo que hago en mi vida va dedicado a mi Mamá, Patricia Padilla, quien con mucho sacrificio, esfuerzo y amor me enseñó que no hay barreras ni obstáculos suficientes para frenar tu éxito y que con dedicación, trabajo y honestidad, puedo realizar todo lo que me proponga en esta y en otra vida, muchas gracias Mamá, Te amo.*

*A mi hermana Edna Patricia que es una mujer ejemplar, trabajadora, honesta, humilde y con el corazón más grande que he conocido, la que me ha hecho ver mis mejores cualidades, pero al mismo tiempo todo aquello en lo que debo trabajar para ser mejor persona, Te amo.*

*A mis abuelitos el Sr. Raúl Padilla Macías y a la Sra. María de Jesús Niño de Padilla, que son los mejores del mundo para mí, que me han enseñado, compartido y dado a manos llenas todo su amor y tiempo, los amo con todo mi corazón gracias por hacer crecer en mí el deseo de ser un mejor hombre.*

*A mi hermano, alma gemela, tutor, guía, mi hombro y mi amigo Francisco Ceniceros, Paquito sabes todo lo que representas para mí, agradezco a Dios por ponerte en mi camino, por ayudarme a asimilar cosas que no comprendía, por estar para mí siempre, y por ofrecerme absolutamente todo incondicionalmente, te quiero mucho.*

*A mi hermosa, sexy, divertida, amorosa y todos los mejores adjetivos que existan en este mundo, Judith Castillo, amiga sabes que eres lo mejor para mí, toda nuestra vida juntos, me conoces a la perfección y me comprendes como nadie!, gracias por limpiarme las lágrimas, por ayudarme a levantarme, por abrazarme sin pedírtelo, por regañarme cuando lo necesito, por ser mi cómplice, por tu brutal honestidad, por ser simplemente tu!!!, te quiero mucho, te quiero millón, gracias por estar en mi vida.*

*A mis amigos, hermanos y cómplices mi güera Sofía García y Edgar Salazar, a mis Manguitos, saben que los tengo en mi mente y mi corazón SIEMPRE!, sé que ustedes estarán para mí y yo estaré ahí para ustedes, me han enseñado muchas cosas, a ser tolerante, a valorarme más, a amar esta vida, a seguir adelante a pesar de las dificultades y sobre todo a guardar una hermosa amistad, los quiero mucho.*

*A mi princesa unicornio Diana Arellano, gracias por tu sincera amistad, por tu amor y sobre todo por permitirme entrar a tu casa y familia, te amo mucho amiga sabes que estaré para tí siempre, aunque tengamos nuestras discusiones, diferencias y demás siempre acabamos creciendo y aprendiendo juntos, al final de todo sabemos que tú y yo somos inseparables!!!!*

*Al Sr. Francisco Hernández, por haber entrado a mi familia y a mi vida, por brindarnos felicidad y por demostrar que contamos con él para todo, lo queremos mucho.*

*A TODOS MIS FUTUROS SOBRINOS!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!! LOS VOY A AMAR MUCHO.*

*A toda mi familia y amigos que me quieren y apoyan, si se me olvidó alguno una sincera disculpa, los quiero.*

# AGRADECIMIENTOS

---

*Primeramente quiero agradecer a Dios por su infinita grandeza y amor, por permitirme vivir y crecer en el lugar en donde lo he hecho, por mostrarme el camino en situaciones difíciles brindándome la fortaleza y valentía para superarlas con éxito, así como ponerme en el espacio y tiempo indicado para tomar esta oportunidad única en mi vida.*

*De manera muy especial y extendida, agradezco a la empresa Crisa Libbey Mexico, S. De R.L. De C.V. por darme la oportunidad de pertenecer a esta gran familia y tener la misión de contar con un personal de alta calidad humana y científica.*

*En especial quiero agradecer a todas las personas que conforman la gerencia de Tecnología Cerámica, al I.Q. y M.C. Tomás Hernández Niño por su gran interés y apoyo en el proyecto, así como darme guía y consejos necesarios para este trabajo.*

*Al L.Q.I. y M.C. Ismael Ibarra Rodríguez de quien recibí valiosos consejos, enseñanzas y mucha sabiduría durante este tiempo, así como brindarme la confianza de participar de manera activa en la planta.*

*Al I.Q. y M.C. Juan Francisco Méndez Báez por brindarme la oportunidad de integrarme a su equipo de trabajo y darme su apoyo incondicional para llevar a cabo este proyecto.*

*Al L.Q.I y M.C. Juan Sergio Ramos Garza porque en todo momento estuvo al pendiente del proyecto, dándome apoyo, ánimos, consejo y siendo mi principal paño de lágrimas en esta aventura.*

*Al Sr. Jesús García Gutiérrez técnico del laboratorio Físico-Químico, que sin su ayuda, disposición y tiempo no hubiera podido realizar el trabajo experimental MUCHAS GRACIAS DON CHUY!*

*Al Sr. Gerardo Galán técnico del laboratorio Físico-Químico, quien me brindó su amistad y apoyo en todo momento, si se me olvidó alguien una disculpa y MUCHAS GRACIAS POR TODO!*

*A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por su colaboración e interés en la realización de mis estudios y de este trabajo, en especial al Dr. Azael Martínez de la Cruz por impulsar y apoyar este programa y al Dr. Isaias Juárez por brindar el mejor apoyo y orientación.*

*Al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdéz por su excepcional ayuda, consejos, orientación y por permitirme realizar la investigación en un ambiente increíble, a todo el Laboratorio de Materiales III de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León MUCHAS GRACIAS.*

*Al Dr. Ricardo Gómez y a la futura M.C. Alejandra Sánchez Ortiz por su amistad y por distraerme siempre de mis deberes.*

*De manera muy especial a mi asesora de tesis la Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez, ¿Qué le puedo decir yo a usted doctora?, gracias por su tiempo, enseñanzas, consejos, dedicación, esfuerzo, compromiso, regaños y sobre todo su valiosa e inigualable amistad, y por darle a este trabajo una dirección muy divertida. GRACIAS INFINITAS La quiero ☺.*

*Y por último y no menos importante a mis compañeros de la maestría y amigos, a los Ingenieros Tommy Cavazos, Polo Flores, Dany Valdéz y Lalo Pantoja, en especial a Tavo Serna y Angel Elizondo por su valioso apoyo en mi experimentación, gracias por ayudarme a no echar a perder las muestras! A todos gracias por las risas, los momentos, las experiencias, el tiempo, las cheves y sobre todo LAS QUEJAS!*



## TABLA DE CONTENIDO

	Página
CAPITULO I INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Prefacio .....	1
1.2 Justificación .....	2
CAPITULO 2 FUNDAMENTOS .....	3
2.1 Historia de la manufactura y uso del vidrio .....	3
2.2 Definición y características del estado vítreo.....	5
2.2.1 Definición de vidrio .....	7
2.2.2 Estructura del vidrio sílice-soda-cal.....	7
2.2.3 Propiedades físicas .....	10
2.2.4 Efecto de álcali mixto .....	15
CAPITULO 3 FABRICACIÓN DE VIDRIO .....	17
3.1 Etapas en la fabricación de vidrio.....	17
3.2 Materias Primas.....	19
3.2.1 Efecto del óxido de calcio y magnesio en el vidrio .....	20
3.2.2 Fuentes de óxido de calcio (CaO): Calcita [CaCO <sub>3</sub> ]......	23
3.2.3 Fuentes de óxido de magnesio (MgO): Dolomita [Ca·Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	24
3.3 Fusión de Vidrio.....	26
3.3.1 Proceso de formado y moldeado de vidrio .....	28

3.3.2 Proceso prensa-soplo .....	29
3.3.3 Trabajabilidad del vidrio .....	31
CAPITULO 4 LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES EN LA FORMULACIÓN DE VIDRIOS.....	35
4.1 Generalidades de los diagramas de equilibrio de fases .....	35
4.2 Diagrama de equilibrio de fases de un vidrio sílice-soda-cal.....	40
4.2.1 Sistema ternario $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .....	43
4.2.2 Sistema ternario $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ .....	45
4.2.3 Sistemas ternarios $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO}$ .....	48
4.2.4 Sistema cuaternario $\text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .....	49
CAPITULO 5 ANTECEDENTES.....	52
CAPITULO 6 HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS .....	60
6.1 Hipótesis.....	60
6.2 Objetivos.....	60
6.2.1 Objetivo General .....	60
6.2.2 Objetivos específicos .....	60
6.3 Metas.....	61
CAPITULO 7 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MATERIALES.....	62
7.1 Caracterización de materia prima .....	62
7.2 Elaboración de las mezclas vitrificables.....	64
7.3 Fusión de las mezclas vitrificables y obtención de vidrios. ....	66
7.4 Caracterización de vidrios obtenidos .....	68
7.4.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	68
7.4.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	69
7.4.3 Densidad .....	69

7.4.4 Análisis Térmicos .....	72
7.4.4.1 Análisis Térmico Diferencial–Termogravimétrico (ATD-TG).....	72
7.4.4.2 Dilatometría.....	73
7.4.5 Determinación de los puntos de viscosidad.....	74
7.4.5.1 Puntos inferior y superior de recocido (Annealing-Strain Point) .....	75
7.4.5.2 Punto de Littleton (Punto de ablandamiento, softening Point).....	75
7.4.5.3 Evaluación indirecta de la viscosidad con la ecuación VFT (Vogel - Fulcher - Tamman).....	75
7.4.6 Trabajabilidad del Vidrio .....	76
7.4.7 Durabilidad Química del Vidrio .....	78
7.4.7.1 Ataque Ácido ( $H^+$ ).....	78
7.4.7.2 Ataque Alcalino ( $OH^-$ ).....	79
7.4.7.3 Ataque Acuoso ( $H_2O$ ).....	79
CAPITULO 8 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	81
8.1 Caracterización de las materias primas.....	81
8.2 Elaboración de las mezclas vitrificantes y obtención de vidrios .....	81
8.3 Caracterización de los vidrios obtenidos.....	86
8.3.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....	86
8.3.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	87
8.3.3 Análisis térmicos.....	88
8.3.3.1 Análisis Térmico Diferencial – Termogravimétrico (ATD-TG).....	88
8.3.3.2 Dilatometría .....	91
8.3.4 Determinación de la densidad .....	100
8.3.5 Determinación de los puntos de viscosidad.....	104

8.3.5.1 Puntos inferior y superior de recocido (Annealing-Strain Point), Punto de Littleton (Punto de ablandamiento, Softening Point).....	104
8.3.5.2 Determinación Indirecta de la viscosidad mediante la ecuación Vogel–Fulcher–Tammann (VFT).....	104
8.3.6 Trabajabilidad del Vidrio .....	113
8.3.7 Durabilidad química del vidrio.....	119
8.4 Diagrama de equilibrio de fases cuaternario.....	121
CAPITULO 9 CONCLUSIONES .....	124
CAPITULO 10 PROSPECTIVA .....	127
APENDICE .....	128
A.1 Densidad por el metodo Buoyancy (ASTM C693-93) .....	129
A.2 Determinación indirecta de la viscosidad con la ecuación VFT.....	130
ANEXOS.....	132
A-1 Patrones de difracción de rayos X de la materia prima.....	132
A-2 Patrones de difracción de rayos X de los vidrios obtenidos.....	140
A-3 Analisis térmico diferencial los vidrios obtenidos .....	143
A-4 Curvas de viscosidad experimentales de los vidrios obtenidos .....	146
REFERENCIAS .....	149

## LISTA DE TABLAS

	Página.
I. Óxidos en un vidrio sodo-cálcico común.....	21
II. Identificación de las reacciones que presenta el sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ...	46
III. Fases encontradas a isopletras de 5% y 10% de MgO en el sistema MgO- $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ .....	50
IV. Composición de los vidrios de estudio .....	66
V. Analisis de materia prima utilizada .....	82
VI. Composición de la materia prima utilizada .....	82
VII. Composición formulada y analizada por FRX (% en peso) de los vidrios estables .....	87
VIII. Temperaturas de transición vítrea obtenidas por ATD-TG .....	90
IX. Temperaturas de reblandecimiento dilatometrico ( $T_s$ ) .....	93
X. Temperaturas de transición vítrea (ATD y dilatometría) .....	94
XI. Peso atómico, radio ionico e intensidad de campo del $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{Mg}^{2+}$ .....	95
XII. Coeficiente de expansión térmica de los vidrios obtenidos .....	97
XIII. Coeficiente de expansión térmica de algunos materiales comunes .....	98
XIV. Mediciones experimentales para el cálculo de la densidad del vidrio ....	101
XV. Mediciones experimentales de los puntos de viscosidad (Annealing, strain y softening point).....	105
XVI. Valores de A, B y $T_0$ de la ecuación VFT para los vidrios obtenidos. ....	105
XVII. Resultados de trabajabilidad de los vidrios .....	114

XVIII. RMS de vidrios industriales en los ultimos años .....	115
XIX. Condiciones para las pruebas de durabilidad química.....	119
XX. Durabilidad química de los vidrios obtenidos .....	120
A1. Densidad del aire seco, gr/cm <sup>3</sup> .....	128
A2. Densidad del agua, gr/cm <sup>3</sup> .....	129

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Variación del volumen específico de un vidrio en función de la temperatura...5	
2. Representación esquemática de la estructura del SiO <sub>2</sub> .....8	
3. Esquema estructural de dos dimensiones de un vidrio silice-sodio-calcio.....10	
4. Viscosidad en función de la temperatura de varios vidrios .....14	
5. Esquema para el proceso del salto de iones alcalinos .....16	
6. Diagrama general de la fabricación de productos de vidrio .....18	
7. Celda unitaria tipo hexagonal de la calcita.....24	
8. Celda unitaria tipo hexagonal de la dolomita .....26	
9. Prensado de vidrio en un molde y prensado de vidrio en un molde bipartido .....28	
10. Esquema de suministro de vela.....29	
11. Secuencia de formado por prensado-soplado .....30	
12. Triángulos de compatibilidad superpuestos en los campos de estabilidad y líneas de alkemade sobre la curva del límite de la fase .....41	
13. Sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> , mostrando zona donde existen mezclas ternarias para vidrios sodo-calcicos .....42	
14. Sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> por Morey y Bowen .....44	
15. Sistema Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> por Shanid y Glasser.....44	
16. Sistema CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> por E.F Osborn y A. Muan.....47	
17. Proyección de la superficie de saturación del SiO <sub>2</sub> por Shanid y Glasser ...51	

18. Difractómetro de Rayos X .....	63
19. Diagrama de equilibrio de fases $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ donde se localiza el punto de partida.....	65
20. Triángulo de compatibilidad para la formación de vidrios .....	65
21. Mezcla de materia prima y crisol de alta alúmina .....	67
22. Horno eléctrico Lindberg Blue M Thermo Cientific Modelo BF51433C.....	67
23. Mufla de calentamiento VULCAN modelo 3-550 .....	68
24. Balanza automática August Sauter GmbH d-7470.....	71
25. Analizador térmico TA Instruments Modelo SFT 600.....	73
26. Dilatómetro Orton Modelo 2010 STD.....	74
27. Obtención del fundido, vaciado, prensado y vidrio sin recocer .....	83
28. Transformaciones polimórficas del $\text{SiO}_2$ .....	84
29. Mufla precalentada a $550^\circ\text{C}$ y botón de vidrio después del tratamiento térmico .....	85
30. Vidrios obtenidos con las diferentes formulas preparadas .....	85
31. Patrón de difracción del vidrio M2.....	86
32. Análisis de la mezcla M2 por ATD-TG .....	89
33. Análisis del vidrio M2 por ATD-TG .....	90
34. Paralelepípedos de vidrios para pruebas de dilatometría .....	91
35. Curvas de dilatación térmica de los vidrios de estudio .....	92
36. Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_s$ ) en función del contenido molar de $\text{MgO}$ .....	95
37. Coeficiente de expansión térmica lineal (CETL, $\alpha$ ) en función del contenido molar de $\text{MgO}$ .....	99
38. Muestras de vidrios para pruebas de densidad .....	101
39. Densidad en función del contenido molar de $\text{MgO}$ .....	102



40. Calentado de vidrio para obtención de fibras .....	104
41. Variación de la viscosidad con la temperatura del vidrio M2 .....	106
42. Variación de la viscosidad con la temperatura de un vidrio sodo-calcico común .....	106
43. Punto de ablandamiento en función del contenido molar de MgO .....	108
44. Punto superior de recocido (annealing point) en función del contenido molar de MgO .....	109
45. Punto inferior de recocido (strain point) en función del contenido molar de MgO .....	110
46. Temperatura de transición vítrea en función del contenido molar de MgO .....	111
47. Temperatura de reblandecimiento dilatometrico en función del contenido molar de MgO .....	112
48. Velocidad relativa de las maquinas en función del contenido molar de MgO .....	115
49. Índice de desvitrificación en función del contenido molar de MgO .....	116
50. Índice de rango de trabajo en función del contenido molar de MgO .....	117
51. Índice de trabajo en función del contenido molar de MgO .....	118
52. Representación de la variación de las composiciones de estudio en un diagrama de equilibrio de fases cuaternario SiO <sub>2</sub> -CaO-MgO-Na <sub>2</sub> O .....	123
A.-11. Patrón de difracción de rayos X de la Arena Lampazos, el cual muestra SiO <sub>2</sub> en fase cuarzo. ....	132
A-12. Patrón de difracción de rayos X de la calcita, el cual muestra carbonato de calcio (CaCO <sub>3</sub> ) .....	133
A-13. Patrón de difracción de rayos X de del carbonato de sodio, el cual muestra carbonato de sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), y Trona [Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O]. ....	134

A-14. Patrón de difracción de rayos X de la dolomita, el cual muestra dolomita [Ca*Mg(CO <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> , y carbonato de calcio (CaCO <sub>3</sub> ). .....	135
A-15. Patrón de difracción de rayos X de la alúmina, trióxido de aluminio Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fase Corindón .....	136
A-16. Patrón de difracción de rayos X sulfato de sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), en fase Thenardita.....	137
A-17. Patrón de difracción de rayos X de del nitrato de sodio (NaNO <sub>3</sub> ).....	138
A-18. Patrón de difracción de rayos X del trióxido de arsénico As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fase Arsenolita.....	139
A-21. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M3. ....	140
A-22. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M2. ....	141
A-23. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M15. ....	141
A-24. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M75. ....	142
A-25. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M08. ....	142
A-31. Análisis del vidrio M3 por ATD-TG. ....	143
A-32. Análisis del vidrio M2 por ATD-TG. ....	144
A-33. Análisis del vidrio M15 por ATD-TG. ....	144
A-34. Análisis del vidrio M75 por ATD-TG. ....	145
A-35. Análisis del vidrio M08 por ATD-TG. ....	145
A-41. Curva de viscosidad experimental del vidrio M3 .....	146
A-42. Curva de viscosidad experimental del vidrio M2 .....	147
A-43. Curva de viscosidad experimental del vidrio M15 .....	147
A-44. Curva de viscosidad experimental del vidrio M75 .....	148
A-45. Curva de viscosidad experimental del vidrio M08 .....	148

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Prefacio

La fabricación de vidrio es una de las actividades económicas con un alto grado de importancia y provee una amplia variedad de productos que satisfacen ciertas necesidades industriales y de la vida cotidiana. La industria del vidrio se dedica a la renovación de las instalaciones de producción, reemplazo de equipo antiguo, aumento en la demanda y productividad, así como la utilización de nuevos materiales y tecnologías [1].

Actualmente la búsqueda de diferentes alternativas de materias primas con las cuales formular y producir vidrios, así como procesos para mejorar sus propiedades físicas y químicas impulsa la investigación científica y el desarrollo de proyectos novedosos que han provocado un incremento en el interés científico-tecnológico. Los problemas que se tienen en la industria del vidrio presentan la necesidad de estudiar y comprender su comportamiento en el proceso, especialmente en el conformado (moldeo de vidrio), lugar en donde se presentan numerosos defectos en el producto entre otras cuestiones tecnológicas como la eficiencia de las máquinas.

La viscosidad es una propiedad relacionada al flujo líquido y es una de las más importantes en la fusión, formado y procesamiento, está íntimamente ligada a la temperatura, tiempo y composición del vidrio y es la que rige el comportamiento en el transcurso de los procesos de conformado [2-4].

Los métodos industriales tanto de soplado como prensado requieren un control en la composición del vidrio para la determinación e interpretación de propiedades físicas y químicas, esto es de gran importancia ya que son un reflejo de las materias primas, temperaturas en el horno y los tratamientos térmicos posteriores; además nos proporciona información acerca de la operación de los equipos, y nos brinda la base para una rápida detección de problemas y mejora en los procesos de fabricación [5].

## 1.2 Justificación

Con el fin de establecer la composición de un vidrio sílice-soda-cal ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ , vidrio calizo) para el servicio de mesa y su aplicación en procesos de conformado como el de prensa y soplo-prensa, se propone el estudio del efecto en las propiedades físicas (viscosidad, expansión térmica, densidad) y tecnológicas (trabajabilidad del vidrio) que se obtendrían al disminuir el contenido de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) realizando una sustitución total o parcial por óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), disminuyendo la introducción de carbonato doble de calcio y magnesio  $[\text{Ca}*\text{Mg}(\text{CO}_3)]_2$  (dolomita) principal fuente de  $\text{MgO}$  en la mezcla e incrementando gradualmente calcita  $[\text{CaCO}_3]$  fuente de  $\text{CaO}$ , consiguiendo mantener el intervalo térmico de conformación y el tiempo suficiente de moldeo sin alterar la proporción de los compuestos mayoritarios, para conseguir que el producto final tenga el valor añadido de prescindir de un componente en la materia prima trayendo beneficios energéticos y económicos en el procesos de fusión y conformado de vidrio.

También se representará en un diagrama de equilibrio de fases cuaternario que comprende los óxidos  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  para localizar la zona en la cual se puede formular un vidrio para fabricarlo por medio de procesos de prensa y soplo-prensa así como definir el comportamiento de las propiedades físicas y químicas de estos vidrios.

## CAPITULO 2

### FUNDAMENTOS

#### 2.1 Historia de la manufactura y uso del vidrio

El vidrio existe desde que se consolidó la corteza terrestre y el hombre aprendió a usarlo milenios antes de que saliera de las manos de algún artesano. No se sabe a ciencia cierta cuándo y dónde se comenzó a fabricar artículos de vidrio, pero lo cierto es que este lo ha acompañado a lo largo del tiempo incorporándose a la cultura de los pueblos, como manifestación artística y posteriormente teniendo un interés tecnológico para crear métodos de manufactura para el desarrollo de conocimiento científico acumulado a través del tiempo [4, 6, 7].

El vidrio existe en la naturaleza en forma de roca vítrea de origen volcánico como la obsidiana, la cual fue útil para fabricar diferentes utensilios rudimentarios y domésticos, así como instrumentos defensivos que han sido encontrados en Oriente, Asia Menor, Grecia así como en las culturas de América Precolombina [4, 8].

El historiador Latino Cayo Plinio Secundo (23-79 D.C) en su obra "Naturalis Historia", narra una versión sobre el descubrimiento del vidrio, que es la más conocida hasta la fecha, en ella cuenta de mercaderes que transportaban trona desembarcaron a la orilla del mar en Fenicia; al preparar su comida no encontraron piedras para apoyar, por lo que tomaron gruesos pedazos de trona  $[\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  y cuando esta se fundió y se mezcló con la arena de la playa comenzó a correr un líquido transparente hasta

entonces desconocido; siendo este el origen del vidrio, sin conocerse la fecha, o si este relato es verídico [4].

Alrededor del año 250 a.C. con la invención de la caña de soplar o tubo de vidrio soplado, las composiciones del vidrio tuvieron cambios para darle una mayor “formabilidad”, generalmente con sílice que reduce su viscosidad, lo cual facilita la operación de soplado. Se tienen referencias históricas que los primeros recipientes fabricados de vidrio hicieron su aparición por el año 79 de nuestra era, tales recipientes fueron sólo utilizados por las personas más ricas, por lo difícil que resultaba fabricarlos debido a la insuficiencia al alcanzar altas temperaturas, aunque si lograban obtener un vidrio de una pasta que se moldeaba en un estado plástico de alta viscosidad [4].

La técnica de soplado de vidrio se fue refinando a lo largo del tiempo dando lugar la aparición del vidrio coloreado, el cual usaban en ventanas de iglesia por el año 591 d.C. tanto el acabado como la calidad óptica de estos vidrios eran muy pobres, pero tuvieron una mejora en el año 1100 d.C. donde llegó a tal grado que permitió la fabricación de espejos [4, 9].

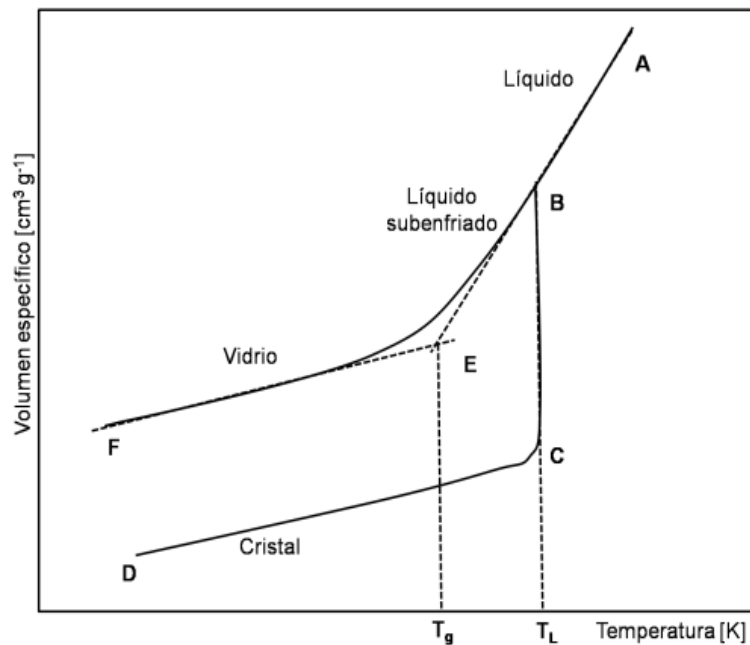
Después de la Edad Media y al inicio de los experimentos científicos en Europa, el vidrio fue utilizado para la fabricación de dispositivos científicos, como el termómetro, microscopios y telescopios. La evolución de la ciencia del vidrio anterior a 1900 se considera fundamental en la tecnología de composición, fusión y formado de este material [10].

Debido a las demandas crecientes del hombre de producir vidrio a mayores escalas lo llevó a la utilización de grandes hornos con capacidad para fundir miles de toneladas y la automatización de su proceso de producción para las diversas aplicaciones de este material, elaboración de nuevos tipos de vidrio y sobre todo al estudio y descripción de sus propiedades.

## 2.2 Definición y características del estado vítreo

Los cuerpos vítreos son una variedad de sustancias que, aunque a temperatura ambiente tienen la apariencia de sólidos, que les proporciona su rigidez mecánica, no pueden considerarse como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define al estado sólido. La dificultad para clasificar al estado vítreo en uno de los tres estados de la materia dio lugar a que se pensara en independizar a los vidrios integrándolos en un cuarto estado de agregación: el estado vítreo. Esta sugerencia nunca llegó, sin embargo ha encontrado aceptación generalizada [4].

Una de las particularidades de los cuerpos en estado vítreo es que carecen de un punto de fusión o temperatura de liquidus, que sólo presentan los sólidos cristalinos y que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida. Los vidrios pasan de un modo reversible del estado líquido al estado rígido o congelado sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema. Esto puede ser analizado en la figura 1 [4, 8].



**Figura 1. Variación del volumen específico de un vidrio en función de la temperatura.**

- 1) El camino ABCD, en donde el intervalo BC se mantiene a una temperatura constante, es conocida como temperatura de fusión ( $T_L$ ) y corresponde al proceso de cristalización.
- 2) El camino ABF, donde se representa el enfriamiento rápido de un cuerpo vítreo. La  $T_g$  corresponde a la intersección entre la curva del líquido subenfriado y la del vidrio formado rápidamente (ABEF), denominado  $T_g$  rápida (línea discontinua en el eje de las abscisas).

La causa que determina la congelación de una sustancia en estado vítreo radica en el progresivo aumento de la viscosidad que se produce durante su enfriamiento, que impide la agrupación ordenada de sus elementos constituyentes para formar una red cristalina [4].

A partir de cierta temperatura ( $T_g$ ), la pendiente de la curva disminuye a ser próxima a la del sólido cristalino. Esta ruptura en la curva de enfriamiento marca el paso de un líquido subenfriado a un vidrio. La temperatura  $T_g$  se denomina temperatura de transición o temperatura de transformación del vidrio.

La viscosidad del líquido aumenta continuamente a medida que disminuye la temperatura, y el paso a través de  $T_g$  corresponde a una viscosidad entre  $10^{13}$  y  $10^{13.5}$  dPa-s aproximadamente independiente de su temperatura [11].

Por encima de esa temperatura el cuerpo se hace deformable y por debajo adquiere la consistencia de un cuerpo mecánicamente rígido al mismo tiempo que se vuelve frágil. Para  $T > T_g$  se acostumbra hablar de fundidos, reservándose la denominación de vidrio para  $T < T_g$ .

Un material vítreo es un sólido no cristalino que sólo presenta orden estructural de corto alcance y que exhibe una región con comportamiento propio de una transformación vítrea ( $T_g$ ) [6].



### 2.2.1 Definición de vidrio

La Sociedad Americana de Prueba de Materiales (ASTM) define al vidrio de la siguiente manera:

"El vidrio es un producto inorgánico de fusión el cual se ha enfriado a una condición rígida sin cristalizar. Es típicamente duro y frágil, y presenta fractura concordial, puede ser incoloro o coloreado, transparente u opaco por la presencia de un material cristalino amorfo disuelto" [4, 12].

Las propiedades más características de los vidrios son su transparencia, dureza y rigidez a temperaturas ordinarias, su capacidad de poder ser trabajado plásticamente altas temperaturas y su resistencia a la acción de agentes atmosféricos y a la mayoría de los productos químicos con excepción del ácido hidrofúorhídrico (HF) [4, 6, 13].

Los materiales hechos de vidrio que tan familiares nos resultan en el uso cotidiano de cualquier hogar tienen un aspecto macroscópico que corresponde con el de un sólido típico en su estado físico lo que le da un parecido a un sólido cristalino, pero desde el punto de vista molecular la estructura de un vidrio es muy similar a la de un líquido.

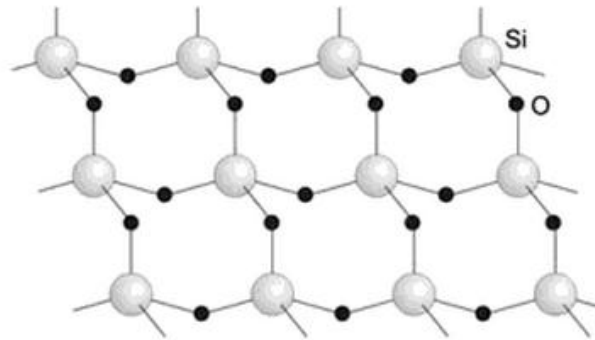
Lo que sucede es que se trata de un material muy viscoso de tal manera que la velocidad con la que fluye es lo suficientemente lenta que tardaría cientos de años en lograr fluir a temperatura ambiente.

### 2.2.2 Estructura del vidrio sílice-soda-cal

La mayoría de las estructuras de los vidrios inorgánicos tienen como formador de red el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), un vidrio de sílice está constituido por segmentos de tetraedros de silicio unidos por los vértices formando una red dispersa sin orden a largo alcance [4, 14, 15].

Para visualizar la estructura del óxido de silicio consideremos la estructura de forma tetragonal del silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ), en el cual se introduce un átomo de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) a la mitad de cada enlace, esto deja al silicio rodeado por cuatro átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 2 [4, 16, 17]. Los átomos de oxígeno que se encuentran uno muy cerca del otro, rodean y retienen al silicio.

La razón por la que se encuentran cuatro átomos de oxígeno por cada átomo de silicio es debido a que satisface las cargas eléctricas de estos elementos enlazado a dos átomos de silicio por cada átomo de oxígeno [4, 12, 17].



**Figura 2. Representación esquemática de la estructura del  $\text{SiO}_2$ .**

Este fenómeno conlleva a que los enlaces formen una estructura masiva y cuando un cierto número de combinaciones tetraedrales es repetitiva, se dice que la estructura es cristalina [4, 12, 17].

La estructura local de los vidrios se define por poliedros de condensación de cationes tri o tetravalentes conocidos como *formadores de red* y los cationes monovalentes o divalentes que son los que contribuyen a disminuir los poliedros de condensación porque son óxidos que rompen la red del vidrio y se le denominan *modificadores de red* [4, 18, 19].

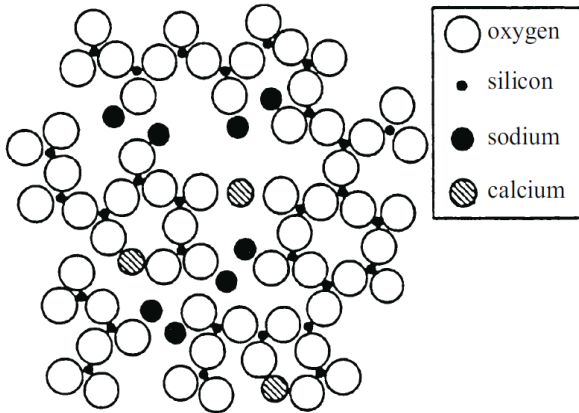
Los cationes modificadores producen la reducción de la viscosidad y debilitan la resistencia mecánica entre otras propiedades, esto es debido a que se reduce la cohesión del retículo vítreo por la apertura de enlaces Si-O-Si, donde los átomos de oxígeno de estos óxidos entran en los puntos de unión de los tetraedros, rompen la red y generan átomos de oxígeno con un electrón desapareado, llamados oxígenos no puente (non-bridging oxygen's, NBO) [4, 15, 20, 21]. Entre ellos se encuentran los óxidos de sodio y potasio ( $\text{Na}_2\text{O}$ , y  $\text{K}_2\text{O}$ ) y los alcalinotérreos como el óxido de calcio y magnesio ( $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ ) [4].

Los vidrios, en particular los de sílice-soda-cal se componen primordialmente de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), la cual puede aceptar otros óxidos hasta ciertas concentraciones sin perder el carácter vítreo, los demás óxidos como la soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y la cal ( $\text{CaO}$ ) al ser incorporados a la formulación del vidrio no participan como formadores de la red, sino como fundentes o modificadores respectivamente, que rompen parcialmente la red del formador de vidrio y lo debilitan, lo que origina la disminución de la temperatura de reblandecimiento y como consecuencia la modificación de las propiedades del vidrio, también se les incorpora otros óxidos como el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) para impedir la desvitrificación y el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para aumentar su vida [22, 23].

La característica principal de los vidrios silicatos es la presencia de un marco de silicio-oxígeno continuo y tridimensional con una disposición aleatoria de cationes modificadores en los huecos e intersticios dentro del marco. Posee una estructura específica, continua (en tres dimensiones) y asimétrica [4, 24].

Los óxidos  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ , por sí mismos son relativamente insolubles, por lo que también son llamados estabilizadores de vidrio. Los enlaces químicos en el vidrio son tanto iónicos como covalentes, siendo los predominantes estos últimos, en ambos tipos de enlace, los electrones están unidos de tal manera que producen materiales duros, fuertes y de relativo alto punto de fusión [4].

La figura 3 muestra esquemáticamente la estructura de un vidrio de sílice-sodio-calcio típico [24].



**Figura 3. Esquema estructural de dos dimensiones de un vidrio sílice-sodio-calcio.**

### 2.2.3 Propiedades físicas

Las propiedades de los vidrios, así como la de cualquier material depende de sus características estructurales, esto hace que su estructura se encuentre condicionada por su composición química y en menor escala, también por su historia térmica [4].

En 1984 H. He y M. Thorpe [25] establecieron simulaciones numéricas de del módulo de elasticidad con respecto al número de coordinación (NC) de algunos vidrios, sembrando la curiosidad de describir sus propiedades físicas.

El estudio del comportamiento plástico-viscoso del vidrio ha sido de gran interés desde hace muchos años, como por ejemplo el conocido modelo de viscosidad de los vidrios comerciales de sílice-soda-cal propuesto por Lakatos et al. (1972) [26], el modelo de predicción de viscosidad a base de un modelado estadístico de Alexander Fluegel (2007) [27], el modelo tipo Arrhenius para la viscosidad de vidrio de alta temperatura de Pavel Hřma (2008) [28], entre otros [29-32].

Actualmente esta tendencia sigue su curso para encontrar una correlación válida entre las propiedades físicas y su composición química. A continuación se definen y explican las propiedades físicas del vidrio sílice-soda-cal en las que se enfocará el presente trabajo.

- 1) Densidad
- 2) Durabilidad química
- 3) Expansión térmica
- 4) Viscosidad

**Densidad.** La densidad se define como la cantidad de masa contenida en la unidad de volumen [4, 33]. Como es muy bien sabido, la densidad de los vidrios depende de muchos factores: composición química, temperatura, régimen de funcionamiento térmico del horno, etc. [4, 34, 35].

La investigación de la densidad se utiliza ampliamente para evaluar el carácter y el grado de los cambios estructurales (compactación) en el vidrio, es un parámetro útil para el control en la homogeneidad en vidrios sodo-calcios, constituye un índice muy sensible para pequeñas variaciones de composición, además es una medida del grado de densificación de vidrio bajo la acción de altas presiones, proporciona información acerca de la configuración del retículo vítreo y determina el grado de cristalización de materiales vitrocerámicos [4, 35, 36].

**Durabilidad química.** La resistencia ofrecida por un vidrio al ponerlo en contacto con el agua, agentes atmosféricos, así como soluciones acuosas de ácidos, bases y sales, es una propiedad de gran importancia que se llama “durabilidad química” [15, 37, 38].

Generalmente podemos decir que a temperatura ambiente, el vidrio resiste a casi todos los productos químicos, sin embargo, esto no quiere decir que no sea atacado por estos sino que las velocidades de reacción son muy lentas y comúnmente disminuyen con el tiempo [6, 39].

No hay una medida absoluta o explícita de durabilidad química y se clasifica por lo general con relación a otros después de someterlos a las condiciones experimentales similares; por lo general es la naturaleza del experimento lo que determina el orden relativo [38].

El vidrio de sosa-cal es resistente a productos de ácidos débiles, excepto al ácido hidrofúorhídrico [4, 39].

**Expansión térmica.** Para el estudio muestras vítreas y cerámicas en general, una de las técnicas más utilizadas para investigar la expansión térmica es la de la dilatometría, esta nos ayuda a evaluar puntos de importancia en la investigación como la temperatura de transición vítrea, las transformaciones de estado sólido y la contracción durante la sinterización [40-42].

Hay que tomar en cuenta que el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_s$ ) es la diferencia entre los coeficientes de temperatura por encima ( $\alpha_e$ ) y debajo ( $\alpha_g$ ) del rango de temperatura de transición vítrea.

$$\alpha_s = \alpha_e - \alpha_g \dots\dots\dots (1)$$

Este coeficiente refleja la contribución de los cambios estructurales a la expansión térmica cuando la temperatura aumenta por encima del rango de transición vítrea [43].

La expansión térmica de un vidrio es controlada por la asimetría de la amplitud de las vibraciones térmicas, por lo tanto, esta disminuye a medida que la rigidez de la red vítrea se incrementa. Un aumento en el número de oxígenos no enlazantes (“no puente”, NBO) debilitaría la estructura (disminuye la rigidez) y aumenta el coeficiente de expansión térmica (CET), mientras que los cambios en el número de coordinación de los cationes formadores de red pueden causar ya sea su aumento o disminución, dependiendo del efecto sobre la estructura de vidrio [41, 42, 44].

Esto es de importancia tecnológica porque indica las aplicaciones que tendrían ciertos materiales vítreos. La expansión térmica depende del rango de temperatura en la que se mida, típicamente los valores de esta propiedad se basan en el rango de 0 a 300 °C. Las botellas, los artículos de mesa y cristalería de vidrio compuestos de soda-cal pueden tener una expansión térmica de  $89 \times 10^{-7}$  (1/°C) [4].

**Viscosidad.** La viscosidad de los vidrios a distintas temperaturas caracteriza la naturaleza específica del estado vítreo y es una propiedad estructural y tecnológica determinante [4, 24]. El rango de los valores de medición de la viscosidad de los vidrios es inusualmente amplio (11 órdenes de magnitud o más). La viscosidad determina la capacidad de un cuerpo para sufrir una deformación viscosa (irreversible) o el grado de resistencia a esta deformación [24].

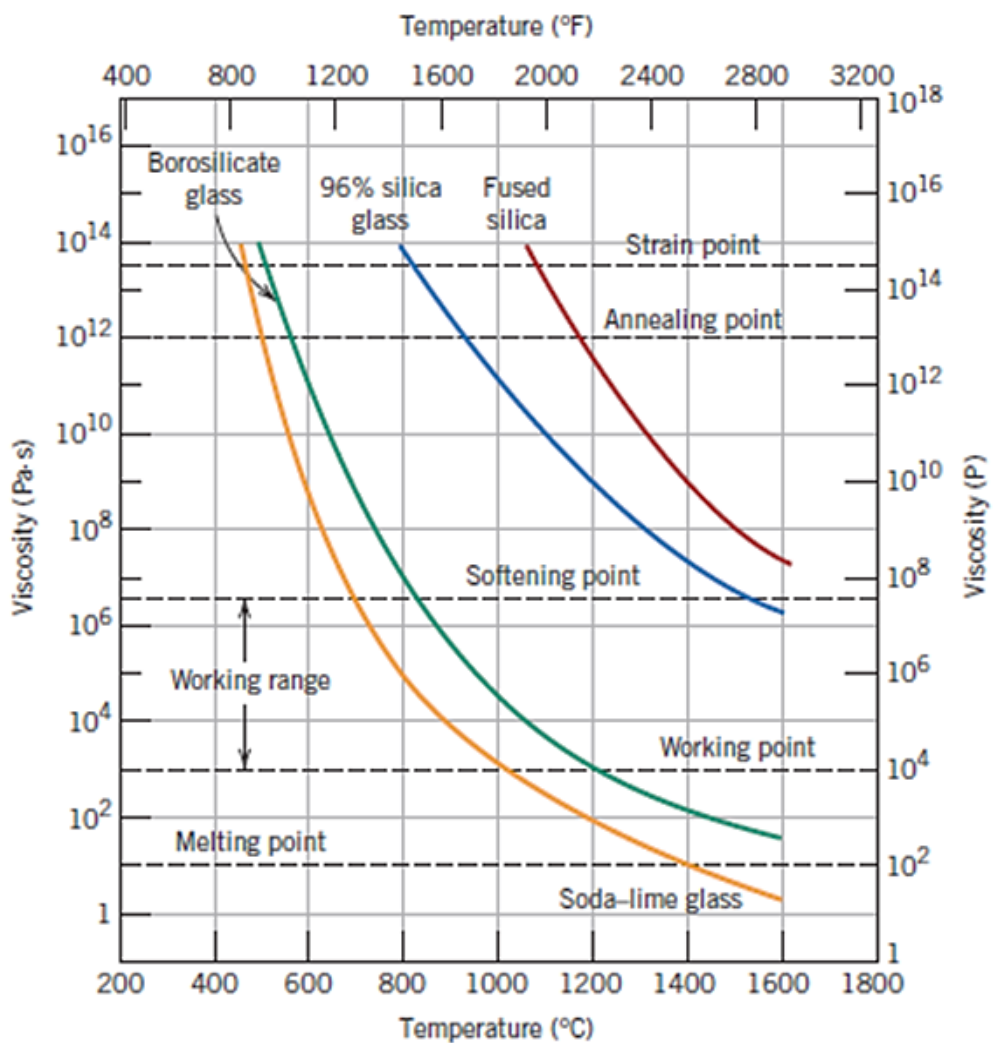
Es una propiedad relacionada al flujo líquido, es decir que ofrece cierto tipo de resistencia al movimiento relativo de sus moléculas [2, 3], esta propiedad es de las más importantes en la fusión (velocidad y optimización), afinado, desvitrificación, formado, moldeo y recocido; se encuentra íntimamente ligada a la temperatura, tiempo y composición del vidrio [4, 24, 28, 41].

Desde hace muchos años se sabe que la relación viscosidad-temperatura del vidrio es de importancia práctica en todas las etapas del proceso de fabricación, en particular en el desarrollo y aplicación de máquinas de conformación de vidrio automática [4, 17, 45-47].

En las máquinas de conformado de alta velocidad, el suministro de vidrio no sólo debe ser de viscosidad constante, debe contar con una relación viscosidad-temperatura y una velocidad de trabajo adecuadas para el proceso. Por lo tanto, la investigación y la continua generación del conocimiento de la relación entre la composición, viscosidad y temperatura es una cuestión de importancia en la fabricación de vidrio [48].

Generalmente el proceso de conformado de vidrio comienza cuando se tienen viscosidades de entre  $10^4$  y  $10^8$  dPa-s para composiciones de vidrios sílice-soda-cal, esto ocurre típicamente entre 1000 y 1200°C y termina alrededor de los 700-800°C (Softening point) [49, 50].

Para ilustrar esto, en la figura 4 se muestra el comportamiento de la viscosidad con la temperatura de algunos tipos de vidrio mostrando algunos puntos de viscosidad importantes [17].



**Figura 4** Viscosidad en función de la temperatura de varios vidrios.



#### 2.2.4 Efecto de álcali mixto

Cuando la composición de un vidrio es alterada por la gradual sustitución de un ion alcalino ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) por otro de igual naturaleza, usualmente las propiedades del vidrio muestran un comportamiento no lineal y tienen variaciones anómalas con la aparición de valores máximos o mínimos hasta cierto nivel de sustitución, cuanto mayor sea la diferencia del tamaño de los iones alcalinos que intervienen, es más pronunciado dicho efecto. Esta anomalía es conocida como *efecto de álcali mixto*, *efecto polialcalino* o si son iones alcalinotérreos se le dice *efecto alcalinotérreo mixto* [4, 51-53].

Está asociado con procesos de flujo viscoso, intercambio iónico, conductividad eléctrica, pérdida dieléctrica, ataque químico, relajación térmica o mecánica. En resumen, el efecto álcali mixto resulta particularmente ostensible en aquellos casos que tienen lugar fenómenos de transporte iónicos, es decir la movilidad iónica en la matriz vítrea, especialmente de los iones modificadores.

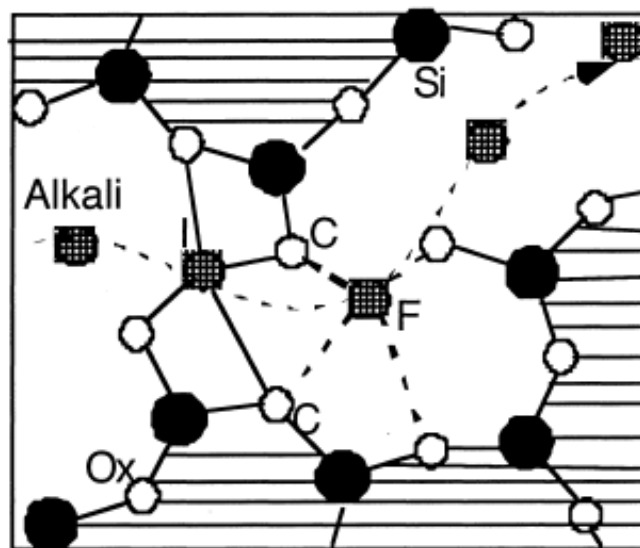
Este fenómeno también es atribuido a factores estructurales, termodinámicos y electrodinámicos. La densidad y la dilatación térmica (coeficiente de expansión térmica) son afectadas en menor medida [4, 51, 52].

Un fenómeno similar puede ser observado cuando un ion alcalino es sustituido por un ion no alcalino (cationes) teniendo el mismo número de valencia y se conoce como *efecto del catión mixto* [53, 54]. Un modelo propuesto para describir este efecto es el modelo del defecto del álcali mixto (*mixed-alkali defect model*). Este modelo sugiere que cada ion alcalino crea su propio ambiente en la estructura vítrea. A fin de que la difusión se produzca en un vidrio con contenido de varios álcalis, es necesario que el ion alcalino viaje a través de sitios desfavorables [55, 56].

Cada ion tiene un entorno de equilibrio, específico para ese ion, que depende de su intensidad de campo y de la composición global de vidrio. Las diferencias en el entorno entre los sitios dependen del tamaño iónico,

polarizabilidad y la carga de los iones. Los defectos, llamados *defectos alcalinos mixtos*, son creados mediante el intercambio de los iones en otro tipo de sitio, la deformación mecánica y eléctrica local hacen que se bloquee la difusión específica de sitio de los iones [57].

La figura 5 muestra la creación del defecto del álcali mixto donde un ion alcalino “salta” a sitios desfavorables [57].



**Figura 5. Esquema para el proceso del salto de iones alcalinos (I = Posición inicial de iones, F = Posición final de iones después de salto, Ox = Oxígeno, Si = Silicio).**

La mayoría de los vidrios que contienen este tipo de óxidos, como es el caso de los vidrios sílice-soda-cal exhiben variaciones no aditivas de sus propiedades cuando un álcali, alcalinotérreo u otro ion es substituido por otro, y a pesar de que el estudio de este efecto de álcali mixto es muy extenso y además se conoce desde hace décadas, sigue siendo uno de los fenómenos más intrigantes sin resolver en la ciencia del vidrio, en los últimos años todavía está llamando cierta atención significativa [58].

## CAPITULO 3

### FABRICACIÓN DE VIDRIO

#### 3.1 Etapas en la fabricación de vidrio

En la elaboración de vidrio hay que reunir ciertos elementos y criterios energéticos los cuales son minuciosamente seleccionados y estudiados para su aplicación en el proceso de producción de este material. La fabricación de vidrio y de productos de vidrio consta básicamente de las siguientes etapas [4, 59]:

- Selección y mezclado de materias primas y vidrio reciclado.
- Fusión de mezcla vitrificante (dentro del horno).
  - ✓ Reacción de los componentes y formación de vidrio.
  - ✓ Disolución del excedente de sílice sin reaccionar.
  - ✓ Afinado y homogenización.
  - ✓ Reposo y acondicionamiento térmico.
- Procesos de conformado y moldeado del vidrio.
- Un tratamiento de alivio de tensiones (enfriamiento y recocido de vidrio).

En resumen de los pasos anteriores podemos colocar en un diagrama general la fabricación de vidrio (figura 6), que a primera instancia parece un proceso simple pero hay que resaltar que estos pasos son concretos y fundamentales para obtener un vidrio de calidad y características específicas según lo requerido [59].

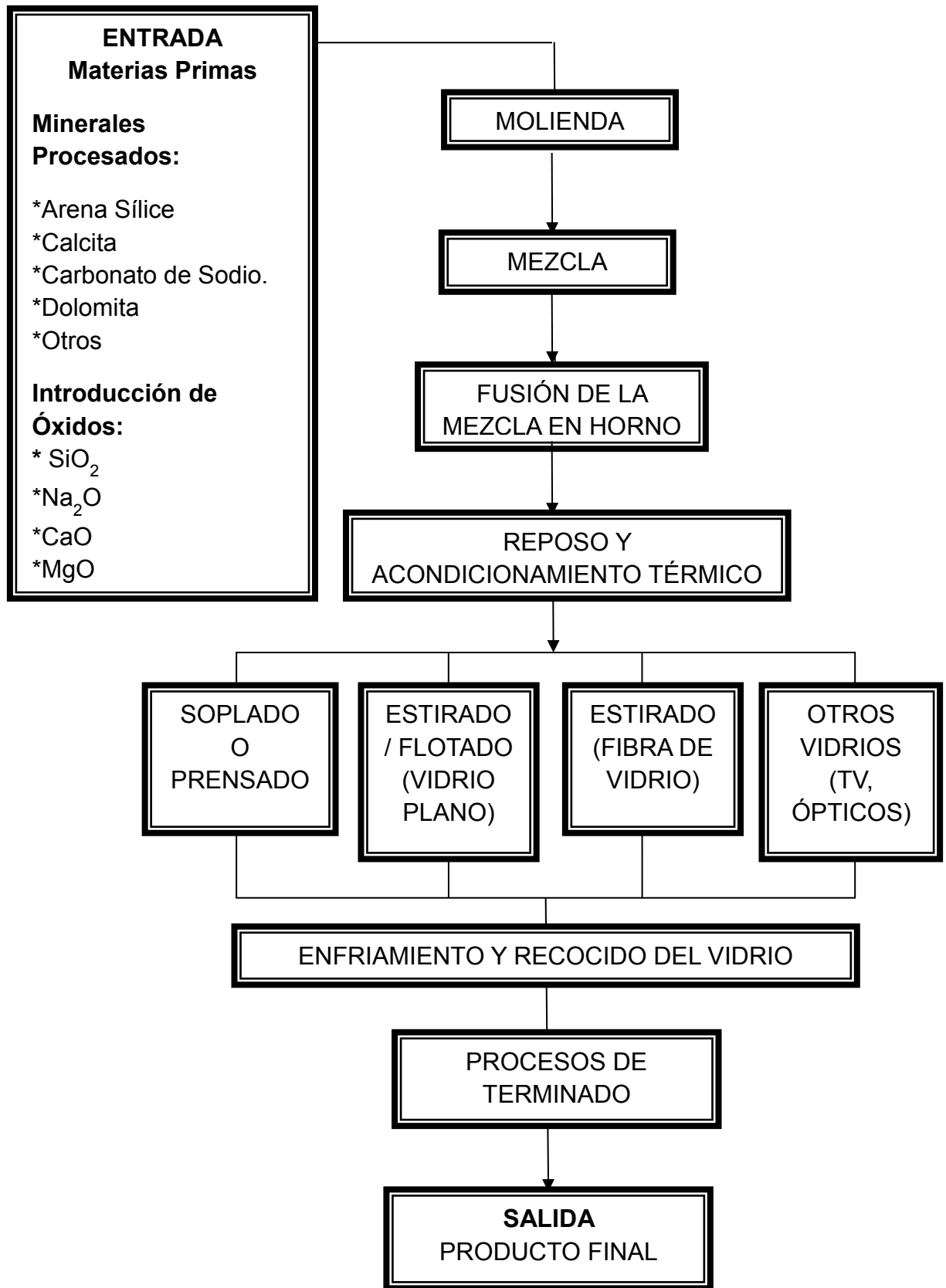


Figura 6. Diagrama general de la fabricación de productos de vidrio.

## 3.2 Materias Primas

La obtención de materias primas es el primer paso para la fabricación de cualquier cerámico, básicamente estas pueden obtenerse por medio de dos métodos [60, 61]:

- Minerales de origen natural
- Materiales sintéticos

Los minerales de origen natural requieren de extracción, generalmente se hacen en una industria regional situada cerca de abundantes cantidades de depósito natural. Algunas necesitan ser procesadas por métodos físicos y/o químicos antes de ser utilizadas. Los minerales que no ocurren de esta manera natural o que son materiales raros, deben ser sintetizados [60, 62].

La formulación de vidrios se refiere a óxidos y las proporciones de cierto tipo de estos, se realizan en función de su carácter o papel en la estructura del fundido [23].

Desde el punto de vista estructural el vidrio está constituido por:

- ✓ Vitrificantes
  - Se les denomina así a las sustancias formadoras de red vítrea (formadoras de vidrio,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).
- ✓ Fundentes
  - Aquellos óxidos que al modificar la red favorecen la formación del vidrio, bajando su temperatura de fusión y facilitando la elaboración del vidrio que además aportan enlaces por los denominados "oxígenos no-puente", tales como óxidos alcalinos:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  u óxidos alcalinotérreos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ .

✓ Estabilizantes

- No son en sí modificadores más bien tienen un carácter intermedio entre los formadores y los modificadores o anfóteros, aportando los denominados "oxígenos puente", tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

✓ Componentes secundarios

- Impurezas minoritarias no esenciales que actúan como constituyentes que cumplen funciones especiales como colorantes, decolorantes, etc.

La selección de la composición del vidrio y la materia prima debe ser seleccionada de manera simultánea porque ambos factores interactúan uno con el otro. La información de las materias primas deberá utilizarse para seleccionar las más adecuadas en términos de composición, garantía de cumplimiento, tamaño de grano, precio (transporte incluido) y condiciones de entrega [63, 64].

En la conformación de la mezcla que da origen al vidrio, se suministran diferentes materias primas, cada una de las cuales tiene una función específica, que se muestra en la tabla I [4, 65].

### 3.2.1 Efecto del óxido de calcio y magnesio en el vidrio

El calcio es un metal blando, blanco-plateado que no se produce de forma natural, sin embargo forma compuestos con otros elementos, es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre y sus compuestos se encuentran entre las más importantes sustancias en la tierra [66]. Los antiguos romanos usaban una fuente natural de abundante calcio llamada *caliza* que contiene el compuesto más común de calcio, el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), el cual generalmente lo vemos en su forma más común que es la *calcita* [67].

**Tabla I. Óxidos en un vidrio sodo-cálcico común**

<b>Óxido</b>	<b>Introducción más común</b>	<b>Propiedad</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Cuarzo y arenas de sílice	Formador de la red vítrea
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Carbonato de sodio, sulfato de sodio	Fundente, modificador de red
<b>CaO</b>	Carbonato cálcico, cal (CaO)	Fundente, modificador de red, estabilidad mecánica y química.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Hidróxido de aluminio, Alúmina	Estabilizante, formador-modificador
<b>MgO</b>	Dolomita, magnesita	Fundente, funciones similares al calcio.
<b>K<sub>2</sub>O</b>	Carbonato potásico, nitrato potásico	Fundente, proporciona mayor viscosidad.
<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Trióxido de arsénico	Afinante, eliminador de burbuja, oxidante, decolorante
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de sodio	Eliminador de burbuja
<b>Se, CoO</b>	Selenio, óxido de cobalto	Decolorante, enmascara el tono no deseable del vidrio

El óxido de calcio (CaO) es un fundente alcalinotérreo cuyo punto de fusión es 2570°C el cual produce resistencia mecánica, dureza y durabilidad química en materiales vidriados [68]. El papel que desempeña el óxido de calcio es el darle estabilidad química y mecánica al vidrio, actúa como estabilizante, aunque estructuralmente tenga el carácter de modificador de red. Un exceso de calcio puede provocar la desvitrificación si la composición del vidrio, entra dentro de la zona de estabilidad de ciertas fases cristalinas [4].

Por otro lado el magnesio es un elemento metálico del grupo II, es muy ligero con coloración blanco-plateado; lo encontramos como polvo o en láminas delgadas que se queman fácilmente para formar óxido de magnesio (MgO), mineral que encontramos para uso industrial en depósitos de dolomita [69].

El óxido de magnesio (MgO) es el material más importante dentro de los refractarios básicos y tienen una gran aplicación en la metalurgia. Su punto de fusión es de 2800°C, por lo tanto manifiesta gran resistencia a la escoria básica [68, 70]. La función del óxido de magnesio en el vidrio es similar a la que realiza el óxido de calcio la cual es aumentar la estabilidad mecánica y química del vidrio, así como la inhibición de la desvitrificación mediante la reducción de la temperatura de liquidus y a la vez aumenta el tiempo de trabajo disponible, elevando la viscosidad a temperaturas altas, factor de vital importancia en los procesos de prensado [4, 69].

A pesar de su importancia, el papel estructural que desempeña el magnesio en el vidrio ha traído explicaciones contradictorias, esto dependiendo si actúan en la matriz vítrea como modificador o como formador, por lo tanto no está bien definida su influencia en las propiedades [71]. En algunos vidrios de sílice-soda-cal el ion calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) tiene un número de coordinación (NC) de seis y muestra una función similar a la del sodio ( $\text{Na}^+$ ) como ion modificador, sin embargo, debido a la fuerza de enlace del Ca-O con respecto a la del Na-O, los iones de calcio son menos móviles en la estructura y obstruyen la difusión de iones sodio [72]. Por el contrario, los iones de magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) tienen NC de 4 y exhiben un papel formador de red, esto quiere decir que los tetraedros de  $\text{MgO}_4$  se encuentran interconectados a la red del silicio ( $\text{SiO}_4$ ) [72].

El calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) es uno de los iones más largos y su radio iónico ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ) es cercano al del bario ( $\text{Ba}^+$ ,  $1.35 \text{ \AA}$ ), por lo que muestra una movilidad en la red que bloquea el salto de los iones alcalinos, es decir se genera una movilidad limitada, tal bloqueo impide el salto de los iones magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) en materiales vítreos [73]. La función del ion  $\text{Ca}^{2+}$  es la de carácter modificador y el número de NBO se incrementa cuando introducimos CaO, por lo que conlleva a una red menos rígida, a una reducción en su viscosidad [21]. El ion magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) es uno de los principales componentes que producen un alto módulo de elasticidad [74] y de acuerdo a la literatura estos iones cuentan con una alta intensidad de campo y un radio iónico pequeño ( $0.65 \text{ \AA}$ ) [4] y cuando se encuentren



localizados en pequeños huecos de la red vítrea de los vidrios silicatos, muestran un incremento en propiedades elásticas [75].

En materiales vítreos comerciales, óxidos alcalinos (o alcalinotérreos) son reemplazados por otros, por razones de procesamiento o mejoramiento de propiedades [21, 72, 76] y no siempre con resultados similares, es por esto que el entendimiento del rol individual de cada componente, así como las funciones que tienen en la red vítrea no es siempre sencillo ni mucho menos predecible y el estudio de la sustitución de iones sigue siendo de gran interés y un reto para la investigación y desarrollo científico-tecnológico de los materiales vítreos.

### **3.2.2 Fuentes de óxido de calcio (CaO): Calcita [CaCO<sub>3</sub>].**

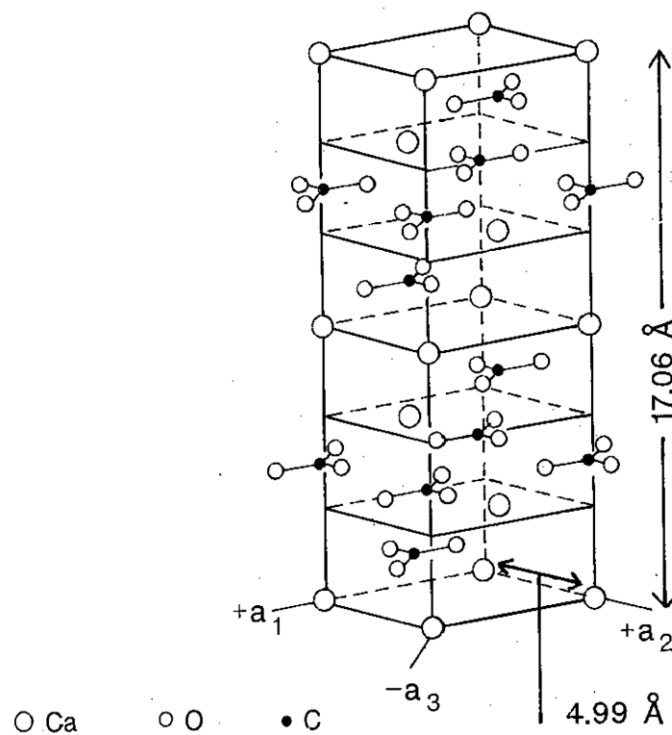
La calcita (CaCO<sub>3</sub>) es el mineral más común de la corteza terrestre, después del cuarzo, tiene la característica de aparecer en forma de mineral masivo o rocas compactas (calizas) y también como mineral cristalino. La calcita es un mineral del grupo de los carbonatos, grupo V/B de la clasificación de Strunz. Su nombre viene del latín Calx, que significa cal viva [66, 67].

Es el mineral más estable que existe de carbonato de calcio, frente a los otros dos polimorfos con la misma fórmula química aunque distinta estructura cristalina: el aragonito y la vaterita, más inestables y solubles. El hombre ha conocido y usado la caliza desde tiempos muy antiguos, como se demuestra por los templos, palacios y esculturas hechas de mármol, la variedad cristalina metamórfica de la caliza [4].

La calcita se origina de muy diversas formas, aparece en rocas magmáticas, volcánicas, sedimentarias y metamórficas, y también se forma secundariamente por la descomposición de minerales ricos en calcio. De acuerdo a este origen, puede aparecer como agregados granulares o terrosos o como cristales, costras porosas y otras formas extrañas [4, 69]. La caliza sedimentaria se deposita en gruesos estratos o en los fondos de lagos o mares

por la actividad de los organismos vivos. En el transcurso de la recristalización estos sedimentos se transforman en caliza cristalina, llamada mármol [77].

La estructura de la calcita se conforma de capas alternadas de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3$ , los grupos de  $\text{CO}_3$  están orientados  $180^\circ$  de los grupos  $\text{CO}_3$  de la próxima capa. El átomo de calcio tiene coordinación 6 y forma un octaedro poco distorsionado con los oxígenos, cada oxígeno está unido a un átomo de carbón y a dos de calcio como lo podemos ver en la figura 7 [78].



**Figura 7. Celda unitaria tipo hexagonal de la calcita.**

### 3.2.3 Fuentes de óxido de magnesio (MgO): Dolomita $[\text{Ca}^*\text{Mg}(\text{CO}_3)]_2$

La materia más frecuente para la introducción de óxido de magnesio a la formulación de un vidrio industrial es el carbonato doble de calcio y magnesio  $[\text{Ca}^*\text{Mg}(\text{CO}_3)]_2$  conocido como dolomita, la cual tiene la ventaja de introducir

óxido de calcio y magnesio (CaO y MgO) a la formulación y por lo tanto a la mezcla, otra materia frecuente es la magnesita (MgCO<sub>3</sub>), aunque esta no es muy recomendable por su alto contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4, 79].

El carbonato doble de calcio y magnesio [Ca\*Mg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (dolomita), es una roca calcárea la cual podemos encontrar en proporciones variables entre 40 y 43% MgCO<sub>3</sub>, (alta pureza), teóricamente la dolomita contiene, 54.35% de CaCO<sub>3</sub> y 45.65% de MgCO<sub>3</sub>, equivalentes a 21,7% MgO y a 13% Mg [80].

La dolomita es un mineral y también una roca (caliza dolomítica) muy común y es muy similar a la calcita, de la que la distinguió el geólogo francés D. Dolomieu en el siglo XVIII, de quien más tarde obtuvo su nombre, normalmente es blanca o incolora pero puede ser amarillenta o parda, generalmente de cristales romboédricos con caras opuestas. Es un mineral secundario formado por la acción de soluciones ricas de magnesio sobre calizas, proceso llamado dolomitización (reacción 2), que es el reemplazamiento de un mineral, generalmente calcita o aragonito (CaCO<sub>3</sub>) por dolomita [Ca\*Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (diagénesis). La dolomitización requiere de aguas diagenéticas con una relación Mg/Ca relativamente alta para que sean capaces de disolver la calcita o aragonito y al mismo tiempo precipitar la dolomita [77, 81].

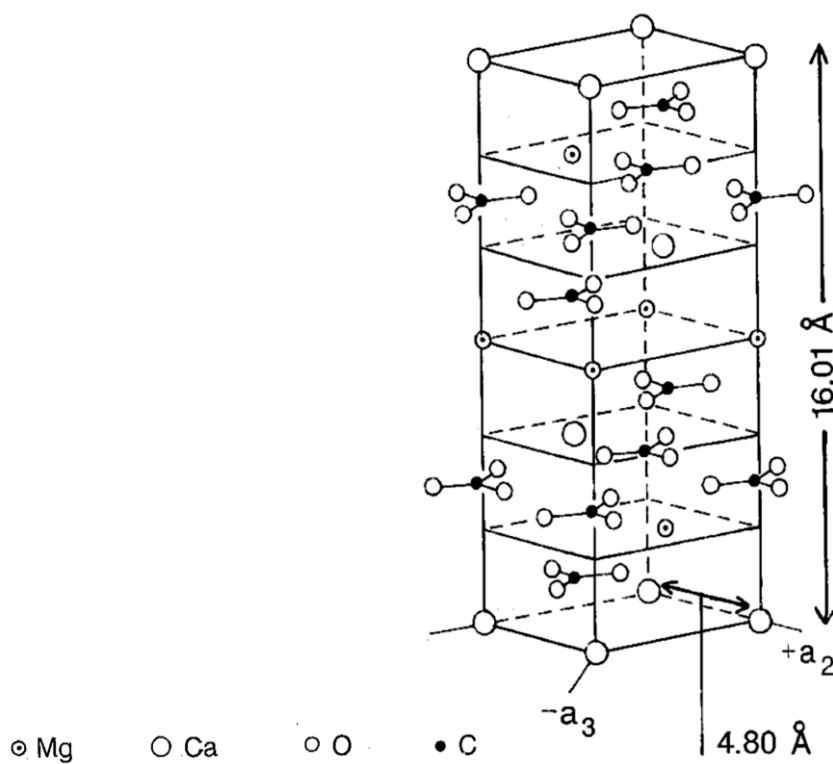


La estructura de la dolomita es igual que la de la calcita, en este caso sustituyendo en planos alternos (capas) de Ca por Mg, esta sustitución causa cambios en la fuerza (distancia) de enlace causando que la simetría de la dolomita sea levemente menor que la de la calcita. Estos cambios causan que el oxígeno se mueva más cerca del magnesio como lo podemos observar en la figura 8 [78].

Para acomodar esta diferencia los enlaces CO<sub>3</sub> rotan formando octaedros CaO<sub>6</sub> que son más pequeños y menos distorsionados (más estables) que los de

calcita. Los octaedros  $MgO_6$  en la dolomita son más estables y menos distorsionados que los de la Magnesita ( $MgCO_3$ ) [78]

La dolomita aparece como un mineral en vetas minerales hidrotermales, y también cristaliza en serpentinas, sedimentos y esquistos de talco. Se encuentra casi en los mismos yacimientos que la calcita. Las rocas dolomíticas se utilizan como una alternativa más barata que la magnesita en la metalurgia y en la producción de cal y cementos especiales [77].



**Figura 8. Celda unitaria tipo hexagonal de la dolomita**

### 3.3 Fusión de Vidrio

La fusión de vidrio empieza con la introducción al horno de las materias primas mezcladas, a este lote se le conoce como *carga*, el proceso continúa con el calentamiento de las materias primas llegando a temperaturas superiores

a su punto de fusión, que generalmente se lleva a cabo a temperaturas de 1500 a 1600°C [4, 17]. El ciclo de fusión para una carga típica es de 24 a 48 horas, este es el tiempo requerido para que toda la materia prima en forma de grano o polvo se convierta en líquido y el vidrio fundido se refine y enfríe a la temperatura apropiada de trabajo.

Es importante mantener una cierta homogeneidad en la fusión, ya que esto es un factor importante para la calidad del artículo y esta puede alcanzarse por la fusión completa de la mezcla o su mezclado óptimo de las materias primas [4, 17, 82, 83].

Los requerimientos del producto para cada aplicación determinan la calidad de las materias primas, el tipo de fundente, y sus condiciones de operación. La fusión del vidrio tiene cuatro etapas principales [4]:

- **Reacción de los componentes y formación de vidrio:** Consiste en la fusión de las materias primas granuladas y de los fragmentos de vidrio reciclado, así como la conversión de estos materiales en un líquido esencialmente libre de inclusiones cristalinas no disueltas
- **Disolución de la sílice sin reaccionar.**
- **Afinado y homogenización:** Eliminación de las variaciones tanto térmicas como químicas en el vidrio fundido, remoción de burbujas remanentes después de la fusión.
- **Reposo y acondicionamiento térmico:** Obtención de una temperatura uniforme más baja para el formado del producto, ya que las operaciones de formado se realizan después de la fusión, la temperatura a la cual se saca el vidrio depende de la viscosidad requerida para el siguiente proceso.

### 3.3.1 Proceso de formado y moldeado de vidrio

El vidrio se procesa fundiéndolo y moldeándolo, ya sea en moldes, en diversas maquinas o por soplado. Las formas posibles que se puede fabricar vidrio son: el colado, soplado, estirado, laminado y prensado. El método para la fabricación de artículos de vidrio más común para la fabricación de piezas de paredes gruesas tales como placas y platos es por medio de procesos de prensa y soplo-prensa [4, 82].

En el prensado, una masa de vidrio fundido se coloca en un molde y se prensa hasta llegar a su forma con un punzón, después el vidrio que se solidifica adquiere la forma de la cavidad entre el molde y el punzón, el molde puede ser de una pieza o puede ser bipartido (figura 9) [82]. Debido al ambiente de confinamiento el producto tiene mayor exactitud dimensional que la que se obtiene por soplado. [4, 17, 82, 83].

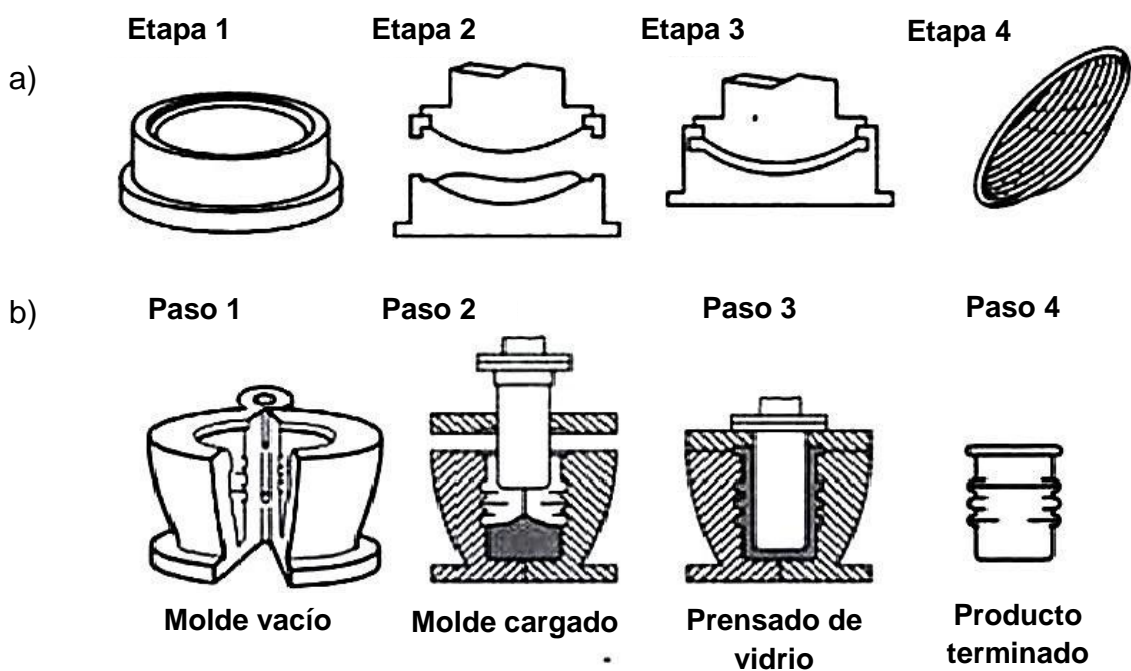
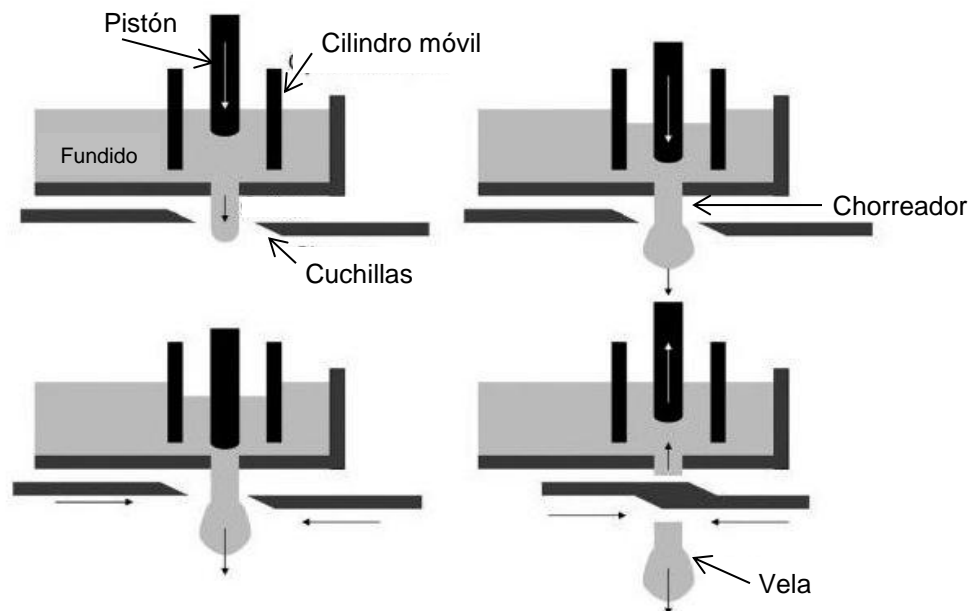


Figura 9. a) Prensado de vidrio en un molde, b) Prensado de vidrio en un molde bipartido

### 3.3.2 Proceso prensa-soplo

El vidrio es conducido desde el horno a través de un canal horizontal conocido como alimentador (“feeder”) cuya longitud puede estar entre 3 y 10 m y aquí es donde se acondiciona el vidrio. El alimentador el cual está colocado al final de las canaletas del horno, generalmente consiste de cuatro componentes: pistón, cilindro móvil, chorreador, y cuchillas [4, 8].

El alimentador es el encargado de suministrar las gotas o velas de vidrio de un peso específico las cuales tienen forma cilíndrica hasta las máquinas de moldeado o soplado. En la figura 10 se muestra el proceso de suministro de velas [4, 8].

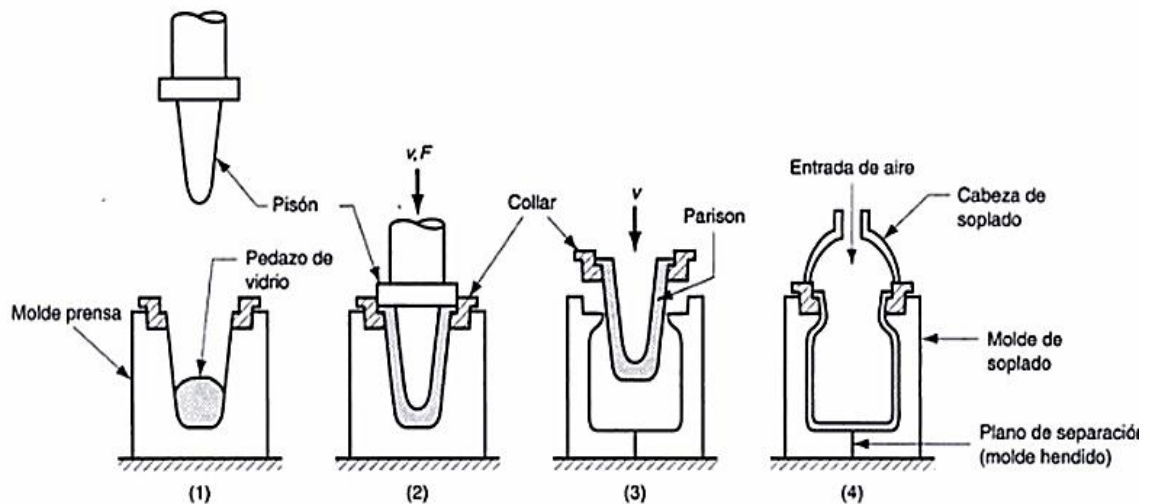


**Figura 10. Esquema de suministro de vela**

El chorreador limita el flujo de vidrio en virtud del diámetro de su orificio. Un control adicional de flujo del vidrio se logra ajustando el mecanismo que controla la altura del cilindro móvil, algunos alimentadores rotan el cilindro para incrementar la homogeneidad térmica y física del vidrio [8]. Otras formas de

modificar el tamaño de la vela son: variando la rapidez de corte de las cuchillas y/o cambiando la carrera del pistón.

El método de prensado - soplado, es una operación que se diferencia de los demás procedimientos ya que en su primera fase de conformación se realiza por prensado en vez de por soplado, en donde se alimenta una vela (gota) de vidrio en un molde preliminar y un pistón lo prensa. La pieza parcialmente formada llamada **parison** es llevada a otro molde más grande y se sopla para completar el formado del artículo. Este proceso se ilustra en la figura 11 [4, 83].



**Figura 11. Secuencia de formado por prensado-soplado 1) Se alimenta el pedazo de vidrio, 2) Prensado, 3) La pieza formada se transfiere al molde de soplado 4) Soplado.**

Existen dos métodos para efectuar la segunda etapa del proceso, el Arbogast, en el que el parison es trasladado al segundo molde para ser soplado, y el de Windmill, en el que el parison permanece fijo y es el molde de acabado el que se traslada hasta aquel [4].



### 3.3.3 Trabajabilidad del vidrio

La “trabajabilidad” del vidrio es una medida que nos dice si las características de viscosidad son compatibles con la formación de artículos de vidrio, estas son las que determinan a qué temperatura se producirá el rango de formación y la rapidez con la que el vidrio se enfría. “Trabajabilidad” se refiere a la habilidad que tiene el vidrio para formarse rápido por medio de máquinas de alta velocidad con el mínimo de defectos, los cuales tienen un impacto económico significativo [50, 63].

Por lo tanto, el criterio para determinar la eficiencia tecnológica de la composición de cierto tipo de vidrio para su aplicación en procesos de moldeo, es la dependencia de la viscosidad con la temperatura y los índices de trabajabilidad [84, 85].

El parámetro principal para evaluar el índice de trabajabilidad es el *Relative speed of the glass-molding machine o Relative machine speed*, por sus siglas en Inglés “RMS”, propuesto por Vaughan (1954) y publicado por Lyle (1984) la cual fue derivada de datos estadísticos; y se calcula usando las temperaturas características de los puntos de *Littleton* ( $t_L$ ) y el punto superior de recocido ( $t_A$ ) [63, 84, 86, 87].

$$RMS = \frac{(t_L - 450) \times 100}{t_L - t_A + 80} \dots\dots\dots (3)$$

Cuando los valores del RMS exceden del 100%, nos indica que la composición del vidrio es aceptable para procesos de moldeo del vidrio con máquinas de alta velocidad [84]. Esta ecuación es aplicable a rangos de 95-130% de velocidad relativa; los valores para vidrios más comunes tienden a ser de  $105 \pm 10$  [63].

El índice de trabajo (*Workability Index*, por sus siglas en inglés WTR ó WR) determina el intervalo de temperatura de moldeo y es la diferencia entre el punto de gota y el punto de *Littleton* [84, 87, 88].

$$WR = t_d - t_L \dots\dots\dots (4)$$

Para medir si un vidrio es “largo” se calcula el índice de rango de trabajo, por sus siglas en inglés WRI (*Work Range Index*), el cual es la diferencia de temperaturas entre el punto de suavizado (Softening) y el de recocido (Annealing) [84, 86, 87].

$$WRI = t_L - t_A \dots\dots\dots (5)$$

Este índice determina el intervalo de temperatura del “shape fixation” del artículo, en los vidrios industriales comunes excede de los 160°C.

Para contar con un proceso de moldeo eficiente, es importante medir la posibilidad que tiene el vidrio en desvitrificar. El índice de desvitrificación o *Desvitrification Index*, (por sus siglas en inglés DI) es el parámetro con el cual nos guiamos para saber si el vidrio formulado tiene una tendencia a desvitrificar durante el proceso de moldeo y se calcula de la siguiente manera:

$$DI = WRI - 160 \dots\dots\dots (6)$$

Cuando el valor del DI es positivo, se excluye la posibilidad de cristalización de alguna fase en el transcurso del moldeo, y cuando es negativo, el vidrio puede desvitrificar cuando entre al alimentador [84].

A pesar de que la viscosidad es la propiedad del vidrio más importante en el transcurso del moldeo, no es la única que afecta su trabajabilidad, existen ciertas condiciones que según autores como J.P Poole [89] pueden causar cambios en su trabajabilidad, las cuales se enlistan a continuación.

**Nivel de cullet:** El incremento de más del 15% de cullet en la formulación del vidrio afecta su trabajabilidad, el cambio es inmediatamente notorio y tiende a desaparecer cuando el nuevo nivel de cullet introducido se estabiliza dentro del horno. Cuando se tienen excesos de más de 30% en el horno, la trabajabilidad del vidrio pareciera estar siempre inestable en algunos casos.

**Tipos de materias primas:** Cuando se cambia el tipo de materias primas usadas para producir la composición final del vidrio. Por ejemplo la sustitución de feldespato por sienita. Obviamente, la composición del vidrio no puede ser exactamente la misma.

**Cambios en las técnicas de recocido o uso de combustibles:** El uso de diferentes combustibles como el gas y oxígeno traen como consecuencia cambios en el flujo de vidrio y distribución de la temperatura dentro del horno, por consiguiente cambios en la trabajabilidad.

**Cambios de estiraje:** Esta condición cae dentro de la misma categoría que la anterior, además de paros de línea, cambios de moldura o cualquier cambio de una operación normal.

**Pulido de moldes:** Prácticas de pulido en materiales de moldura pueden tener efectos en la trabajabilidad. Esto puede discutirse debido al efecto que se tiene en temperatura y superficie en el molde debido al pulido. Se cree, sin embargo, que existe un efecto adicional que no está relacionado con la tasa de calentamiento del molde.

**Ambiente:** Cambios en la atmósfera durante el formado de vidrio especialmente en las máquinas de moldeo, como día y noche, invierno y verano etc., son efectos adicionales al cambio en el enfriamiento de la moldura, pero esto no incluye las prácticas ordinarias de enfriamiento de un molde.

**Composición del vidrio:** Se cree que en ciertos rangos de composiciones del vidrio se ajusta mejor a cierto tipo de horno, templador y prácticas operativas de la máquina. Esto está relacionado a la ya establecida práctica de agregar ceniza de soda para resolver problemas de trabajabilidad. Se deduce que debe haber alguna composición sensible y limitante para una buena formación de vidrio.

Aunque se sabe que la trabajabilidad no es una propiedad del vidrio si no una consecuencia de diversas variaciones durante el proceso de elaboración (materias primas, fusión, variables de operación, conformado y tratamiento térmico), algunos creen que obtener una “pobre” trabajabilidad es el resultado de tener variaciones en un proceso controlado [89].

A pesar de conocer todos los posibles factores que determinan una “buena” o “mala” trabajabilidad, y de acuerdo a la experiencia de obtención condiciones para un proceso de obtención de vidrio exitoso, es muy difícil poder definir que variables y condiciones estudiar para poder definir un comportamiento en el vidrio, el interés de definir y explicar este comportamiento debido a su composición sigue siendo de gran importancia.

En la investigación se estudiará la trabajabilidad al reemplazar el contenido de óxido de magnesio (MgO) por óxido de calcio (CaO) sin alterar la proporción de los compuestos mayoritarios ni minoritarios en la formulación, sin introducir cullet, usando materia prima de origen mineral utilizada actualmente en la industria y manteniendo un proceso de fusión, recocido y prensado controlado para poder medir un efecto significativo al realizar una sustitución iónica en la formulación de un vidrio sodo-cálcico industrial.

## CAPITULO 4

### LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES EN LA FORMULACIÓN DE VIDRIOS

#### 4.1 Generalidades de los diagramas de equilibrio de fases

Los diagramas de equilibrio de fases son una representación gráfica de la relación entre la temperatura (ocasionalmente presión) y la composición molar de fases o mezclas existentes bajo ciertas condiciones de equilibrio termodinámico y son considerados la base de la química del estado sólido. Con ellos podemos obtener información del efecto en los materiales sólidos al exponerlos a variaciones de temperatura y/o composición, determinar la composición donde existen ciertas fases (o mezclas de ellas) y las reacciones que pueden o no ocurrir entre las fases, hasta llegar a su equilibrio o estabilización con el tiempo de reacción (no existan cambios con respecto al tiempo) [90-92].

La información que proporcionan en equilibrio termodinámico es de gran interés en todo proceso tecnológico porque nos permiten conocer [93]:

1. Las materias primas idóneas para una determinada síntesis.
2. Las condiciones en las que se ha de llevar a cabo esa síntesis.
3. La constitución mineralógica del producto a cualquier temperatura.
4. La temperatura inicial de formación de líquido.

5. La variación del contenido de líquido y de la composición del mismo con la temperatura.
6. La solubilidad química de un componente o una fase en otro a diversas temperaturas.
7. La proporción en peso de las diferentes fases en equilibrio a cualquier temperatura.
8. Las reacciones que puede sufrir un material en función de la temperatura, presión y del entorno.
9. Previsiones sobre la microestructura del material terminado.
10. La estabilidad de un material una vez obtenido.
11. Predicciones sobre propiedades del producto final.
12. Aplicaciones futuras de los materiales.

Toda esta información que nos proporcionan los diagramas de equilibrio de fases es de gran importancia, ya que nos ayuda a deducir de manera práctica las condiciones de reacción y estabilidad térmica de la mayoría de los procesos industriales y con ellos es posible explicar ciertos fenómenos durante su procesamiento [94].

Existen diagramas de gran interés industrial, ya que son utilizados, por ejemplo en los silicatos, refractarios, porcelanas, muebles sanitarios, pisos, azulejos, cementos refractarios, cementos de obra civil, vidrios, vitrocerámicos, entre otros, así como en la fabricación de nuevas tecnologías como biomateriales y en la biomimética (imitación en la naturaleza).

En todo proceso y manufactura de la mayoría de los productos cerámicos, los diagramas de fase juegan un importante papel para conocer las futuras aplicaciones de los materiales desarrollados [95].

Todas las reacciones que ocurren son comprendidas siempre y cuando se conozcan las relaciones de fases bajo ciertas condiciones de equilibrio.

El fundamento que rige las condiciones de equilibrio termodinámico de las fases es el que se basa en la regla de las fases de Gibbs, la cual es una ecuación que determina las condiciones de equilibrio en términos de la relación entre la cantidad de fases y los componentes del sistema, la cual establece lo siguiente [90, 92, 94-97]:

“En todo sistema en equilibrio, el número de fases más los grados de libertad deben ser iguales al número de componentes más dos”

La ecuación matemática que la representa es:

$$F + P = C + 2 \dots\dots (7)$$

Dónde:

F= Grados de libertad del sistema (presión, temperatura, concentración)

C= No. de componentes del sistema

P= No. de fases del sistema presentes en el equilibrio

Los grados de libertad del sistema (F) son el número de variables independientes de los componentes en una fase y deben fijarse arbitrariamente para que la condición del sistema esté completamente definida.

Con esta regla es posible representar y determinar el equilibrio que existe entre las fases como una función de la temperatura, presión y composición, esta ecuación limita el número de fases que puedan coexistir en equilibrio.

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, estos sistemas

son llamados **sistemas condensados** y la regla de las fases se reduce a fijar solo una variable, obteniéndose la ecuación 7 [60, 90, 92, 94-96].

$$F + P = C + 1 \dots\dots\dots (8)$$

El estudio y la aplicación de los diagramas de equilibrio de fases en los materiales cerámicos se ha visto obstaculizada por la creencia de que el equilibrio no podía alcanzarse a menos que existiera fusión completa o una gran cantidad de líquido presente; otra es la falta de conocimiento y habilidad para extraer e interpretar la información que proporcionan los diagramas de equilibrio de fases, por la gran mayoría de los trabajadores en la industria cerámica y vítrea [97, 98].

Los diagramas de equilibrio de fases cuentan con ciertos conceptos que son de importancia, si queremos tener una mayor comprensión de ellos es importante definir algunos de ellos utilizados para su análisis.

Una de las características principales de los diagramas son las 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 y se le denominan **triángulos de compatibilidad** [93, 99]

Las líneas rectas que unen los puntos de la composición de dos fases principales se denominan **Líneas de compatibilidad, Tie lines (líneas de enlace) o Conodes**. Una línea de compatibilidad ternaria, a veces es referida como la **línea de Alkemade**, una línea de Alkemade es la recta que une las composiciones de 2 fases primarias cuyas áreas son adyacentes y la intersección de las cuales forma una curva límite entre fases [92, 99].



Reglas de Alkemade:

1. La temperatura, a lo largo de una curva límite entre fases, decrece alejándose de la línea de Alkemade.
2. La temperatura máxima en una curva límite entre fases se encuentra en la intersección de ésta con la línea de Alkemade (o en la extrapolación de ésta en el caso que no la corte).

Una **fase primaria** es la única fase cristalina que puede existir en equilibrio con su fundido a una cierta composición, es la primera fase cristalina en aparecer después del enfriamiento del fundido de una composición dada. La región de fase primaria es la superficie donde cristaliza una fase sólida única que se encuentra en equilibrio con un líquido y se llama **campo primario** [93].

Los campos primarios de cristalización están limitados por líneas denominadas líneas eutécticas binarias (líneas gruesas en las figuras 10 y 11), y en las que en cualquier punto de ellas, en un sistema ternario, coexisten en equilibrio dos fases sólidas y un líquido [93]. 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 [92, 99].

Cuando una composición cristalina funde, tiene dos posibles maneras de hacerlo [60, 93, 94]:

1. **Fusión congruente:** Es cuando da un líquido de composición química idéntica a una temperatura determinada.
2. **Fusión Incongruente:** Por acción de calor se transforma en otra fase sólida y en otra líquida, ambas con composición química diferente de la sustancia inicial.

Las temperaturas y composiciones en las cuales se producen estas transformaciones 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 [93, 94].

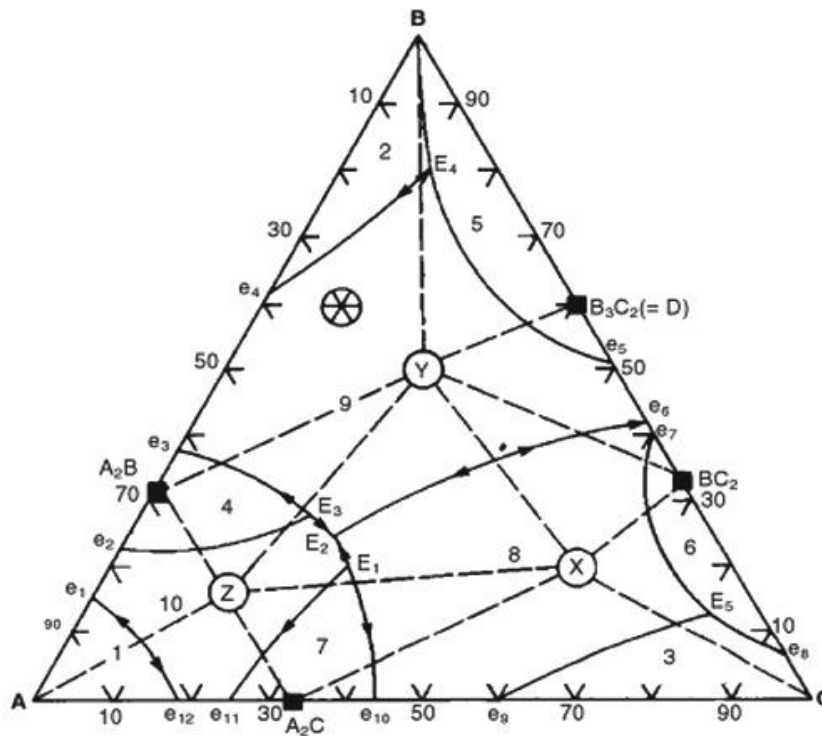
Por cada tres fases unidas en un triángulo de compatibilidad hay un punto invariante en el cual coinciden los campos primarios de las tres fases. La temperatura de este punto invariable, independientemente de si cae dentro o fuera del triángulo, marca la temperatura a la cual tiene lugar la primera aparición de líquido para todas las composiciones que quedan dentro del triángulo y además dicho punto da la composición del líquido así formado, se puede decir, pues, que cada triángulo de compatibilidad tiene su propia temperatura y composición de formación inicial de líquido [93].

La figura 12 nos muestra una representación de un diagrama de equilibrio de fases ternario en donde se señala las líneas de compatibilidad (líneas punteadas) conectando los puntos X, Y y Z de la composición de la fase primaria, así como cuatro composiciones binarias, los componentes puros y sus respectivos puntos invariantes [99].

## **4.2 Diagrama de equilibrio de fases de un vidrio sílice-soda-cal.**

La aplicación de los diagramas de equilibrio dentro de los procesos industriales aún sigue siendo muy compleja, ya que la mayoría de los cerámicos tecnológicos están compuestos por al menos cinco componentes en menor o en mayor proporción, como el caso del vidrio. A pesar de esto, 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 o cuaternario [100].

Generalmente, la composición de las cargas utilizadas en el proceso de la industria del vidrio es de alrededor de 15% mol  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10-12% mol  $\text{CaO}$  y 73-75% mol  $\text{SiO}_2$  [100].



**Figura 12.** Triángulos de compatibilidad (líneas punteadas) superpuestos en los campos de estabilidad (1-10) y las líneas de Alkemade sobre la curva del límite de la fase (flechas)

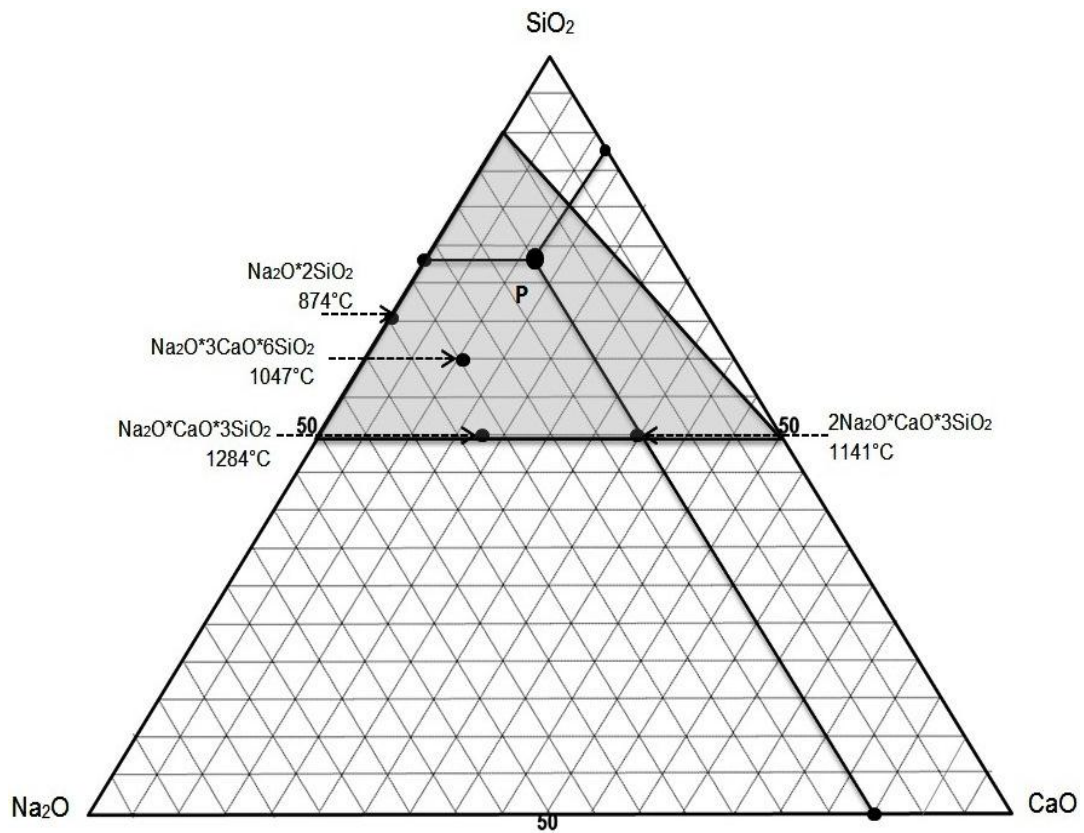
El diagrama ternario del sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  se observa en la figura 13, en él se muestran algunas de las estructuras cristalinas que se pueden formar y la zona sombreada presenta la mezcla ternaria para todos los vidrios sódico-cálcicos, el punto "P" indica la composición clásica de este sistema (73%  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  y 12%  $\text{CaO}$ ) [101].

La región de alto contenido en sílice del sistema ternario de sílice-soda-cal ha atraído una gran atención debido a su importancia para la tecnología del vidrio. Sin embargo, se ha realizado poca investigación para ampliar las relaciones de equilibrio de fases en las regiones con menos del 50% en moles

de sílice [102]. El presente trabajo se ha desarrollado considerando como base los siguientes diagramas de fases:

Ternarios:

- ✓  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$
- ✓  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$



**Figura 13. Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , mostrando la zona donde existen mezclas ternarias para vidrios sódico-cálcicos.**

#### 4.2.1 Sistema ternario $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

El sistema de óxido ternario  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  es de gran importancia para la industria del vidrio, en 1925 Morey & Bowen llevó a cabo el primer estudio sobre las relaciones de equilibrio de fases en este sistema donde proponen el primer diagrama de fases; en dicho estudio no incluye todas las fases binarias y ternarias que se conocen actualmente [102-104]. El diagrama al que llegaron se muestra en la figura 14.

En el estudio realizado Morey y Bowen se encontraron diez fases primarias, incluyendo  $\text{SiO}_2$  (cristobalita, tridimita, cuarzo),  $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ,  $\beta\text{-CaSiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y tres compuestos ternarios  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{S}_3\text{O}_9$  y  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ . Las dos últimas fases tienen puntos de fusión incongruente [102-104].

En 1965, Williamson y Glasser descubrieron un punto de silicato de sodio  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  incongruente, que no fue encontrado por Morey y Bowen. y encontraron sobre la línea  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  el compuesto  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [102, 105].

En 1970 Shahid y Glasser, estudiaron el campo primario del compuesto  $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  y descubrieron las fases  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_9$  y  $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ , que son de fundamental importancia para la tecnología del vidrio y además presentaron en un diagrama de fases ternario ( $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ) la región formadora de vidrio [102, 105].

Todos los compuestos mencionados en este sistema, junto con los metasilicatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y calcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) con sus correspondientes polimorfos son las fases que forman el área de interés industrial donde se producen los vidrios sódico-cálcicos, lo podemos observar en la figura 15, que es el diagrama mostrado por Shanid y Glasser.

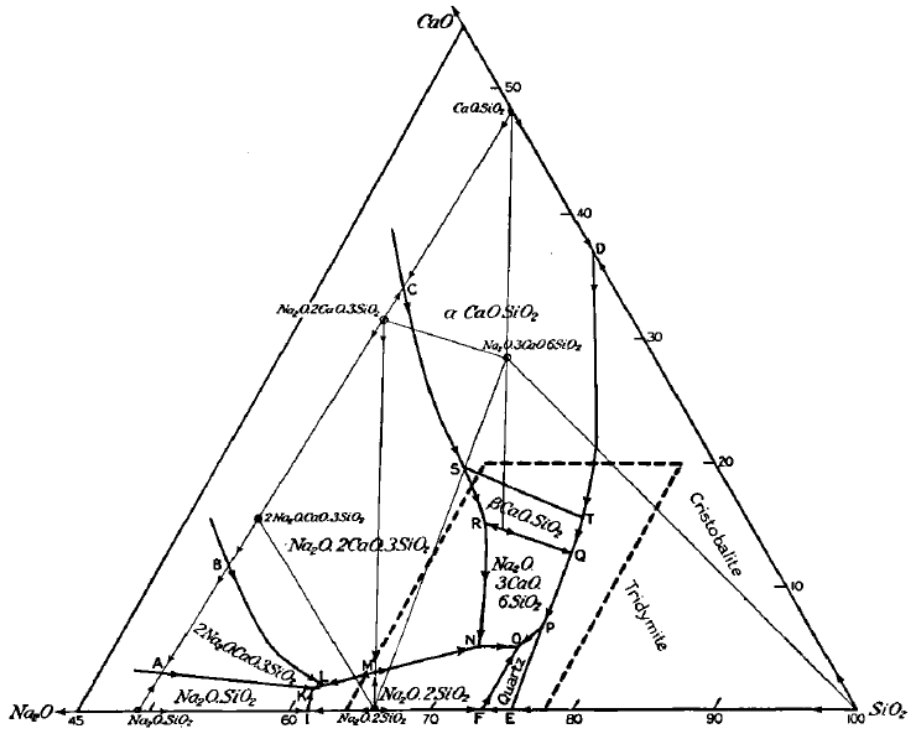


Figura 14. Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [Morey y Bowen]

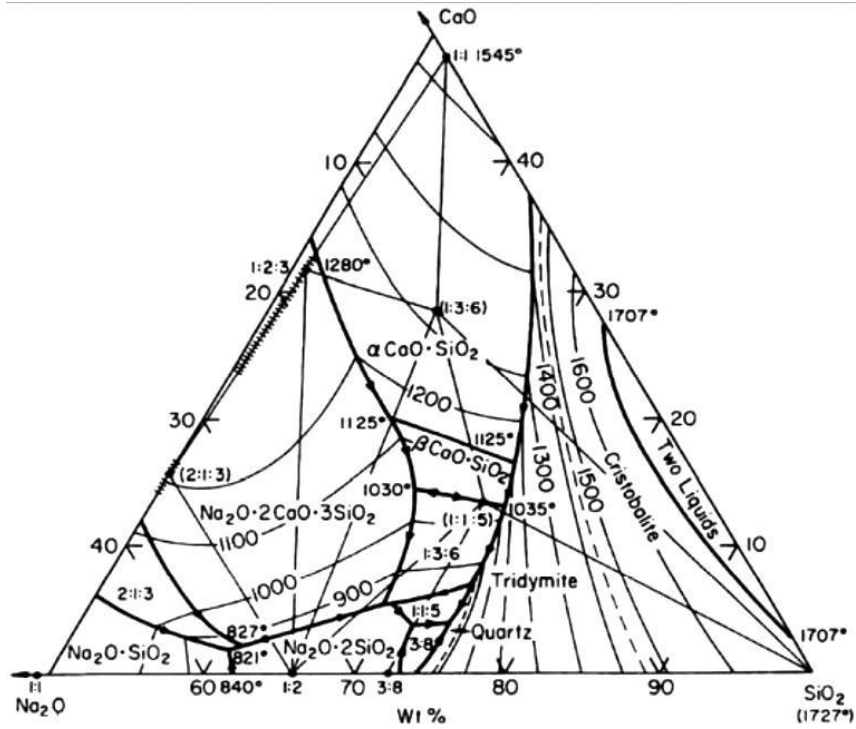


Figura 15. Sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [Shanid y Glasser]

En el diagrama de la figura 15 observamos las subdivisiones que se encuentran 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:

- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
- $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
- $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$
- $\text{SiO}_2$
- $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$
- $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
- $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$
- $\alpha\text{-CaSiO}_3$
- $\beta\text{-CaSiO}_3$
- $\text{Na}_2\text{CaSi}_5\text{O}_{12}$ .

El diagrama de la figura 15 consta de nueve triángulos de compatibilidad con sus correspondientes puntos invariantes que se mencionan en la tabla II.

#### 4.2.2 Sistema ternario $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

El diagrama de equilibrio de fases ternario  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  ha sido objeto de diversas investigaciones ya que es un sistema muy complejo y su estudio ha sido de gran interés para la metalurgia y la geoquímica. El equilibrio de fases y la termodinámica del sistema han sido ampliamente estudiados experimentalmente y teóricamente [106].

En 1914 Bowen fue uno de los primeros en investigar este diagrama, también Osborn y Muan [107] que en 1960 establecieron cuatro compuestos ternarios dentro del sistema, siendo dos de ellos la merwinita ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  -  $\text{C}_3\text{MS}_2$ ) y la monticelita ( $\text{CaMgSiO}_4$  -  $\text{CMS}$ ). Gutt [108] encontró el tercer

compuesto ternario, el cual tiene una composición aproximada ( $C_{1.7}M_{0.3}S$ ), este compuesto se forma por reacción en estado sólido y funde incongruentemente.

**Tabla II. Identificación de las reacciones que presenta el sistema**  
**Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>**

<b>Nombre de la Reacción</b>	<b>Compuestos en la reacción</b>	<b>Temperatura</b>
<b>Eutéctica</b>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> - Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Na <sub>4</sub> CaSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	821°C
<b>Peritética</b>	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 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>	827°C
<b>Peritética</b>	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> - Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	785°C
<b>Peritética</b>	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub> - Na <sub>2</sub> CaSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	785°C
<b>Eutéctica</b>	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - NaCaSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - Na <sub>6</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>19</sub>	755°C
<b>Eutéctica</b>	Na <sub>6</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>19</sub> - Na <sub>2</sub> CaSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - SiO <sub>2</sub>	755°C
<b>Peritética</b>	SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> CaSi <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	827°C
<b>Peritética</b>	SiO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> - CaSiO <sub>3</sub>	1035°C
<b>Peritética</b>	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> - CaSiO <sub>3</sub>	1030°C

El cuarto compuesto ternario estable en el sistema es la akermanita Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>) la cual Bowen, Schairer y Posnjak [109] encontraron su estabilidad por debajo de los 1375°C, aunque un vidrio de la misma composición cristalizaba a 1050°C para dar una mezcla de fases que incluía el Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>S) y MgSiO<sub>3</sub> (MS). La akermanita funde congruentemente a 1454°C.

Nurse y Midgley [110] postularon que la akermanita permanece estable durante el enfriamiento y sugieren que la aparente descomposición debe ser causada por la exolución de las impurezas que puedan contener. Esta hipótesis es la más aceptada en la actualidad. Entre la monticelita y fosteritas se pueden



encontrar soluciones sólidas y también en la serie de los piroxenos (compuestos de  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ), son los principales motivos por los que los caminos de cristalización en el sistema  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  son bastante complejos.

Este sistema ha sido ampliamente analizado hasta que en 1960 Osborn y Muan [107] revisaron y dibujaron totalmente el sistema, el cual podemos observar en la figura 16 [111]. Este diagrama es el más aceptado y citado en estudios posteriores. Se puede observar en el diagrama el extenso campo primario de cristalización correspondiente al óxido de magnesio que es la base de los materiales refractarios de magnesia por el buen comportamiento frente a escorias de  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ .

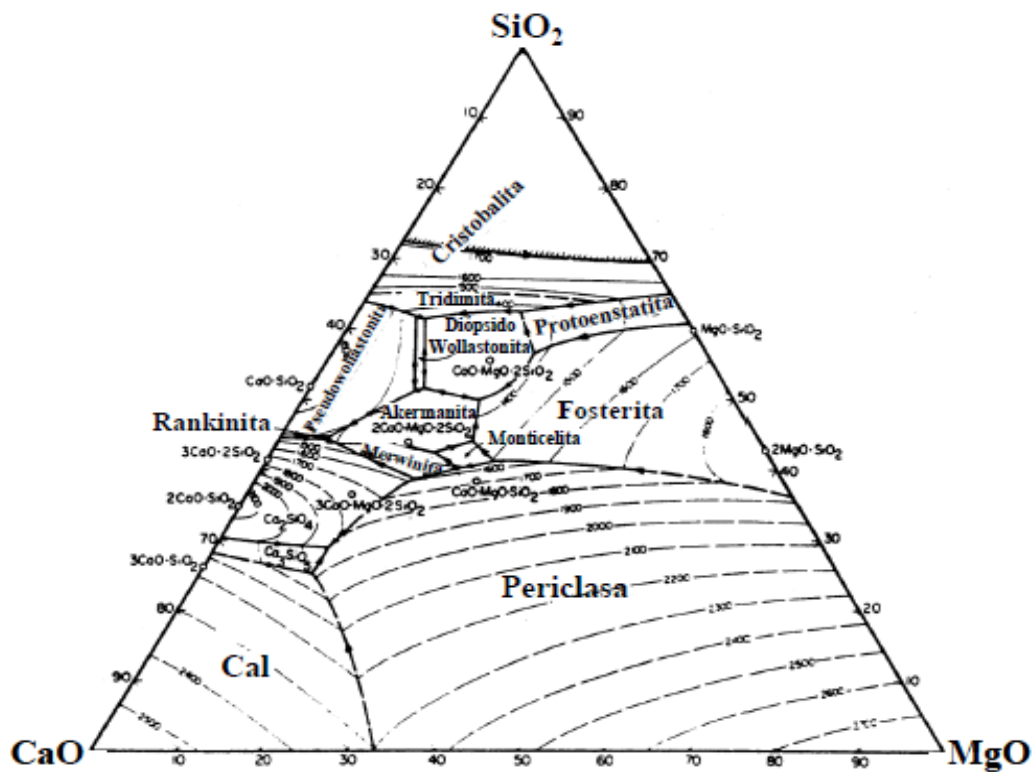


Figura 16. Sistema ternario  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  por E.F. Osborn y A. Muan.

### 4.2.3 Sistemas ternarios $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO}$

Los sistemas ternarios de los óxidos  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  y  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  han sido extensamente estudiados y ampliamente analizados por los ceramistas debido a sus cuantiosas aplicaciones tanto en la cerámica como en el vidrio, a pesar de todas las investigaciones realizadas el estudio de los diagramas de equilibrio de fases ternario y cuaternario sigue siendo de gran interés, ya que existen sistemas que no se han estudiado en su totalidad y no existe ninguna descripción definitiva de su comportamiento en el equilibrio.

Este es el caso de los diagramas de equilibrio de fases de los sistemas  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO}$ , de los cuales no existe información ni reporte de algún estudio al respecto en la literatura, por lo que se puede concluir que debido a la complejidad del estudio de estos diagramas donde intervienen algunos de sus componentes principales no están estudiados a la fecha.

A pesar de carecer de un diagrama de equilibrio de fases ternario de estos sistemas se han realizado diversos estudios acerca del comportamiento de los vidrios con estos óxidos, como el sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ , el cual ha tenido cierta atracción para fabricación de biomateriales.

En 2007 Chung-Cherng et. al. [112] estudiaron la estructura de vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  utilizando tanto espectroscopia Raman y Brillouin, encontrando que de acuerdo a los vidrios del sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , la abundancia máxima de las unidades estructurales de filosilicatos mostraba un desfase en el número de oxígenos no puente por átomo de silicio (NBO / Si).

Este fenómeno se lo atribuyeron a la disminución en el número de coordinación de los cationes modificadores debido a la presencia de  $\text{Mg}^{2+}$ . Sin embargo no se estudiaron los efectos de un catión de alta intensidad de campo como lo es el  $\text{Mg}^{2+}$ , en el ambiente local de los vidrios alcalinos.

Debido a la variedad de vidrios con actividad biológica de las dos últimas décadas como sustituto de tejidos humanos, en 2007 Debdas Roy [113] definió que la reactividad *In Vitro* de la superficie de estos vidrios dependía de la composición, en especial si contenían  $\text{Na}_2\text{O}$  para aplicaciones biomédicas.

El estudio y aplicación biomédica de vidrios en el sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  sigue vigente, como lo muestra la investigación de A.M.B. Silva y C.M. Queiroz en el 2011 [114] en donde estudia la influencia de la sustitución del ion  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$  en la estructura de vidrios silicatos que contenían 55% mol  $\text{SiO}_2$  por medio de técnicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia Raman y Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR), donde concluyen que esta sustitución influye en la distribución de oxígenos no puente (NBO) y la estructura de la red, constituido por enlaces tetraédricos de Si-O-Si.

#### 4.2.4 Sistema cuaternario $\text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

A pesar de carecer de respaldo bibliográfico de dos de los sistemas ternarios que componen el diagrama de equilibrio de fases cuaternario  $\text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , se han encontrado trabajos actuales en donde estudian propiedades ópticas, físicas y químicas de materiales vítreos obtenidos por medio de este sistema de óxidos [115, 116]. Lo que es un indicador actual de interés en conocer con más profundidad el comportamiento termodinámico en el equilibrio de este sistema.

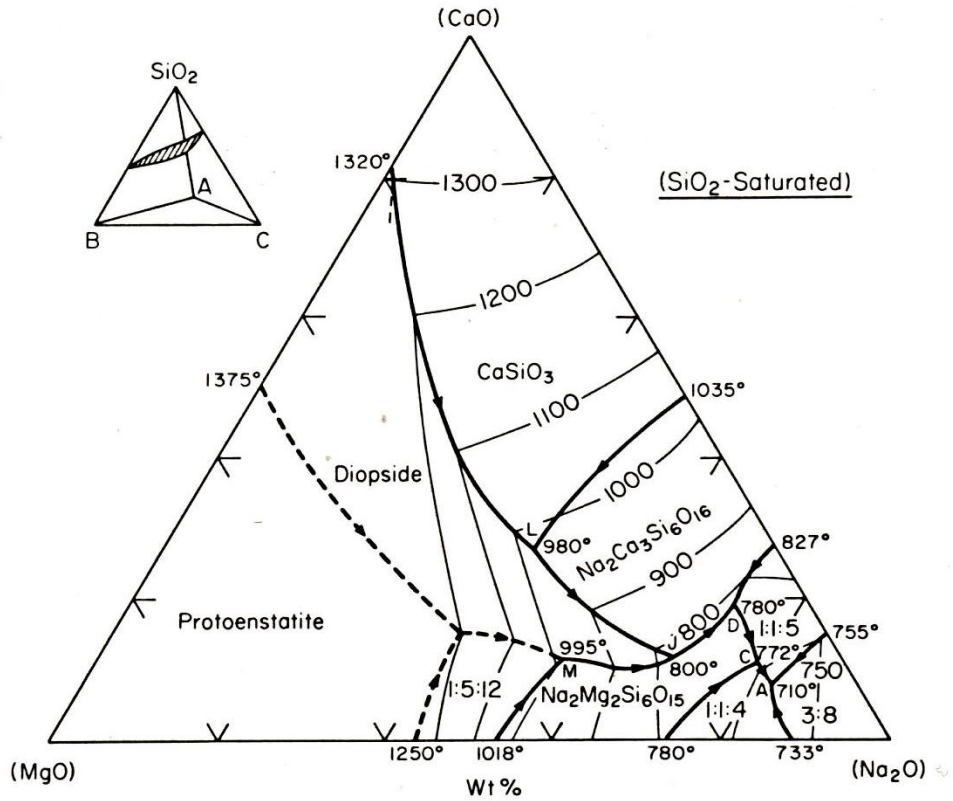
Un estudio de vidrios en este sistema con composiciones de entre 53-80%  $\text{SiO}_2$ , 0 a 20% de  $\text{CaO}$ , 6-27.5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  a isopletras de 5 y 10% en peso de  $\text{MgO}$  es encontrado en el libro de Diagramas de Fase para Ceramistas, en el volumen IV [117], en este estudio se prepararon más de 100 vidrios de los cuales 47 composiciones caen dentro de la isopletra de 5% de  $\text{MgO}$ , las cuales son consideradas como críticas en la medida en que fijaban una temperatura de liquidus y una fase primaria, a su vez hicieron composiciones correspondientes en

la isopleta de 10% de MgO. Los resultados de esta investigación los observamos en la tabla III en donde se muestra las fases encontradas en fase líquida [117].

Experimentos adicionales fueron realizados haciendo reaccionar varias combinaciones de soluciones sólidas de 30-40°C, 16 composiciones subsólidas fueron encontradas. La figura 17 muestra la proyección de la proporción rica en Na<sub>2</sub>O en la superficie de saturación de SiO<sub>2</sub> así como su posición en el sistema de cuatro componentes en la esquina superior izquierda de la misma figura [117].

**Tabla III. Fases encontradas a isopletas de 5% y 10% de MgO en el sistema MgO – Na<sub>2</sub>O – CaO – SiO<sub>2</sub>**

Fase Presente	Isopleta	Composición líquida (w%)		
		Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
1:2:6, 1:1:4, 1:3:6	5% MgO	18.2	4.0	72.8
1:2:6, 1:3:6, cuarzo		16.4	4.5	74
1:1:4, 1:2:3, 1:3:6		22.6	4.4	6.8
1:1:4, 1:2:3, Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		24.0	3.0	68.0
1:2:3, 1:3:6, βCaSiO <sub>3</sub>		19.5	11.2	64.3
1:3:6, cuarzo, tridimita		15.6	5.0	74.4
1:3:6, βCaSiO <sub>3</sub> , tridimita		12.4	8.4	74.2
Diópsido, 1:2:6, 1:2:3	10% MgO	24.4	3.2	62.4
Diópsido, 1:2:6, 1:5:12		14.9	2.4	72.7
Diópsido, 1:5:12, tridimita		9.7	5.3	75.0



**Figura 17. Proyección de la superficie de saturación del  $\text{SiO}_2$  por Shanid y Giasser,**

En este trabajo se representará los vidrios formulados y estudiados en la experimentación dentro de un volumen en el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO}$ , en donde estará localizada la zona en la cual se puede formular y obtener un vidrio con bajo contenido de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) para fabricarlo por medio de procesos de prensa y soplo-prensa.

## CAPITULO 5

### ANTECEDENTES

El uso de la dolomita para fabricación de materiales vítreos es muy común, de acuerdo a la literatura se ha experimentado mejora en sus propiedades, especialmente cuando se trabaja con vitrocerámicos. Diversos autores han estudiado ampliamente el comportamiento del óxido de magnesio (MgO) en la red vítrea y el efecto que tiene en las propiedades físicas de vidrios y vitrocerámicos [21, 76, 118-121]

Su uso como fuente principal de MgO en fabricación de vidrio industrial data desde hace más de 60 años. En 1971 la planta Ketch- Glass Plant [121] estudio dos diferentes tipos de dolomita obtenidas en la localidad, concluyendo que el uso de esta materia prima como fuente de MgO daba vidrios transparentes, sin inclusiones, sin coloración cuando se forman placas delgadas, pero con un tono verdoso en placas gruesas.

En el 2004 Toya y Tamura [118] estudiaron vitrocerámicos del sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , usando como materia prima desperdicios de caolín (Kira) y dolomita  $[\text{Ca}^*\text{Mg} (\text{CO}_3)]_2$  (agente fluidificante) en relaciones de aproximadamente 70/30, obteniendo materiales vitrocerámicos a temperaturas menores de  $1350^\circ\text{C}$ , menos deformables, con más resistencia mecánica, una mayor microdureza, coeficientes de expansión térmica menores y resistencia química alta, especialmente en ácido que los fabricados con el sistema  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Aripova y Ruzibaev en el 2009 [120] obtuvieron vidrios libres de álcali en el sistema caolín – cuarzo – dolomita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{- [Ca}^*\text{Mg (CO}_3\text{)]}_2$ ) mostrando propiedades muy interesantes como un coeficiente de expansión térmica lineal bajo, una resistencia térmica mayor, una temperatura de reblandecimiento alta y una alta resistencia química a las soluciones de agua y álcali.

En el 2012 Levitin L. et al [122] estudiaron la variabilidad de la calidad del vidrio flotado producido con equipo y tecnología de primera calidad, se llegó a la conclusión que un producto de calidad no se puede conseguir sin aumentar la calidad de las materias primas utilizadas para la fabricación por lotes, y concluyó que la mejor manera de resolver este problema es ajustar las especificaciones de los componentes de las materias primas utilizadas para la carga de vidrio y establecer especificaciones de alta calidad.

Aunque se ha demostrado que la dolomita puede ser un elemento importante en la formulación de materiales vítreos brindándole diversas propiedades interesantes para distintas aplicaciones, en la industria de servicio de mesa resulta un problema, ya que su introducción puede causarle al vidrio una calidad visual poco satisfactoria [122].

Una manera de reducir la introducción de este material en la formulación de vidrios industriales es realizando una sustitución de esta materia prima por otra similar, como es el caso de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), logrando una sustitución de óxidos de MgO por CaO.

En la actualidad, aunque son numerosos los estudios del comportamiento de las propiedades de materiales vítreos por el efecto de un óxido en particular, sigue siendo de gran importancia en la investigación científica aquellos que expliquen los cambios en las propiedades físicas y químicas de estos materiales cuando se realizan sustituciones de iones alcalinos por otros de la misma naturaleza, el interés por describir la influencia de cada uno de los óxidos que forman parte de la formulación del vidrio datan desde hace más de 40 años [20, 21, 73, 76, 123].

El cambio en las propiedades elásticas y durabilidad química de un vidrio en el sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  al hacer variaciones de composición con respecto al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue estudiado por Matveev M. A. y Mazo E. en el año 1964 [74] con el cual se demostró que cambios de coordinación del aluminio conllevaba a un decremento en el módulo de elasticidad y la estabilidad química de los vidrios en ese sistema.

En 1985 T. D. Andryukhina y G. K. Shishkin [5] estudiaron el comportamiento de la viscosidad de vidrios industriales al hacer un intercambio de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) por óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) demostrando que al aumentar el contenido molar de óxido de potasio hasta 17% en vidrio alcalino del tipo plano, no muestra influencia significativa en la viscosidad, sin embargo una sustitución de  $\text{Na}_2\text{O}$  por  $\text{K}_2\text{O}$  en cualquier cantidad en vidrios de baja alcalinidad aumenta sustancialmente la viscosidad.

En el 2004 L. Cormier y D.R. Neuville [20] realizaron la caracterización de vidrios en el sistema  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  por medio de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y estructura fina de absorción de rayos X, con las cuales determinaron que cuando existe una sustitución de calcio por sodio se tiene una tendencia a formar regiones ricas en  $\text{CaO}$ , al mismo tiempo con simulaciones de difusión molecular lograron detectar que el calcio se encuentra más cercano a sitios deformados y tiende a una coordinación 7, mientras que el ambiente del sodio corresponde a un poliedro distorsionado con número de coordinación 6.

El efecto de reemplazar  $\text{MgO}$  por  $\text{CaO}$  en la fabricación de materiales vitrocerámicos fue estudiado por Guo-Hua Chen en el 2007 [21], los resultados demostraron que una sustitución en un 5% de  $\text{CaO}$  decrecía la temperatura de fusión así como la temperatura de transición vítrea, se obtenían materiales con baja pérdida dieléctrica (0.08%), se promovía la densificación durante la sinterización del material y se obtenía una alta resistencia a la flexión (145 MPa) en comparación con los otros materiales de estudio.



En el 2008 A. Pedone. y G. Malavasi [72] estudiaron el comportamiento de la sustitución de CaO por MgO en la estructura, transporte y propiedades elásticas de los vidrios sodo-cálcicos, en donde describen que los iones Ca y Mg exhiben diferentes roles en la red vítrea (NC=6 y similar al Na como modificador y el segundo NC=4 formador), esta sustitución aumenta su FFV (fractional free volumen) y la difusividad de los iones Na<sup>+</sup> en la red.

Usando la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), J. Kjeldsen y M. Smedskjaer en el 2013 [58] estudiaron el efecto álcali mixto en vidrios aluminosilicatos al sustituir parcialmente MgO por CaO, encontrando que se manifiestan máximos en las fuerzas de enlace y mínimos en microdureza vickers, T<sub>g</sub> y temperaturas de isocomas. Los valores mínimos en los puntos fijos de viscosidad lo explican de acuerdo al ambiente estructural local de cada ion modificador.

Durante el curso del prensado, moldeo y solidificación del vidrio la productividad de las máquinas de conformado y la calidad del producto dependen de la naturaleza del vidrio, es decir su composición. La complejidad de estos procesos y el interés científico-tecnológico por describir completamente estas etapas, no se ha estudiado adecuadamente y hace que sea imposible en muchos de los casos utilizar al máximo las posibilidades inherentes de la composición en particular en estos proceso [46, 49, 84, 86, 124].

Aunque el comportamiento plástico-viscoso que tiene el vidrio en procesos de moldeo ha sido ampliamente estudiado, aún sigue siendo tema de discusión debido al avance tecnológico con el cual es posible hacer mediciones más precisas e interpretaciones de datos más concretas, esto aunado a la ayuda de instrumentos computacionales los cuales permiten cada día hacer estudios más precisos al respecto.

El comportamiento plástico-viscoso de vidrios libres de iones alcalinos durante su moldeo y las características de trabajabilidad fueron estudiadas en

1956 por Tykachinsky [49], en el cual da énfasis a la importancia de la relación temperatura-viscosidad y la desvitrificación en el proceso de moldeo, dando como resultado que un vidrio con composición 61.9% SiO<sub>2</sub>, 18.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15.4 %CaO y 4.2% MgO era aceptable para conformarlo por medio de máquinas de alta velocidad con alta resistencia química, térmica y con propiedades mecánicas mejoradas.

Okhotin et al [46] publicaron en 1969 el estudio sobre el comportamiento de un vidrio calizo a diferentes composiciones y condiciones de enfriamiento; midiendo propiedades físicas como la conductividad eléctrica y viscosidad (las cuales son muy sensibles a la composición y estructura), con el cual se llegó a describir el comportamiento de la relación entre la viscosidad y la conductividad eléctrica del vidrio y su naturaleza en un intervalo amplio de temperatura.

A medida que avanzaba el interés por describir la trabajabilidad del vidrio a nivel industrial, en 1979 Henrys y Hsich de la Brockway Glass Company [124] describieron que esta característica está determinada por sus aspectos reológicos, transferencia de calor en el proceso y la microestructura, los cambios causados accidentalmente en la estructura de vidrio durante la fusión, afinado y formado pueden afectar la facilidad de trabajo, por lo tanto, cambios en la temperatura de liquidus aparente parece ser un método eficaz para determinar si un vidrio es trabajable o no. El estudio mostró que vidrios trabajables tienen alta resistencia a la rotura y un rango bajo de temperatura liquidus aparente.

En 1993 Payne, [50] estudió el efecto que tiene fabricar vidrio con niveles altos de cullet (40% a 70%) con propiedades de envases ámbar. Se estudió por un método estadístico donde se evaluaron la calidad del vidrio (piedra, burbujas y color), trabajabilidad del vidrio (fallas de botella debido a los controles, paredes delgadas y la cavidad defectos relacionados) y la viabilidad comercial (eficiencia de la producción y la presión rotura de la botella). Los resultados mostraron una mejora general en los diferentes aspectos mencionados.

Además se encontró que las características de viscosidad de vidrio tenían un efecto principal en la trabajabilidad de vidrio y en su viabilidad comercial.

Estos resultados son de gran importancia debido al creciente reciclado del vidrio, las cuestiones medioambientales y la tendencia hacia contenedores de peso ligero.

Zhernovaya y Onishchuk en el 2001 [84] consciente de los problemas de calidad y reducción de costos que se tienen en las plantas manufactureras de vidrio, propone un programa computacional para la evaluación de las características de “trabajabilidad” (índices de trabajo) del vidrio y la obtención rápida de propiedades, como la dependencia de la viscosidad con la temperatura; con los cuales tomar decisiones rápidas en composición de vidrio y estimar si es efectivo un cambio en la composición en específico.

En otra investigación en el año 2001, los mismos autores desarrollaron un método para el cálculo de las temperaturas de los puntos de viscosidad como el punto de fusión ( $t_m$ ), temperatura de gota ( $t_d$ ), temperatura de liquidus ( $t_{liq}$ ), punto de ablandamiento (Littleton,  $t_L$ ) y temperatura de transición vítrea ( $t_g$ ), para la evaluación de parámetros de trabajabilidad (RMS, relative speed of the glass-molding machine) y propiedades físicas como la densidad, el coeficiente de expansión térmica lineal (CETL) y la durabilidad química de los vidrios industriales, el método desarrollado puede usarse en producción industrial o investigación [125].

En el 2005 [85] estos autores describieron que uno de los parámetros más importantes para evaluar de manera integral cierta composición de un vidrio industrial son las condiciones de fusión, realizaron un análisis comparativo de las propiedades fisicoquímicas, tecnológicas y de trabajo de las composiciones de vidrio transparente industrial con alto contenido de calcio y demostraron sus ventajas con respecto a otras composiciones. Se proponen los medios para hacer uso de estos parámetros para aumentar la eficiencia de la producción de envases de vidrio.

Un gran número de publicaciones sobre la solidificación del vidrio en el moldeo se han sistematizado, diferentes aspectos del efecto de la composición básica del vidrio y los factores estructurales sobre procesos de solidificación se discuten en la revisión realizada por Guloyan [86] en el 2004 en donde toma en cuenta la viabilidad y las condiciones principales para la formación de vidrio por procesos de mecanizado.

El proceso de solidificación de vidrio puede analizarse y describirse de acuerdo a los principios fundamentales de la cinética fisicoquímica, esto lo discute Guloyan en el 2004 [126]. En donde aborda conceptos de aparición de "semillas" de solidificación, formación de "capas de solidificación" y su migración hacia el volumen de vidrio. En este estudio también demostró que vidrios coloreados pueden caracterizar la fuerza de la interacción entre los complejos de colorantes y los principales elementos de silicio-oxígeno en el vidrio y, por consiguiente, pueden influir en la variación de viscosidad en la solidificación del vidrio, estos principios teóricos propuestos concuerdan con datos experimentales e industriales mostrados por el autor.

El factor determinante en la formación de artículos de vidrio es la velocidad a la cual el vidrio se solidifica. La velocidad de solidificación está determinada por la suma de todos los cambios que se producen en la viscosidad con el tiempo, los cambios que pueden ocurrir en la estructura del vidrio, propiedades, y las características del fundido durante el proceso de solidificación junto con otros conceptos reológicos fueron descritos con éxito por el mismo autor en el 2009 [127].

Todos estos conceptos reológicos y fisicoquímicos en la formación del vidrio son de importancia industrial, ya que con ellos es posible describir, predecir y comprender el comportamiento del vidrio en el proceso de conformado, en el 2012 Guloyan [128] analizó los principios básicos de la tecnología aplicada a la fabricación de vidrio.

En este estudio se muestra que la viscosidad juega un papel determinante, así como la utilización de las materias primas, también describe la fuerza impulsora de los procesos, los recursos energéticos, conjuntos y equipos sin perder la conmensurabilidad tecnológica. Esto nos indica el claro problema de poder contar con un control en las propiedades de trabajo, viscosidad y solidificación de los vidrios en el proceso de moldeo.

Estas aportaciones son muy importantes, ya que alientan a investigar acerca del papel que tiene la composición, velocidad y temperaturas óptimas de solidificación y características de trabajo del vidrio para resolver problemas de la industria, como por ejemplo reducir el peso del artículo, aumentar la calidad de los envases y sobre todo la búsqueda de incrementar la productividad de las máquinas.

## CAPITULO 6

### HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METAS

#### 6.1 Hipótesis

La sustitución del contenido en peso del óxido de magnesio (MgO) por óxido de calcio (CaO) con la eliminación de la dolomita  $[Ca \cdot Mg (CO_3)]_2$  en la formulación de un vidrio sodo-cálcico para su uso en procesos de prensa y soplo-prensa conservará las propiedades físicas y químicas aceptables para su conformado.

#### 6.2 Objetivos

##### 6.2.1 Objetivo General

Formular y preparar un vidrios sodo-calcios para el servicio de mesa, sustituyendo en la formulación de forma parcial o total el óxido de magnesio (MgO) por el de calcio (CaO), con la finalidad de disminuir la dolomita  $[Ca \cdot Mg (CO_3)]_2$  en la mezcla, manteniendo las propiedades físicas y químicas para su aplicación en procesos prensa y soplo-prensa.

##### 6.2.2 Objetivos específicos

- Calcular y proponer diferentes composiciones de mezclas vitrificantes para estudio de propiedades físicas y su impacto en el moldeo.
- Preparar las diferentes mezclas propuestas para su estudio experimental.

- Determinar la metodología a seguir para conseguir una fusión eficiente y obtener vidrios estables para un análisis adecuado.
- Estudiar y relacionar propiedades físicas y químicas de las formulaciones propuestas para su aplicación en moldeo.
- Proponer una formulación para su aplicación en procesos de prensa y soplo - prensa para servicio de mesa.
- Representar la formulación del vidrio estándar y los vidrios obtenidos con bajo contenido de MgO, en un diagrama de equilibrio de fases cuaternario ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-MgO}$ ) para localizar la zona en la cual se obtienen vidrios por medio de procesos de prensa y soplo-prensa.
- Analizar, comparar y discutir resultados.

### 6.3 Metas

1. Obtener vidrios estables con la metodología propuesta.
2. Lograr un intervalo suficientemente amplio en la temperatura de trabajabilidad, excluyendo la posibilidad de cristalización de la masa fundida de vidrio para poder aplicar en un proceso de moldeo.
3. Conseguir que la formulación propuesta para el vidrio obtenido pueda ser conformado por medio de procesos de prensa y soplo-prensa.

## CAPITULO 7

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MATERIALES

Para la realización del presente trabajo de investigación se llevó de manera general una metodología que consistió en la caracterización de las materias primas, formulación de las mezclas vitrificantes, obtención de vidrios y caracterización de los materiales obtenidos mediante diversas técnicas.

#### 7.1. Caracterización de materia prima

La materia prima utilizada en la experimentación fue aquella que se encuentra actualmente en el proceso de fabricación de vidrio industrial, la cual tiene como fuente componentes de origen mineral, se llevó a cabo su caracterización por medio de Difracción de Rayos-X en polvos (DRX) con el fin de conocer su origen mineralógico (estructura).

Los principios fundamentales de esta técnica se basan en radiación electromagnética de longitud de onda corta, que son los rayos X, la cual es producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos [129]. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tiene lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son



del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [129].

La caracterización mineralógica de la materia prima se realizó mediante difracción de rayos X, método de polvos (DRX) con un equipo Bruker D8 Advance con detector Vantec con radiación Cu K $\alpha$  en un rango de corrida en  $2\Theta$ :10-90° con un tamaño de paso de 0.05 (figura 18).

Los patrones de difracción generados se compararon con los estándares del Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) de la base de datos con las que cuenta el equipo, el cual se encuentra en el departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

La materia prima que se utilizó para la investigación fue proporcionada por una industria vidriera, la cual fue entregada junto con su respectivo análisis químico (% en peso de los óxidos que las componen) las cuales fueron analizadas por absorción atómica, volumetría y gravimetría.



**Figura 18. Difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Advance.**

## 7.2. Elaboración de las mezclas vitrificables

Se prepararon distintas mezclas vitrificables para la elaboración de un vidrio calizo funcional para el servicio de mesa, dichas mezclas se prepararon utilizando materias primas de origen mineral. La composición de partida de un vidrio calizo para servicio de mesa actual debe de contener al menos 70% en peso del óxido formador de red (OFR), en este caso el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y aproximadamente un 26% en peso de óxidos modificadores de red (OMR).

La preparación de las muestras se basó en obtener composiciones con concentraciones mínimas de  $\text{MgO}$  y determinar si es factible usar esa formulación para procesos de prensa y soplo-prensa.

Las mezclas vitrificantes se seleccionaron de acuerdo al diagrama de equilibrio de fases  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  y a partir de la composición clásica de un vidrio sodo-calcio (75%  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10%  $\text{CaO}$ ) [130].

El punto de la composición de partida se encuentra dentro del diagrama de equilibrio de fases  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  y se indica en la figura 19, el cual es muy cercano a la isoterma de  $1035^\circ\text{C}$  y cae dentro del triángulo de composiciones formadoras de vidrio. También es posible observar dentro de ese triángulo la zona más común para la formación de vidrios industriales como lo muestra la figura 20.

A partir de este criterio de composición se seleccionó el grado de sustitución de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) por óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) que se muestran en la tabla IV con el fin de establecer una composición de bajo contenido de  $\text{MgO}$  para procesos de prensa y soplo-prensa, de acuerdo a las composiciones típicas de un vidrio comercial y a las materias primas naturales que se utilizan actualmente en la industria.

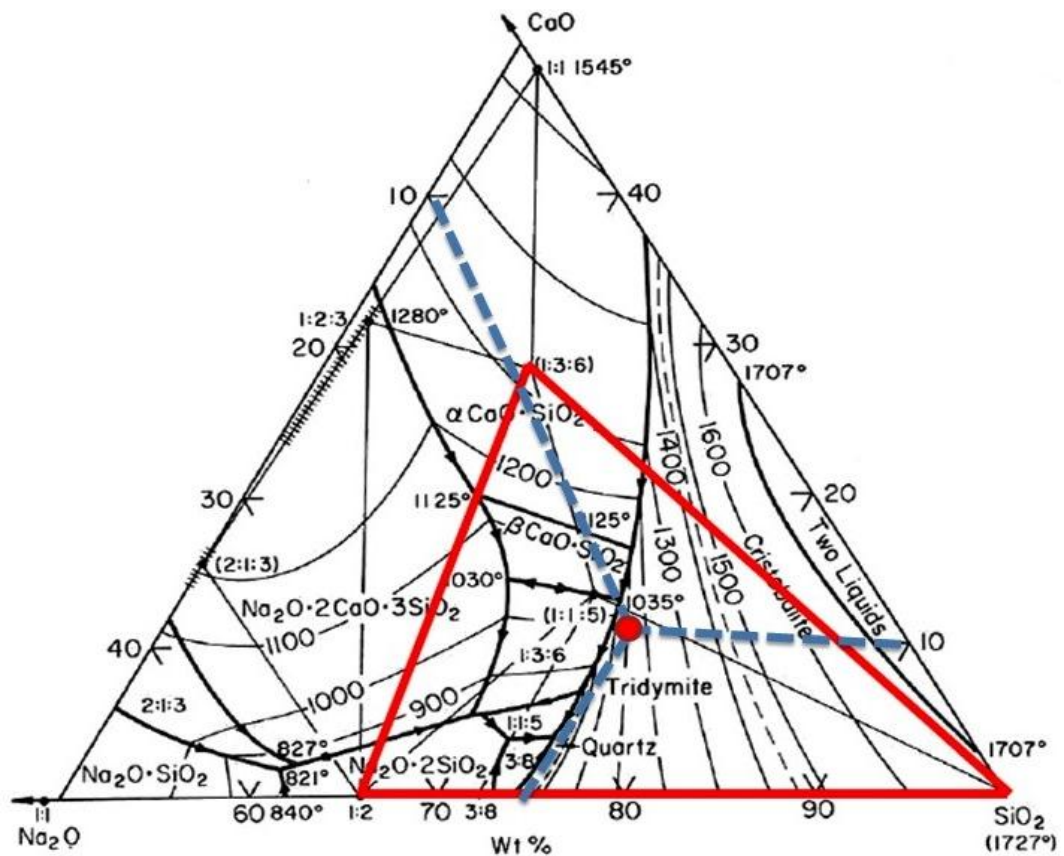


Figura 19. Diagrama de equilibrio de fases  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$  donde se localiza el punto de partida.

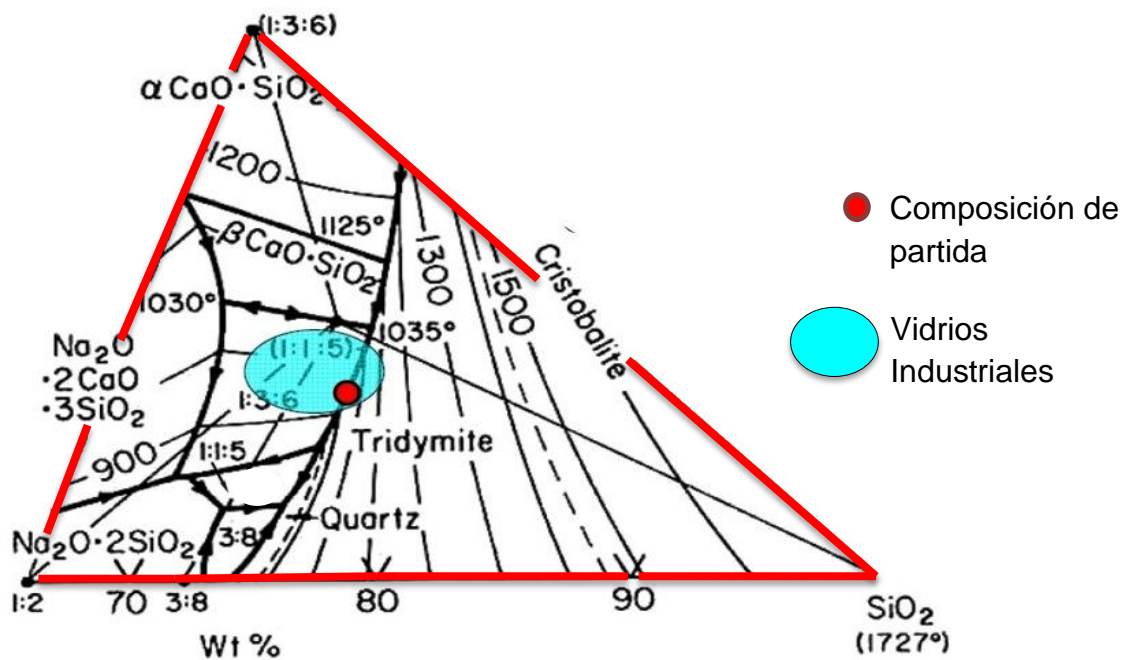
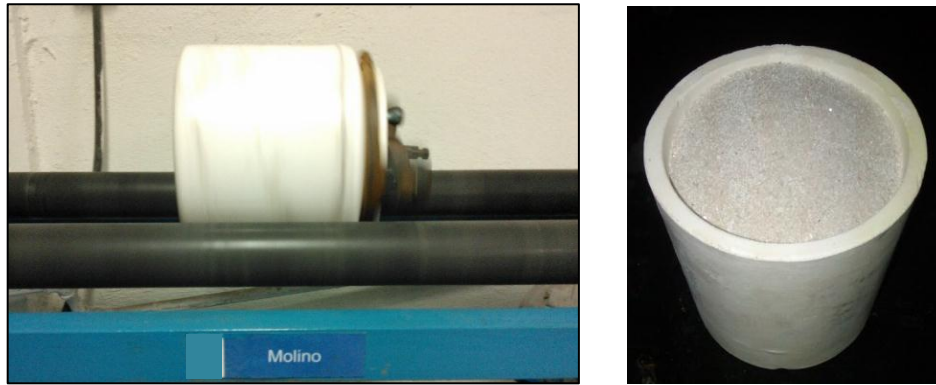


Figura 20. Triángulo de compatibilidad para la formación de vidrios.





**Figura 21. Mezcla de materia prima y crisol de alta alúmina.**



**Figura 22. Horno eléctrico Lindberg Blue M Thermo Scientific Modelo BF51433C.**

Se vaciaron los fundidos sobre una placa de acero inoxidable con dimensiones 33.3 x 33.3 cm, los botones de vidrio obtenidos se prensaron con una placa de acero inoxidable previamente calentada a 300°C. Para el recocido de las piezas obtenidas se trasladaron a una mufla marca VULCAN modelo 3-550 previamente precalentada a 560°C (figura 23), dejando los vidrios a esta temperatura durante dos horas, el vidrio tuvo una tasa de enfriamiento de 10°C por minuto hasta la temperatura del ambiente ( $\approx 40^\circ\text{C}$ ).



**Figura 23. Mufla de calentamiento VULCAN modelo 3-550.**

El horno eléctrico y la mufla de calentamiento se encuentran en el Laboratorio de Materiales III en la Escuela de Graduados en Ciencias de la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

## **7.4. Caracterización de vidrios obtenidos**

Los vidrios pueden ser caracterizados en términos de sus propiedades térmicas, físicas, químicas o estructurales, una vez obtenidos los materiales vítreos éstos fueron caracterizados mediante diversas técnicas, las cuales se resumen a continuación.

### **7.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)**

El criterio que se siguió para comprobar la amorficidad de los vidrios obtenidos en la experimentación se sustentó por la técnicas de DRX (método en polvo) esta técnica ayudó a determinar si en los materiales obtenidos se encontraban fases cristalinas presentes las cuales corresponden a los infundidos.

#### 7.4.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Es muy común que la excitación de los elementos de la muestra se consiga mediante la irradiación de la muestra con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Por ello, este procedimiento se denomina correctamente, método de fluorescencia, o emisión, de rayos X [129].

La Fluorescencia de rayos X es uno de los métodos más utilizados para la identificación cualitativa de elementos que tienen números atómicos mayores que el oxígeno (>8); además también se utiliza, a menudo, para el análisis elemental semicuantitativo o cuantitativo [131].

Una ventaja particular del FRX es que se trata de un método no destructivo de la muestra, característica que no poseen la mayoría de las otras técnicas de análisis elemental. Con esta técnica se logró conocer la composición cuantitativa en porcentaje en peso de cada uno de los óxidos mayoritarios presentes en la composición de vidrio y así corroborar la sustitución deseada.

#### 7.4.3. Densidad

La densidad es un parámetro útil para el control de la homogeneidad en vidrios sodo-cálcicos y constituye un índice muy sensible para pequeñas variaciones de composición, es una medida del grado de compactación estructural y proporciona información acerca de la configuración del retículo vítreo [4, 36], para la determinación de la densidad del vidrio se siguió el estándar dictado por la ASTM C693-93 *Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy* [132].

Este método determina la densidad mediante la búsqueda del peso de una muestra en el aire y el peso de la misma muestra sumergida en agua, para esta medición se utilizó una balanza automática marca August Sauter modelo GmbH d-7470 que proporciona mediciones de hasta cuatro dígitos (figura 24).

Para mantener los resultados sobre una base comparable para su uso en control de formulaciones, las mediciones deben realizarse solo a muestras cuyo programa de recocido sea reproducible, ya que en este método se hacen correcciones para la variación de la densidad en el agua de acuerdo a la temperatura y el efecto de la expansión térmica del vidrio sobre el volumen de la muestra. Los valores de densidad se expresan en gramos por centímetro cúbico calculado a 4°C [132].

Las variables experimentales a medir son las siguientes:

- $W_A$  = Masa de la muestra en aire.
- $W_W$  = Masa de la muestra en agua.
- $V_T$  = Volumen de la muestra a la temperatura "T".
- $V_O$  = Volumen de la muestra a la temperatura de 4°C.
- $D_{WT}$  = Densidad del agua a la temperatura "T".
- $\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica lineal.
- $D$  = Densidad de la muestra a la temperatura de 4°C.

Entonces:

$$D = \frac{W_A}{V_O} \dots\dots\dots (9)$$



Volumen del agua desplazada:

$$V_T = \frac{W_A - W_W}{D_{WT}} \dots\dots\dots(10)$$

También:

$$V_o = \frac{V_T}{1 + 3\alpha(T - 4)} \dots\dots\dots (11)$$

Substituyendo esto en la primera ecuación:

$$D = \frac{W_A * [1 + 3\alpha(T - 4)]}{V_T} \dots\dots\dots (12)$$

Ahora sustituyendo la segunda ecuación en este resultado:

$$D = \frac{W_A * D_{WT} * [1 + 3\alpha(T - 4)]}{W_A - W_W} \dots\dots\dots (13)$$



**Figura 24. Balanza automática August Sauter GmbH d-7470.**

#### 7.4.4. Análisis Térmicos

Los análisis térmicos son métodos para la determinación de propiedades térmicas de los vidrios, los cuales nos ayudan en el estudio del comportamiento de estos, conocer temperaturas de transición entre otras propiedades [133].

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: Un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [134]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura [135].

##### 7.4.4.1. Análisis Térmico Diferencial–Análisis Termogravimétrico (ATD-TG).

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en la medida de la diferencia de temperatura entre una muestra y una sustancia de referencia (alúmina, carburo de silicio o pequeñas bolitas de vidrio) en función de la temperatura, cuando ambas se someten a un programa de temperatura controlado [136].

La diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la muestra y la referencia es graficada en función de la temperatura a la par de la pérdida en peso de la muestra, esto nos conlleva a tener una curva típica de ATD. Cambios químicos, físicos y estructurales nos lleva a la absorción (cambio endotérmico) o evolución (cambio exotérmico) de calor relativo a la muestra. [133, 136]

Con esta técnica se verificó la estabilidad de los vidrios obtenidos, comprobando si existían presencia de picos de cristalinidad, así como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y conocer su comportamiento térmico en general.

El equipo utilizado para este propósito fue un analizador térmico TA Instruments Modelo SDT 600 (figura 25), el equipo se encuentra en el departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Las condiciones con las que fueron realizadas las corridas fueron de 30 a 1200°C con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en atmósfera de aire, las muestras fueron corridas en crisoles de alúmina, tomando como referencia alúmina.



**Figura 25. Analizador térmico TA Instruments Modelo SDT 600.**

#### **7.4.4.2. Dilatometría.**

La medición y evaluación de la dilatación térmica es una característica de importancia tecnológica debido a que influye en la resistencia al choque térmico, limita las aplicaciones de los vidrios y condiciona el desarrollo de ciertas etapas de la fabricación (recocido) además evalúa los puntos de importancia en la investigación como la temperatura de transición vítrea, las transformaciones de estado sólido y la contracción durante la sinterización [4, 40, 42]. En este trabajo, la expansión térmica lineal de los materiales vítreos fue

estudiada para determinar el coeficiente de expansión térmica lineal (CETL), la temperatura de transición ( $T_g$ ) y el punto de reblablandecimiento dilatométrico ( $T_s$ ).

De los vidrios obtenidos se preparan probetas en forma de paralelepípedos de 5mm x 5mm x 1", el ensayo se efectuó en un dilatómetro que somete la muestra de vidrio a una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde los 30°C hasta los 800°C, el coeficiente de expansión lineal de los vidrios obtenidos se determinó en un dilatómetro marca Orton modelo 2010 STD (figura 26) el cual se encuentra en el departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León.



**Figura 26. Dilatómetro Orton Modelo 2010 STD.**

#### **7.4.5. Determinación de los puntos de viscosidad.**

Debido a la importancia que tiene el control de la viscosidad en el estudio de los vidrios se estudiarán para tal fin los puntos de viscosidad, ya que nos sirven de guía en el monitoreo del comportamiento de los vidrios dentro de un amplio margen de temperatura, así como una valiosa información estructural. Los puntos que se medirán son los puntos inferior y superior de recocido (*strain*

*point y annealing point*) y el punto de Littleton (conocido también como punto de ablandamiento o *softening point*).

#### **7.4.5.1. Puntos inferior y superior de recocido (Annealing-Strain Point)**

Los puntos inferior y superior de recocido se medirán por lo que dicta la ASTM C336-71 *Standard Test Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Fiber Elongation* [132], el cual los determina por medio de la tasa de elongación de una fibra de vidrio de 0.55 a 0.75 mm de diámetro y 20 in de longitud sometida a una carga de 1 kg en un horno de características específicas dictadas en el estándar [4].

#### **7.4.5.2. Punto de Littleton (Punto de ablandamiento, softening Point)**

El Punto de Littleton se mide cuando un hilo de vidrio de 230 mm de longitud y de 0.55-0.75 mm de diámetro experimenta un alargamiento de 1mm por minuto y se calienta suspendido dentro de un horno con características específicas dictadas por la ASTM C33-93, *Standard method for softening point of glass* misma metodología que se seguirá para su determinación [4, 132].

#### **7.4.5.3. Evaluación indirecta de la viscosidad con la ecuación VFT (Vogel - Fulcher - Tamman)**

El comportamiento de la viscosidad de acuerdo a la temperatura puede ser estimado de manera indirecta si conocemos ciertos puntos de viscosidad usando datos obtenidos de manera experimental, en este caso de acuerdo a los resultados de dilatometría, ATD-TG, y a los estándares de la ASTM para la

determinación de los puntos superior e inferior de recocido y el ablandamiento C336-71 y C33-93 respectivamente.

La base de este cálculo radica en que se considera que la viscosidad del vidrio en correspondencia con algunos puntos característicos pueda ser considerada constante. Se determinan los parámetros A, B y T<sub>0</sub> y se lleva a cabo resolviendo un sistema de ecuaciones a partir de tres pares de valores conocidos de viscosidad-temperatura ( $\eta$ , T).

- T<sub>g</sub>; log  $\eta$ =13 Poises (Dilatometría)
- T<sub>ReblandDilat</sub>; log  $\eta$ = 10 Poises (Dilatometría)
- T<sub>SoftPoint</sub>; log  $\eta$ = 6.6 Poises (ASTM C338-93)
- T<sub>AnnealPoint</sub>; log  $\eta$ = 13.5 Poises (ASTM C336-71)
- T<sub>StrainPoint</sub>; log  $\eta$ = 14.5 Poises (ASTM C336-71)

Con los datos experimentales obtenidos mediante los métodos descritos anteriormente, fue posible determinar la curva de log  $\eta$  vs temperatura para los vidrios estudiados.

#### 7.4.6. Trabajabilidad del Vidrio

Con las temperaturas experimentales obtenidas de los puntos fijos de viscosidad *strain point*, *annealing point* y *softening point*, y la curva generada a partir de estos, se evaluaron las características de trabajabilidad del vidrio como sigue:

- **RMS (Relative speed of the glass-molding machine, Relative machine speed).**

$$RMS = \frac{(t_L - 450) \times 100}{WRI + 80} \dots\dots (3)$$

Dónde:

- ✓ WRI= Índice de rango de trabajo
- ✓ t<sub>A</sub>= Temperatura de punto superior de recocido (Annealing point)

- **Índice de trabajo (Workability Index, WTR o WR).**

$$WR = t_d - t_L \dots\dots\dots(4)$$

Dónde:

- ✓ t<sub>L</sub>= Temperatura de punto de Littleton (Softening point)
- ✓ t<sub>d</sub>= Temperatura de gota (Determinación teórica, VFT)

- **Índice de rango de trabajo, WRI (Work Range Index).**

$$WRI = t_L - t_A \dots\dots\dots (5)$$

Dónde:

- ✓ t<sub>L</sub>= Temperatura de punto de Littleton (Softening point)
- ✓ t<sub>A</sub>= Temperatura de punto superior de recocido (Annealing point)

- **Desvitrification Index, (Índice de desvitrificación).**

$$DI = WRI - 160 \dots\dots\dots(6)$$

Dónde:

- ✓ WRI= Índice de rango de trabajo

### 7.4.7. Durabilidad Química del Vidrio

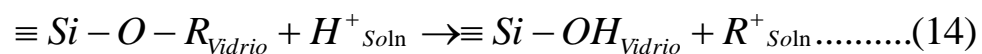
La resistencia del vidrio al ponerlo en contacto con el agua, con agentes atmosféricos y así como soluciones acuosas de ácidos, bases y sales, es una propiedad de gran importancia que se llama “durabilidad química” [15, 37].

Generalmente podemos decir que a temperatura ambiente, el vidrio resiste a casi todos los productos químicos, sin embargo, esto no quiere decir que no sea atacado por estos sino que las velocidades de reacción son muy bajas y comúnmente disminuyen con el tiempo [6].

#### 7.4.7.1. Ataque Ácido ( $H^+$ )

El retículo de los vidrios a base de silicio está constituido de enlaces Si-O cuyos huecos están ocupados por iones modificadores del mismo retículo. Una solución ácida tiene la característica de contar con la presencia de iones  $H^+/H_3O^+$ , las reacciones con ellos empiezan en la superficie y la propagación hacia el interior resulta de fenómenos de difusión de los iones en los huecos o la ruptura de los enlaces en la red vítrea [15]. Debido a que los iones alcalinos (iones modificadores, R), disponen de una cierta libertad de movimiento, pueden migrar de hueco a otro y por lo tanto a la solución de contacto. Sin embargo, en este fenómeno difusivo la condición de electroneutralidad en un volumen muy pequeño debe ser siempre satisfecha.

Por lo tanto, puede tener lugar en el interior del vidrio la migración de los cationes en el sentido inverso, mientras que en la interface vidrio/solución los iones  $H^+$  pueden reemplazar a los modificadores del retículo:



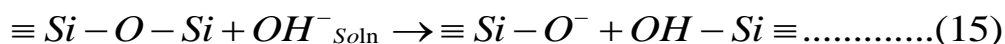
Lo que sucede es un intercambio iónico, en el cual el vidrio se empobrece preferencialmente de iones alcalinos y la superficie se enriquece de



sílice (lixiviación). La cantidad de iones alcalinos que pasan a la solución en un ataque ácido es linealmente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo [15]. Este mecanismo es independiente de la concentración del ácido hasta un pH alrededor de 7, después del cual la disolución del retículo comienza a asumir una cierta importancia, pero siguiendo un mecanismo diverso.

#### 7.4.7.2. Ataque Alcalino (OH<sup>-</sup>)

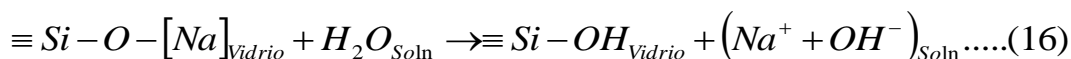
Para el caso en el que el vidrio es atacado por soluciones alcalinas, es el ion OH<sup>-</sup> quien es el que determina la interacción con el retículo vítreo según la reacción:



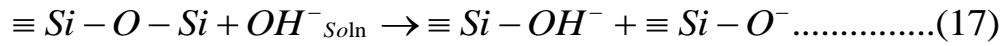
Podemos observar la ruptura de puentes de oxígeno que, en condiciones particularmente severas, conduce a la formación de aniones silicatos solubles. Esto lleva a la solubilización progresiva del vidrio, cuya solubilidad crece linealmente con el tiempo y al crecer el pH de la solución de ataque. Podemos describir el proceso corrosivo en tres fases, absorción del catión, ataque de los iones OH<sup>-</sup> y formación y disolución de los silicatos.

#### 7.4.7.3. Ataque Acuoso (H<sub>2</sub>O).

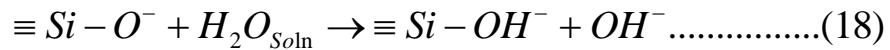
Cuando el agua entra en contacto con un vidrio silicato alcalino la reacción que se lleva a cabo es como se describe a continuación. El primer paso es una sustitución de un ion Na<sup>+</sup> en el vidrio por un ion H<sup>+</sup> en el agua [137, 138].



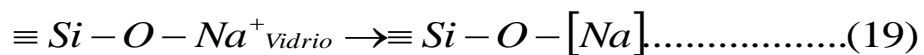
El segundo paso es la ruptura del enlace Si-O-Si, por un ion OH<sup>-</sup> como lo muestra el siguiente mecanismo:



En la reacción (17) se forma otro grupo activo, SiO<sup>-</sup>, que es capaz de reaccionar con agua como sigue:



Los iones OH<sup>-</sup> liberados en las reacciones (16) y (18) elevan el pH en el agua y el aumento en el pH ayuda a la disolución de ≡Si-OH<sup>-</sup> en agua, así como la ruptura de los enlaces Si-O-Si [138, 139]. El vapor reacciona con el vidrio más rápido que lo hace el agua, debido al rápido aumento en el pH en la interfase de vapor/vidrio [138]. Sin embargo, en la atmósfera del vapor, en particular bajo condiciones de insaturación, el vidrio hidratado cuya composición en base seca no difiere mucho de la composición que se encuentra en la superficie. En consecuencia, la reacción (19) puede ocurrir junto con la reacción (18).



Las pruebas de durabilidad química de los vidrios obtenidos fueron realizadas de acuerdo al estándar GOST 10134-62 (Rusia) para el ataque ácido y alcalino, y con base al estándar JISR-3520 (Japón) para el ataque acuoso [140, 141]. Las técnicas consisten en la introducción de una cantidad específica de la muestra en forma de polvo (≤150 μm), en este caso de los vidrios, en un recipiente de PET, agregando un volumen de una solución ácida o alcalina de concentración conocida, o agua destilada, y llevar las muestras a una temperatura de 96 °C por espacio de 1 hora para el ataque acuoso y de 3 horas para el ataque ácido o alcalino. Después se filtra la solución y se pesa el residuo sólido, con el fin de determinar el porcentaje de pérdida en masa.

## CAPITULO 8

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 8.1 Caracterización de las materias primas

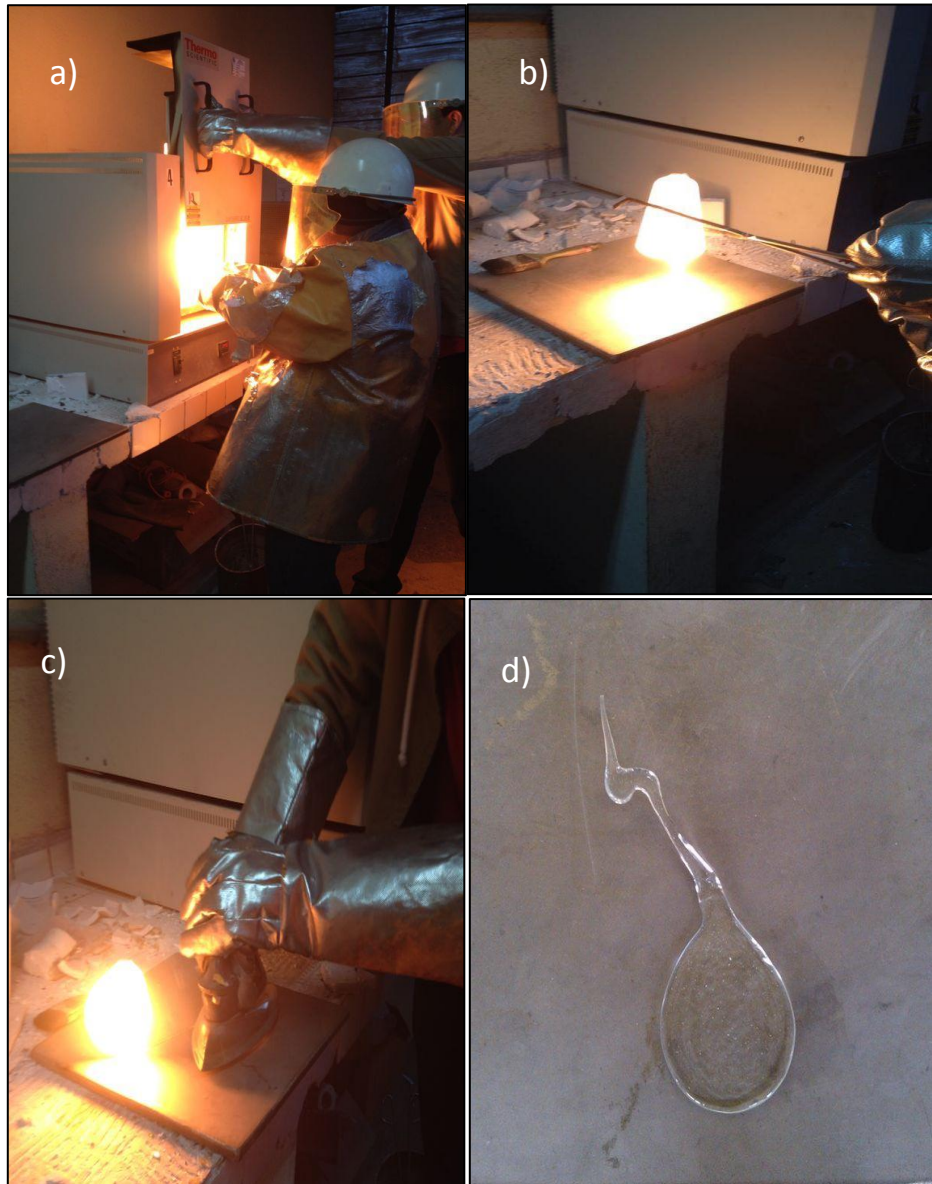
Las materias de partida utilizadas en esta investigación fueron las que se utilizan comúnmente en la industria, las cuales son de origen mineral y son mezcladas sin ningún tratamiento térmico antes de introducirse al horno.

La tabla V enlista las materias primas usadas, el óxido que aporta en la red vítrea y las fases cristalinas que se encontraron por medio de difracción de rayos X (DRX), ver en la sección A-1 en anexos para observar los patrones de difracción resultantes. Los materiales fueron analizados en el laboratorio de acuerdo a técnicas de análisis cuantitativo como absorción atómica, volumetría y gravimetría, dando como resultado los porcentajes en peso de cada uno de los óxidos que conforman los materiales para la formulación del vidrio y se observan en la tabla VI.

#### 8.2 Elaboración de las mezclas vitrificantes y obtención de vidrios

La Tabla IV muestra el grado de sustitución de óxido de magnesio (MgO) por óxido de calcio (CaO) así como las composiciones elegidas para la preparación de la mezcla de vidrio con bajo contenido de MgO, formadas por 73.7% peso de SiO<sub>2</sub>, 14.53% de Na<sub>2</sub>O, 1.20% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 10% de iones alcalinotérreos ( $\Sigma RO = CaO + MgO$ ).

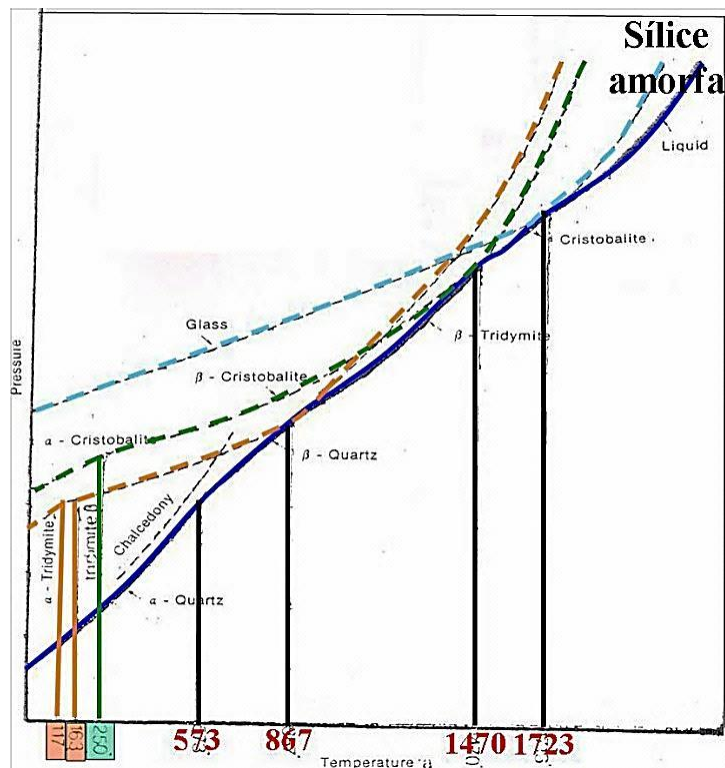




**Figura 27. a) Obtención del fundido, b) Vaciado, c) Prensado de vidrio, d) Vidrio sin recocer.**

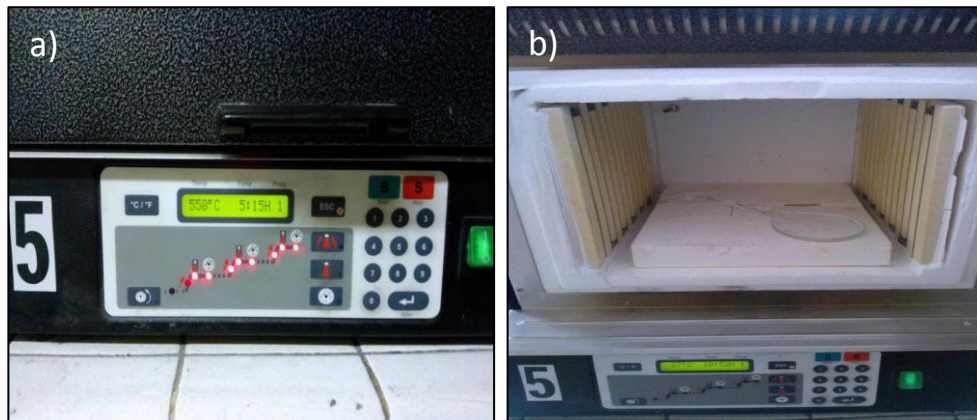
Las arena sílice conforma  $\frac{3}{4}$  del contenido total de la formulación de los vidrios y es de importancia conocer el diagrama de las transformaciones polimórficas del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), ya que ayuda a conocer las temperaturas a las cuales podría desvitrificar alguna fase (figura 28) [142].

Para el proceso de relajación de tensiones (recocido) de los vidrios y con el objeto de evitar fenómenos de desvitrificación en el vaciado y prensado de la muestra, se eligió una temperatura de recocido de  $550^\circ\text{C}$ , ya que de la figura 28 se puede observar que la primera temperatura a la cual se cristaliza una fase del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) se presenta al alcanzar la temperatura de  $573^\circ\text{C}$ , correspondiente a la formación de la fase  $\beta$ -cuarzo, lo que nos indica que el para el tratamiento térmico posterior del vidrio debe efectuarse a una temperatura menor a esta.



**Figura 28. Transformaciones polimórficas del  $\text{SiO}_2$ .**

Las muestras de vidrio obtenidas se introdujeron a una mufla precalentada a 550°C y se mantuvieron a esa temperatura durante dos horas, posteriormente se enfriaron a una tasa de enfriamiento de 10°C/ min hasta temperatura ambiente ( $\approx 40^\circ\text{C}$ ), como se observa en la figura 29.



**Figura 29. a) Mufla precalentada a 550°C, b) Botón de vidrio después del tratamiento térmico.**

Con esta metodología de fusión, vaciado y recocido se obtuvieron vidrios transparentes e incoloros y con una cantidad poco apreciable de burbujas. Los vidrios los podemos observar la figura 30.



**Figura 30. Vidrios obtenidos con las diferentes formulaciones preparadas.**





La estabilidad del vidrio se verificó al momento del vaciado, debido a que el material fundido no presentó cristalización espontánea, esto se comprobó también mediante los datos obtenidos de la curva de ATD (sección 8.3.3.1).

En la sección A-2 en anexos se puede observar los patrones de difracción de rayos X de cada uno de los vidrios obtenidos de las diferentes formulaciones preparadas

### **8.3.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se determinó la composición química de los vidrios M3, M2, M15, M75 y M08 para confirmar la composición formulada y determinar si se obtuvo una sustitución exitosa o si existe alguna volatilización de componentes durante el proceso de fusión. Los resultados obtenidos se realizaron conforme a los procedimientos operativos siguientes: SiO<sub>2</sub>, CaO y MgO por FRX y el % de Na<sub>2</sub>O se obtuvo por absorción atómica.

De la tabla VI se observan algunas diferencias el contenido de los óxidos teóricos, esto es debido a que la materia prima utilizada es de calidad industrial y por ser materiales de origen mineral tienen una composición variable. A pesar de esto los óxidos que provienen de materiales como la arena sílice y carbonato de sodio, poseen valores que concuerdan mejor con los formulados, debido a su grado de calidad.

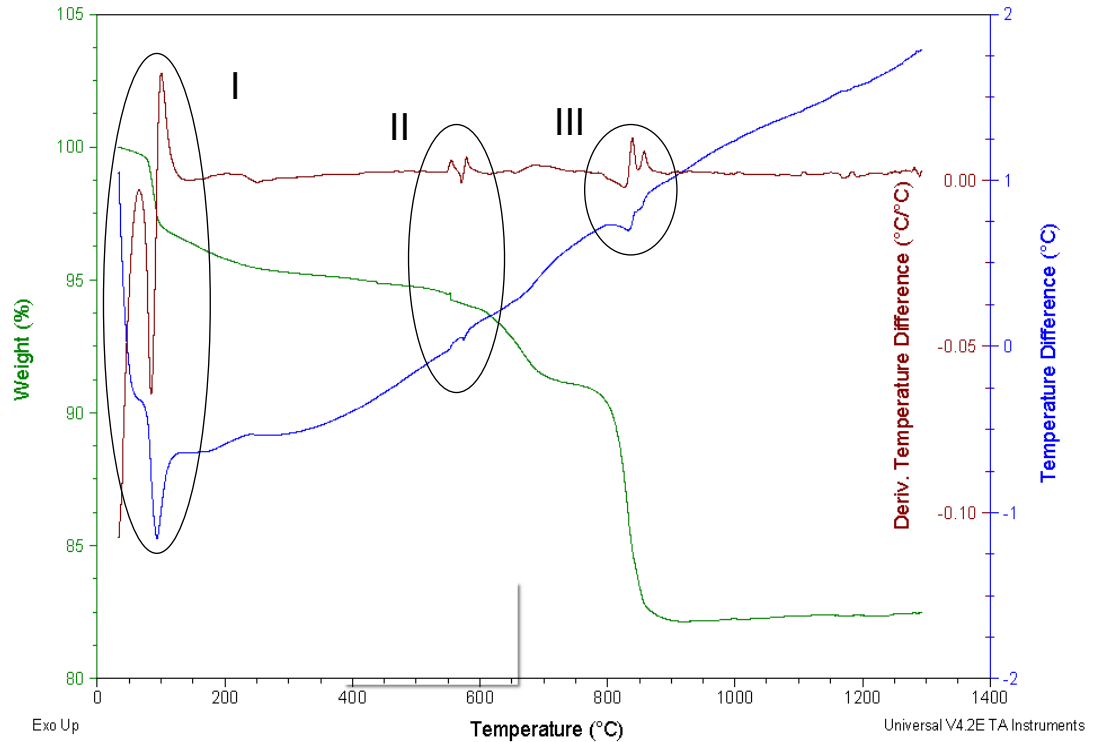
### 8.3.3 Análisis térmicos

#### 8.3.3.1 Análisis Térmico Diferencial – Termogravimétrico (ATD-TG)

La información que proporciona el ATD-TG de la mezcla vitrificable del vidrio M2, permite conocer de forma experimental la temperatura a la cual se debe recocer el vidrio para eliminar los esfuerzos de tensión producidos al momento de congelar la fase vítrea.

De acuerdo a la curva de ATD (curva azul) de la figura 32 se observa un fenómeno endotérmico a una temperatura de 100°C (marcado como I), esto es debido a la evaporación del agua que se desprende de la materia prima mezclada, también observamos ese cambio en la masa en la curva TG (curva verde), con esto se comprueba que se trata de una mezcla húmeda.

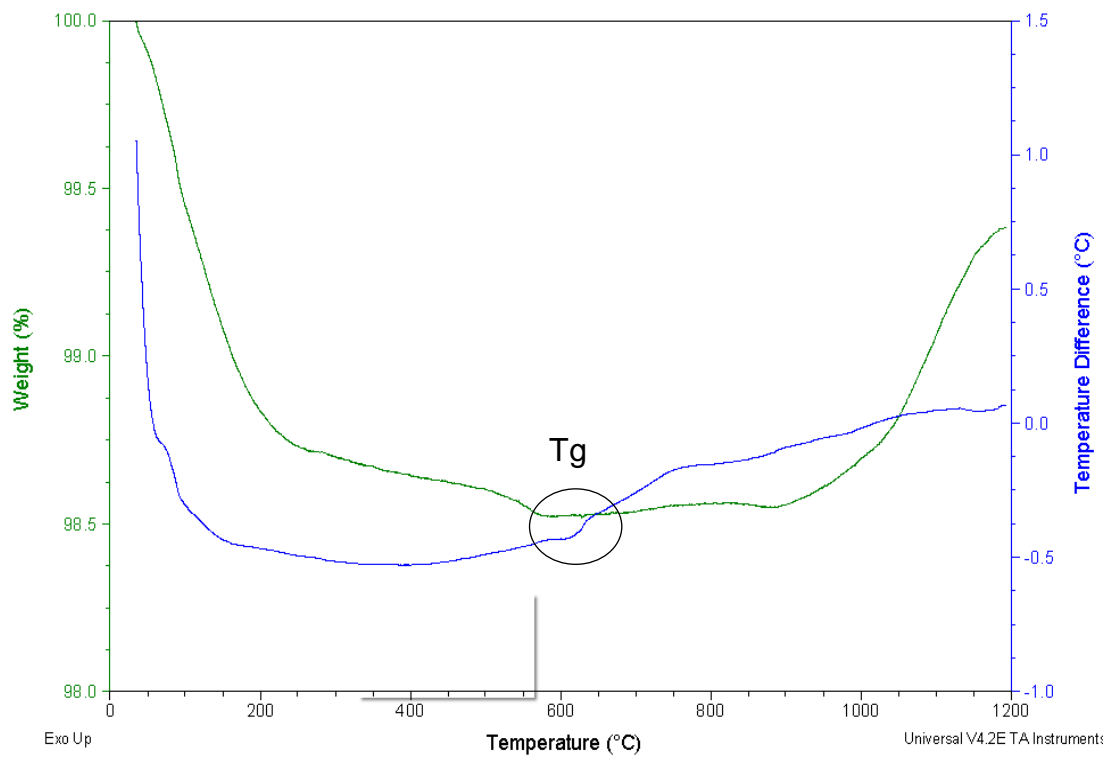
Un pico en la curva de ATD se presenta cuando se tiene una temperatura de 573°C el cual es debido al cambio polimórfico de la arena sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a  $\beta$ -cuarzo (II), lo que nos indica que la temperatura del proceso de recocido fue seleccionada adecuadamente, esto también se comprobó con los resultados de DRX al tener difracciones de corto alcance. En la curva se alcanza a apreciar otro evento de cambio polimórfico a 850°C, el cual corresponde al cambio de  $\beta$ -cuarzo (II) a  $\beta$ -Tridimita (III), esta información se respalda de acuerdo con el diagrama de las transformaciones polimórficas del  $\text{SiO}_2$  (figura 28).



**Figura 32. Análisis de la mezcla M2 por ATD-TG.**

Se les realizó ATD-TG a los vidrios obtenidos con el fin de verificar su estabilidad así como su temperatura de transición vítrea. La figura 33 muestra el ATD-TG para el vidrio M2, de acuerdo a esta figura se corrobora su estabilidad, ya que se observa que la diferencia entre la temperatura de transición vítrea y algún pico exotérmico es grande ( $T_{pex} - T_g > 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), con esto se comprueba que se trata de un vidrio estable, en esta curva se observa la temperatura de transición vítrea de la muestra M2 que corresponde a una temperatura de  $620^\circ\text{C}$ . La tabla VIII muestra las temperaturas de transición vítrea obtenidas por ATD-TG de todos los vidrios.

Al igual que en DRX, también existen en las curva de ATD eventos poco notorios que indican alguna tendencia a desvitrificar. Los ATD-TG de los vidrios obtenidos para cada uno de los vidrios preparados experimentalmente, son mostrados en el anexo A-3.



**Figura 33. Análisis del vidrio M2 por ATD-TG.**

### 8.3.3.2 Dilatometría

Para las pruebas de dilatometría, cada uno de los vidrios obtenidos se cortaron y desbastaron hasta obtener probetas en forma de paralelepípedos de 5mm x 5mm x 1" como se muestra en la figura 34. El ensayo se efectuó a una tasa de calentamiento de 5°C/min desde los 25°C hasta los 800°C.



*Figura 34. Paralelepípedos de vidrios para pruebas de dilatometría.*

La figura 35 muestra la curva del porcentaje del cambio lineal (PCL) contra la temperatura de los vidrios M3, M2, M15, M75 y M08, donde se observa que el porcentaje de cambio lineal se encuentra en un intervalo de 0.2-0.3% en el rango de temperaturas desde 30 hasta 300°C. Estos resultados indican que todos los vidrios obtenidos son estables térmicamente, ya que expanden menos de 0.4% en ese rango de temperaturas conservando su rigidez mecánica. Se puede asegurar que en todas las composiciones propuestas no existe un gran cambio estructural en los vidrios en un intervalo de 30 a 300°C.

La curva de la figura 35 revela un comportamiento interesante en la muestra vítrea después de los 500°C. En la inclinación progresiva durante la primera parte del análisis se encontró con una fuerte disminución en su PCL a temperaturas más allá de los 600-620°C, físicamente, esto significa que la muestra comienza a experimentar reducción en su longitud a medida que se calienta más allá de este punto.









































































## CAPITULO 9

### CONCLUSIONES

Los resultados a nivel crisol, nos indican que es posible producir vidrios de grado industrial en el sistema  $73.75\text{SiO}_2 - 14.53\text{Na}_2\text{O} - x\text{CaO} - (10-x) - \text{MgO}$  ( $x= 10, 9.25, 8.50, 8.00, 7.00$  % en peso) a  $1450^\circ\text{C}$  en un horno eléctrico tal y como lo demostraron los resultados de DRX, FRX y DTA-TG.

A pesar de trabajar con materia prima de origen mineral en vez de utilizar materiales sintéticos (componentes puros), se demostró que es posible el estudio de las propiedades físicas del vidrio cuando se realiza una sustitución iónica en particular, como en este caso el  $\text{Ca}^{2+}$  por el  $\text{Mg}^{2+}$ .

El intervalo del coeficiente de expansión térmica lineal (CETL) en vidrios sílice-soda-cal con bajo contenido de MgO (0-3% en peso), los señalan como buenos candidatos para aplicación para vidrios de servicio de mesa, ya que no experimentan un aumento sustancial en su tamaño y mantienen su rigidez mecánica cuando se someten a calentamiento en un intervalo de  $30-300^\circ\text{C}$  demostrando una buena estabilidad térmica.

Por su gran intensidad de campo (0.45) y pequeño radio iónico (0.78 Å), el efecto que tiene el ion  $\text{Mg}^{2+}$  en los vidrios calizos industriales es aumentar su fuerza de enlace en la red vítrea trayendo como consecuencia incrementos en su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y su temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_s$ ), como lo muestran los resultados de DTA-TG y dilatometría.

Si aumenta la concentración de MgO en las mezclas de vidrios calizos industriales, se obtiene un decremento en su densidad en comparación con aquellos vidrios que contengan más calcio debido a sus diferencias en radio iónico.

De acuerdo a los resultados de T<sub>g</sub>, T<sub>s</sub> y densidad, se demuestra el efecto que tienen factores como radio iónico, intensidad de campo, peso atómico y fuerzas de enlace en las propiedades de un vidrio sodo-cálcico industrial cuando se hace una sustitución iónica de Ca<sup>2+</sup> por Mg<sup>2+</sup>.

Los resultados obtenidos de los puntos de viscosidad (softening, annealing y strain point) demuestran que todos los vidrios obtenidos conservan el comportamiento plástico-viscoso de un vidrio sodo-calcio común en un intervalo de temperaturas de 500-800°C.

Un aumento en la concentración de MgO en la composición de un vidrio sílice-soda-cal industrial aumenta su estabilidad y no desvitrifican en el proceso de moldeo además incrementa el rango de trabajo disponible.

Al aumentar la cantidad de MgO en la mezcla, se obtienen gradientes de temperatura más pequeños en comparación con los que contienen CaO, esto nos indica que se tiene un menor rango de temperatura disponible para ser conformado.

Los vidrios con mayor contenido de MgO en su composición muestran más estabilidad química en soluciones acuosas, básicas y ácidas ya que reúne los valores más bajos de pérdida en peso en todos los casos.

Cuando se tiene una sustitución de 0.26 moles de MgO en un total de óxidos alcalinotérreos en la mezcla del vidrio calizo industrial se obtiene un efecto alcalinotérreo mixto, demostrado con la obtención de puntos mínimos en las isocomas (viscosidad constante) de T<sub>g</sub>, T<sub>s</sub> y punto superior de recocido (annealing point).

El efecto alcalinotérreo mixto que presenta la viscosidad de un vidrio calizo industrial cuando sustituyes iones  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  tiende a disminuir cuando aumenta la temperatura.

La importancia de los resultados al ubicar la formulación de vidrio en un diagrama de equilibrio de fases cuaternario radica en que a pesar de que a nivel industrial se trabaje a temperaturas de  $1550^{\circ}\text{C}$ , se obtienen vidrios estables y de buena calidad visual con características químicas y físicas similares cuando se obtienen a nivel laboratorio a  $1450^{\circ}\text{C}$ .



## **CAPITULO 10**

### **PROSPECTIVA**

A partir de materiales de origen mineral utilizados en este trabajo se desarrollaron vidrios sodo-cálcicos de nivel industrial a 1450°C. Es conveniente realizar una investigación más detallada acerca del papel que desempeña la sustitución de MgO por CaO a niveles más altos a los que se llevó en este trabajo, ya que podría ayudar a explicar algunas de las propiedades que se presentaron en los materiales vítreos obtenidos, entre ellas la viscosidad a altas y bajas temperaturas, el coeficiente de expansión térmica, la densidad y la durabilidad química en medio ácido.

De acuerdo con los resultados obtenidos es importante conocer a detalle el comportamiento de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  dentro de la estructura de vidrios silicatos industriales ya que son los que determinan el comportamiento de las propiedades del vidrio. Se recomienda realizar una investigación más detallada usando espectroscopia de Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido para obtener conocimientos sobre las características estructurales y topológicas de estos vidrios, y por lo tanto sobre el efecto alcalinotérreo mixto.

Los vidrios desarrollados en esta investigación presentan propiedades que los hacen adecuados para su uso en la industria de artículos de servicio de mesa, se recomienda su caracterización completa mediante pruebas de resistencia mecánica y choque térmico a fin de comparar los resultados obtenidos con la normativa actual.

## APENDICE

### CÁLCULOS

#### A.1 Densidad por el método Buoyancy (ASTM C693-93)

Ejemplo de cálculo para la muestra de vidrio M2:

- I. Para iniciar el cálculo se toman lectura de los siguientes datos:
  - a. Presión barométrica del laboratorio: 743 mmHg.
  - b. Temperatura ambiente (dentro del laboratorio)= 30°C.
- II. De la tabla B-1 se toma el dato de la densidad del aire seco.
  - a. Densidad del aire seco a condiciones de 743 mmHg y 30°C  
=  $1.39 \times 10^{-3} \text{ gr/cm}^3$ .
- III. Pesar el espécimen de vidrio en aire y reportarlo como  $W_A$ .
  - a.  $W_A = 3.581 \text{ gr}$ .

**Tabla A1. Densidad del aire seco, gr/cm<sup>3</sup>**

Temperature, °C	Pressure, mm Hg					
	720	730	740	750	760	770
20	0.001 141	0.001 157	0.001 173	0.001 189	0.001 205	0.001 221
21	137	153	169	185	201	216
22	134	149	165	181	197	212
23	130	145	161	177	193	208
24	126	142	157	173	189	204
25	122	138	153	169	185	200
26	118	134	149	165	181	196
27	115	130	146	161	177	192
28	111	126	142	157	173	188
29	107	123	138	153	169	184
30	104	119	134	150	165	180

IV. Pesar el espécimen de vidrio en aire y reportarlo como  $W_A$ .

a.  $W_A = 3.581$  gr.

V. Pesar el vidrio y el alambre de nickel en agua destilada y reportarlo como  $W_T$ , tomar la temperatura del agua en donde se sumergieron las piezas y tomar el valor de la densidad del agua a esa temperatura de la tabla B-2.

a.  $W_T = 2.215$  gr.

b.  $T_{H_2O} = 22^\circ\text{C}$ ,  $D_{WT} = 0.99820$  gr/cm<sup>3</sup>.

VI. Se retira el vidrio del sujetador, y en la posición de referencia se mide el peso del alambre en agua destilada y se reporta como  $W_O$ .

a.  $W_O = 0.0709$  gr.

VII. Calcular la masa del espécimen en agua y reportarla como  $W_W$ :

$$W_W = W_T - W_O \dots\dots (B.1)$$

$$W_W = 2.215 - 0.0709$$

a.  $W_W = 2.145$  gr.

**Tabla A2. Densidad del agua, gr/cm<sup>3</sup>**

Temperature, °C	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
20	0.998 20	818	816	814	812	810	808	806	804	801
21	799	797	795	793	791	788	786	784	782	779
22	777	775	773	770	768	766	763	761	759	756
23	754	752	749	747	744	742	740	737	735	732
24	730	727	725	722	720	717	715	712	710	707
25	705	702	700	697	694	692	689	687	684	681
26	679	676	673	671	668	665	662	660	657	654
27	652	649	646	643	640	638	635	632	629	626
28	624	621	618	615	612	609	606	603	600	598
29	595	592	589	586	583	580	577	574	571	568
30	565	562	559	556	553	550	547	543	540	537

VIII. Calcular la densidad de todos los vidrios vidrio, D, como sigue:

$$D = \frac{W_A * D_{WT} * [1 + 3\alpha(T - 4)]}{W_A - W_W}$$

$$D = \frac{\left( 3.581 \text{ gr} * 0.998 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right) * \left[ 1 + 3 \left( \frac{8.85 \times 10^{-6}}{^{\circ}\text{C}} \right) (22 - 4)^{\circ}\text{C} \right]}{3.581 - 2.145}$$

$$\underline{D = 2.490 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}}$$

## A.2 Determinación Indirecta de la viscosidad con la ecuación VFT.

La manera indirecta de determinar la curva de viscosidad de los vidrios fue mediante la ecuación de Vogel, Fulcher y Tamman (Ecuación B2).

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \dots\dots\dots (A31)$$

Se determinaron los parámetros A, B y T<sub>0</sub> por ajuste algebraico, utilizando los pares de valores viscosidad-temperatura (η, T) obtenidos en la experimentación.

$$A = \log \eta_1 - \frac{B}{T - T_0} \dots\dots\dots (A32)$$

$$B = \frac{(T_1 - T_0)(T_2 - T_0)}{T_2 - T_1} (\log \eta_1 - \log \eta_2) \dots\dots\dots (A33)$$

$$T_0 = \frac{T_2(T_3 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_2) - T_3(T_2 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_3)}{(T_3 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_2) - (T_2 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_3)} \dots\dots\dots (A34)$$

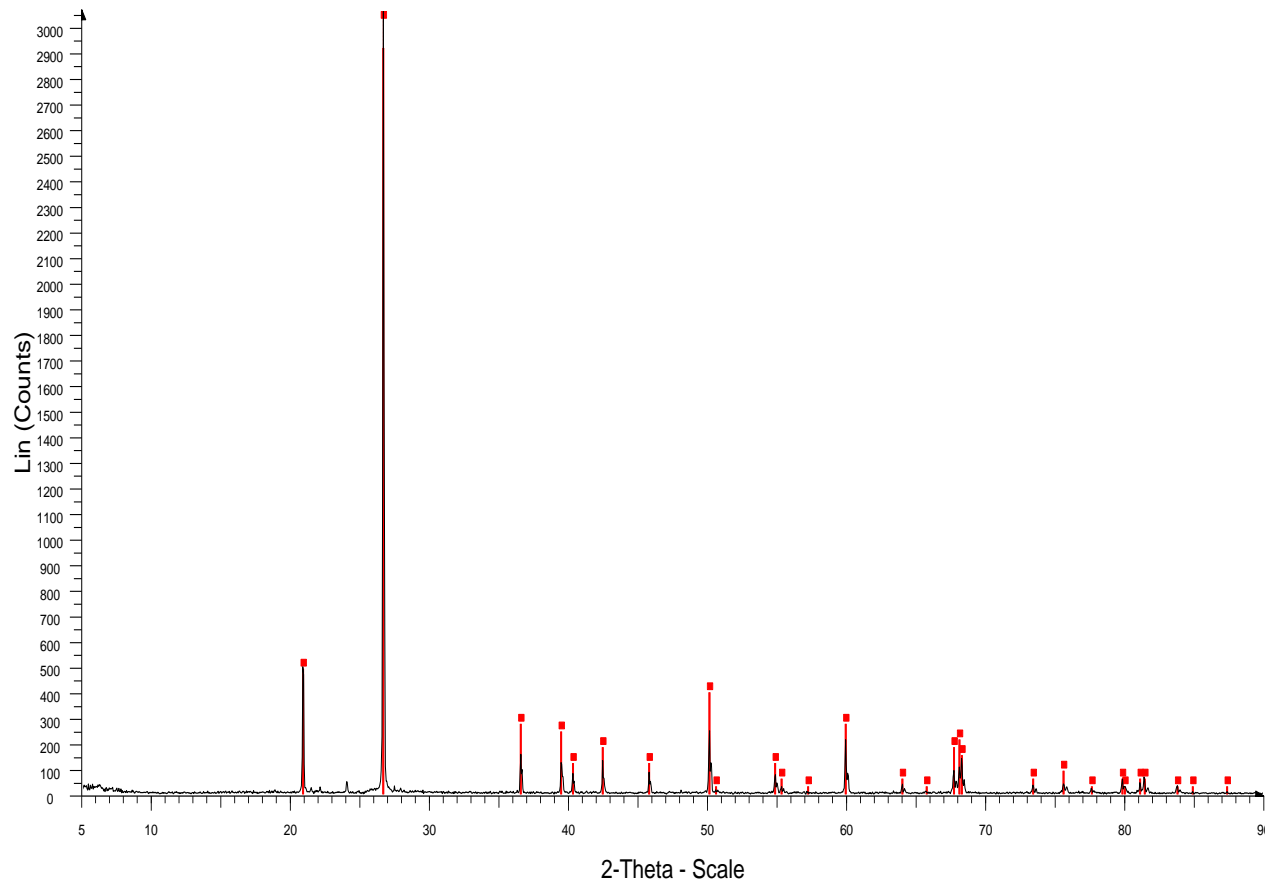
Los pares de viscosidad-temperatura conocidos son los siguientes:

- T<sub>g</sub>; log η=13 Poises (Dilatometría)
- T<sub>ReblandDilat</sub>; log η= 10 Poises (Dilatometría)
- T<sub>SoftPoint</sub>; log η= 6.6 Poises (ASTM C338-93)
- T<sub>AnnealPoint</sub>; log η= 13.5 Poises (ASTM C336-71)
- T<sub>StrainPoint</sub>; log η= 14.5 Poises (ASTM C336-71)

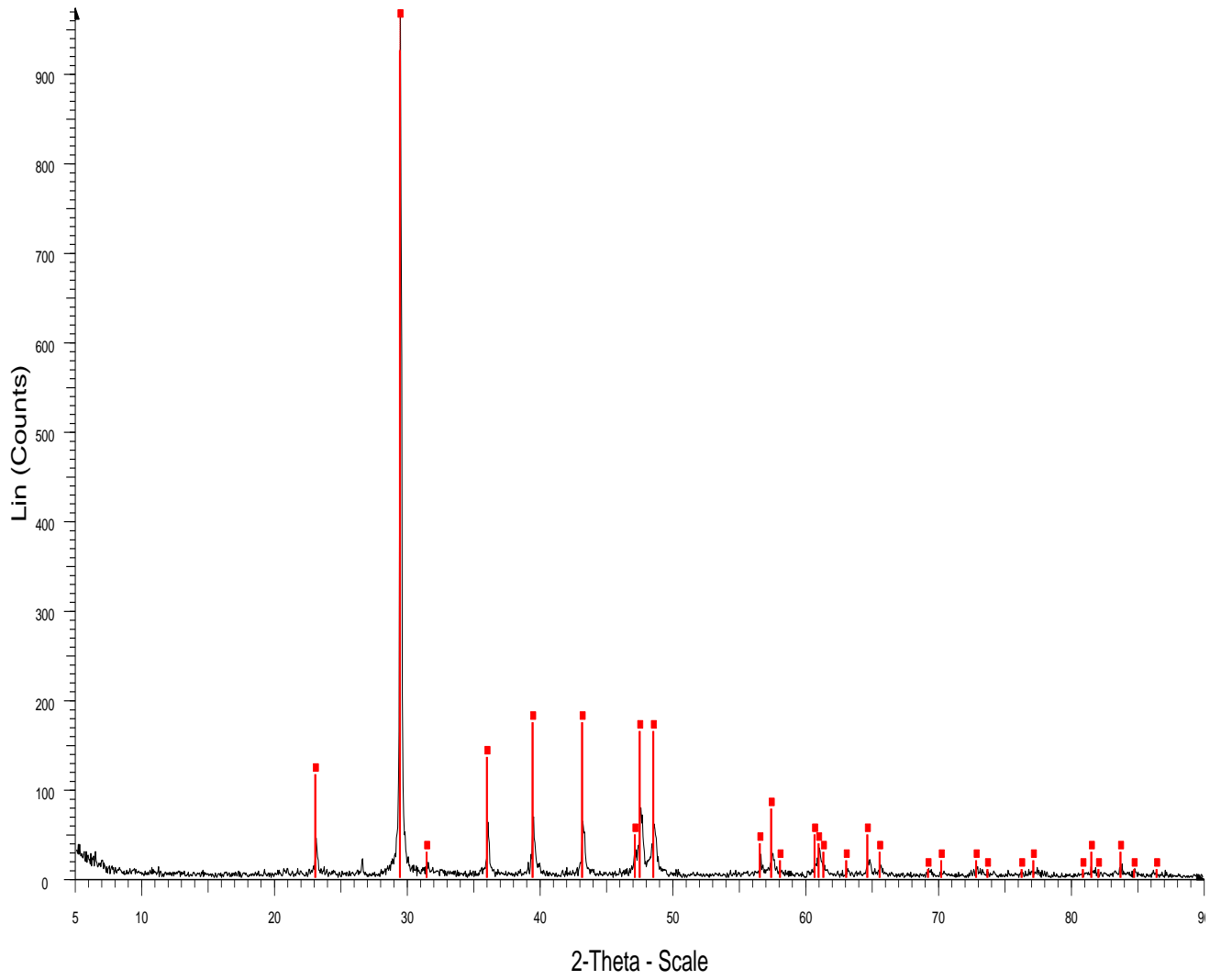
Los datos experimentales fueron obtenidos mediante los métodos térmicos como el de la dilatometría, y por medio de los estándares marcados en la ASTM, con la cual fue posible determinar la curva de log η vs temperatura para los vidrios estudiados.

## ANEXOS

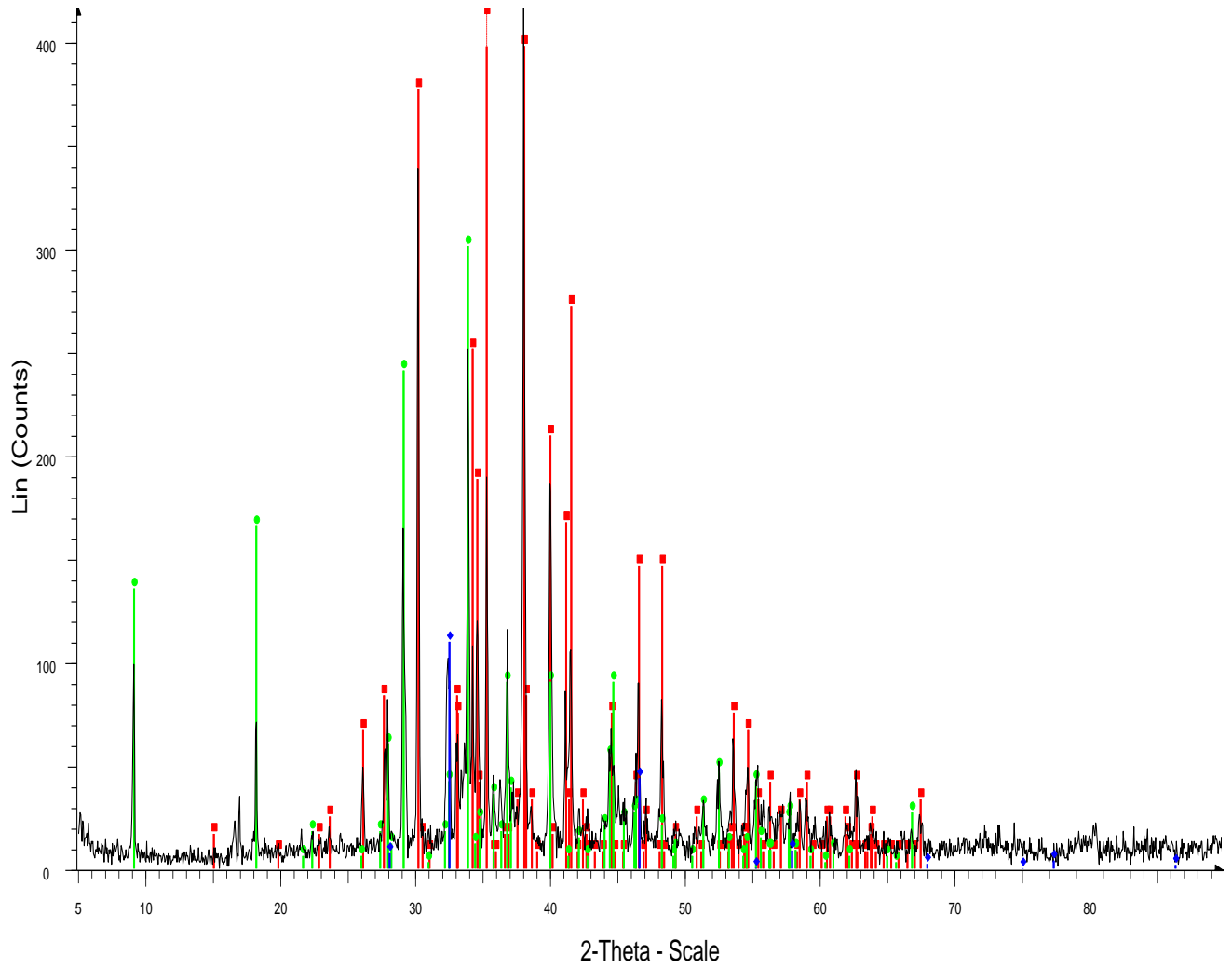
### A-1 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA MATERIA PRIMA.



**Figura A-11. Patrón de difracción de rayos X de la Arena Lampazos, el cual muestra  $\text{SiO}_2$  en fase cuarzo.**

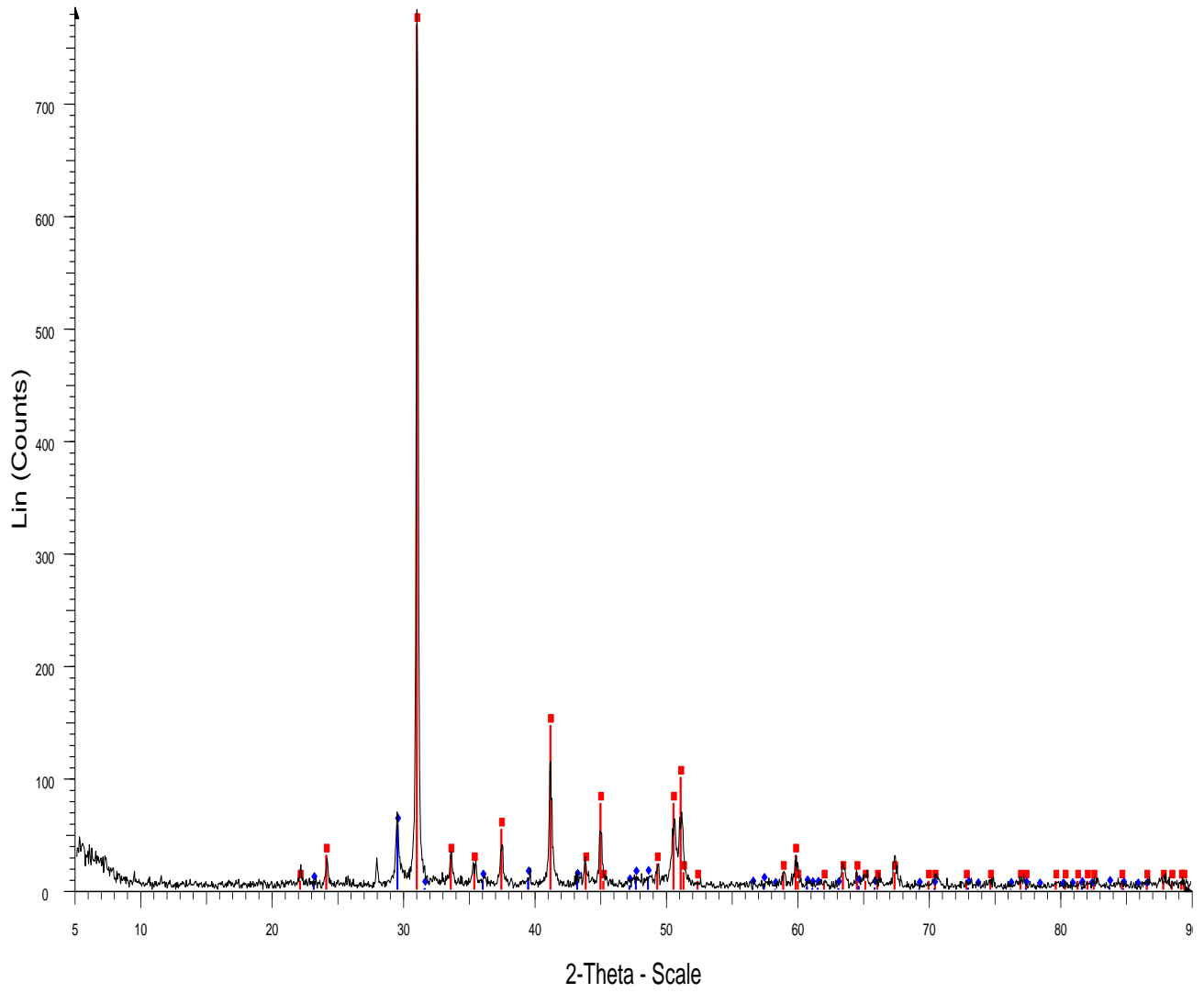


**Figura A-12. Patrón de difracción de rayos X de la calcita, el cual muestra carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>).**

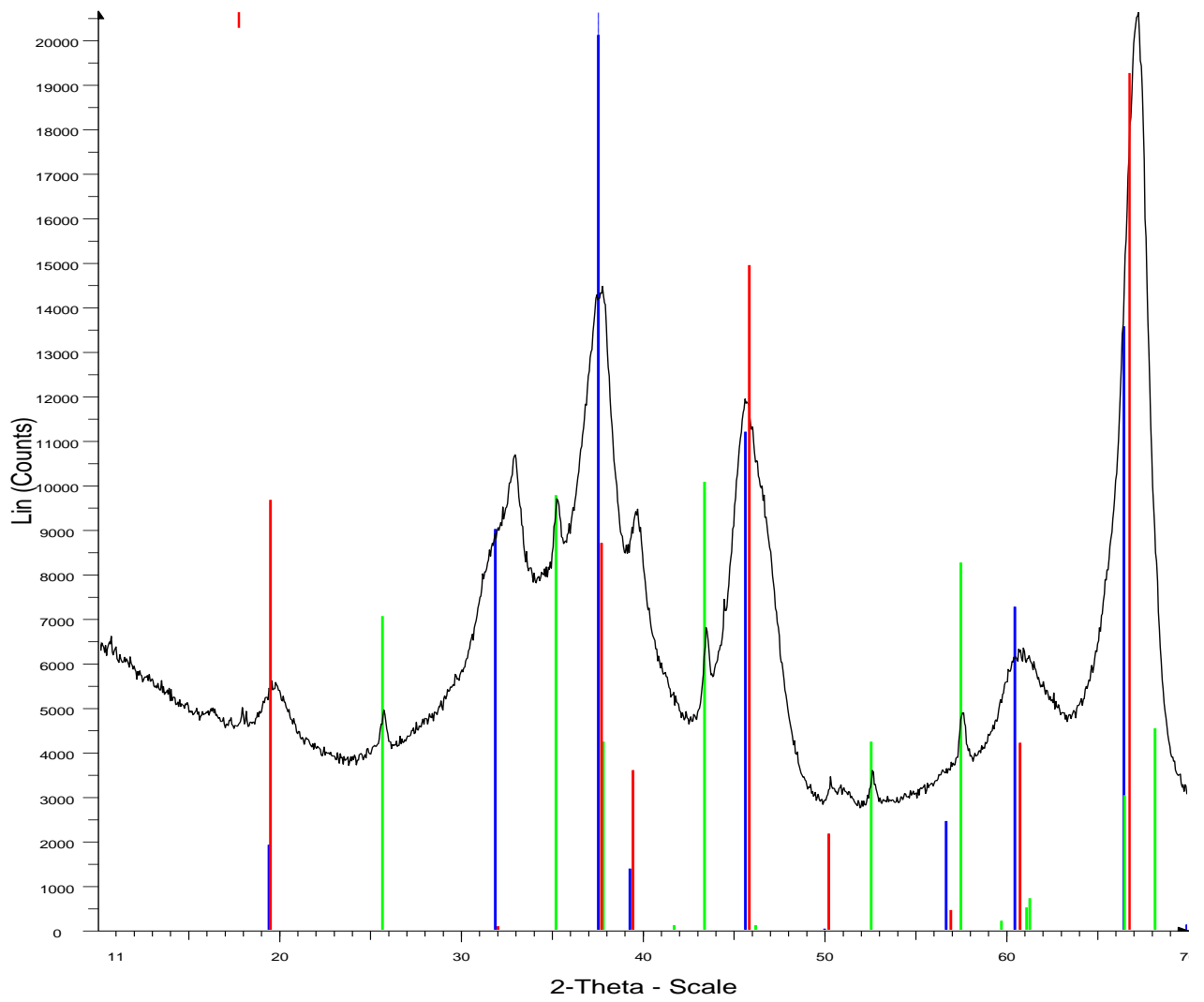


**Figura A-13. Patrón de difracción de rayos X del carbonato de sodio, el cual muestra carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), y Trona [ $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ].**

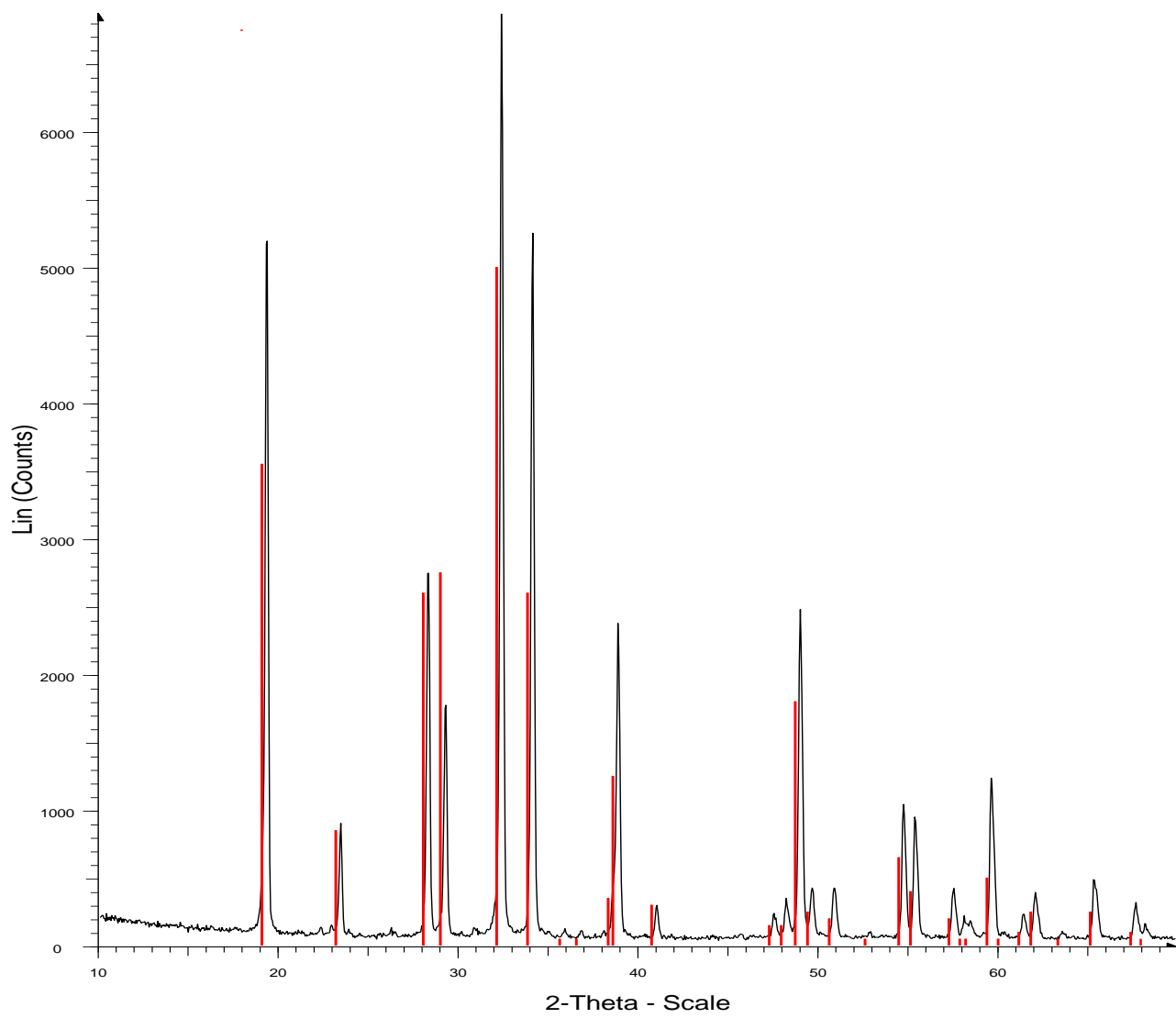




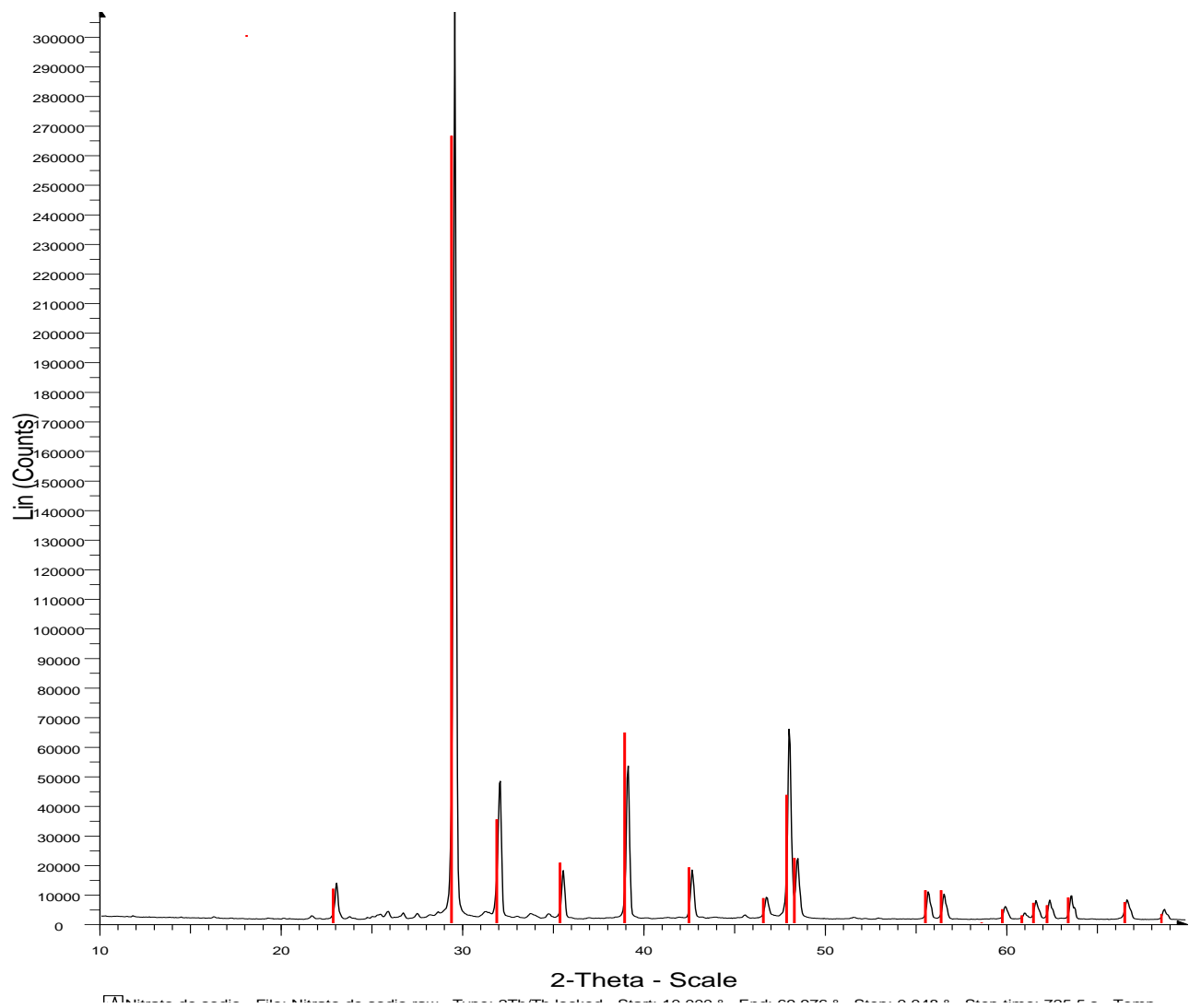
**Figura A-14. Patrón de difracción de rayos X de la dolomita, el cual muestra dolomita  $[Ca^*Mg(CO_3)]_2$ , y carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ).**



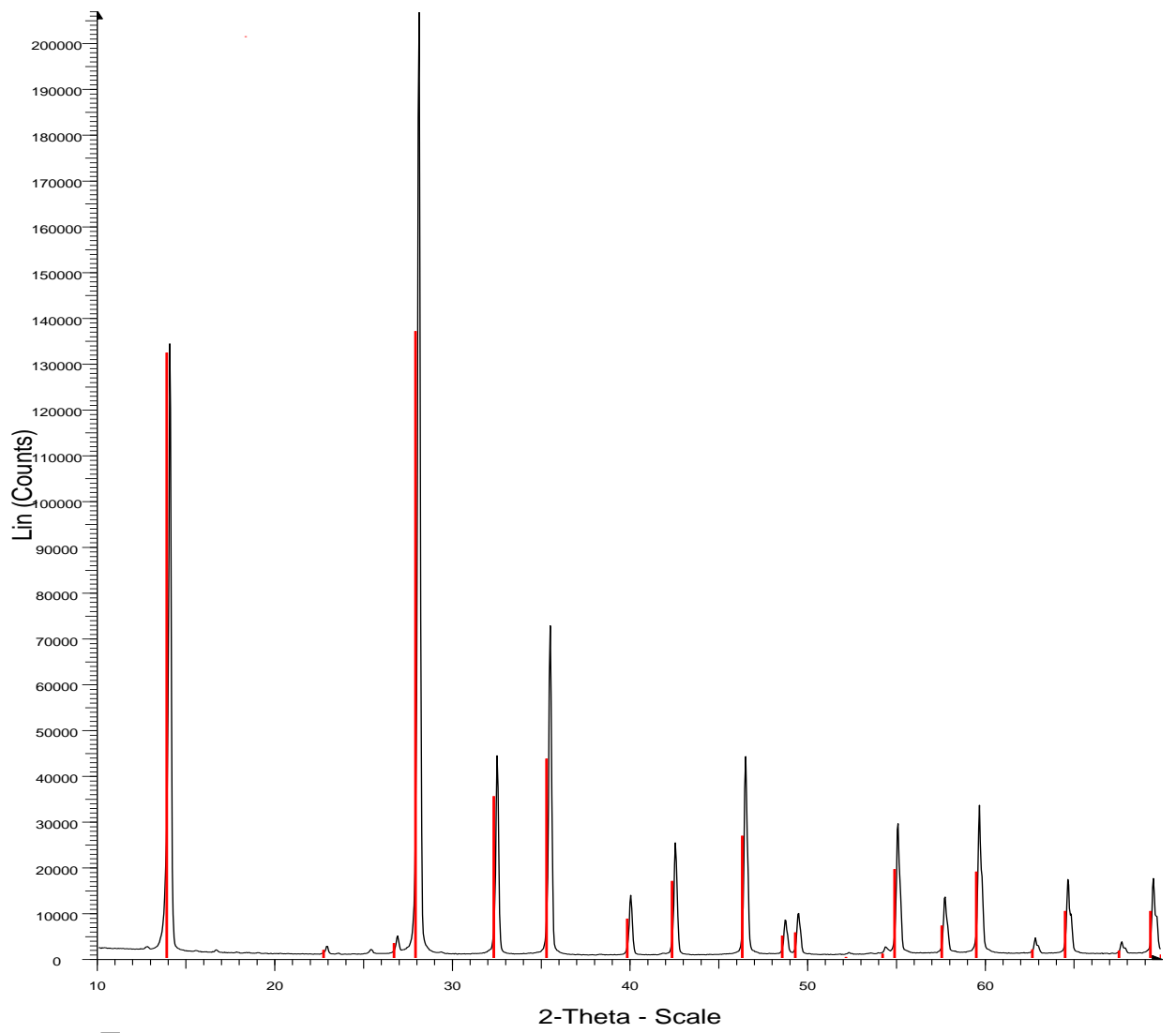
**Figura A-15. Patrón de difracción de rayos X de la alúmina, trióxido de aluminio  $Al_2O_3$  en fase Corindón.**



**Figura A-16. Patrón de difracción de rayos X del sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), en fase Thenardita.**

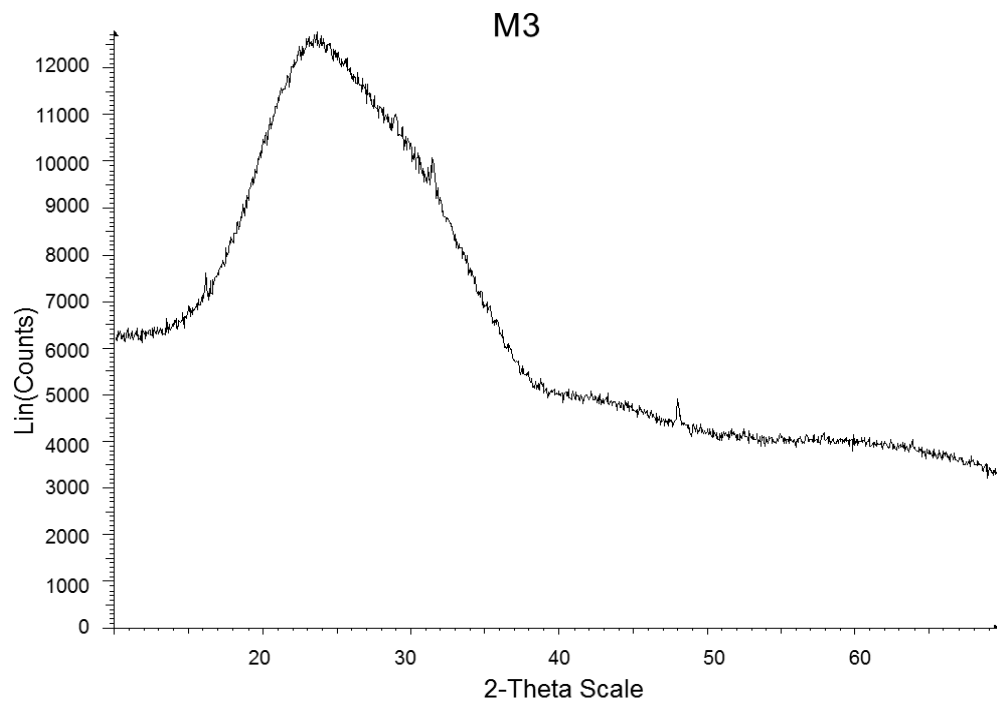


**Figura A-17. Patrón de difracción de rayos X del nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ )**

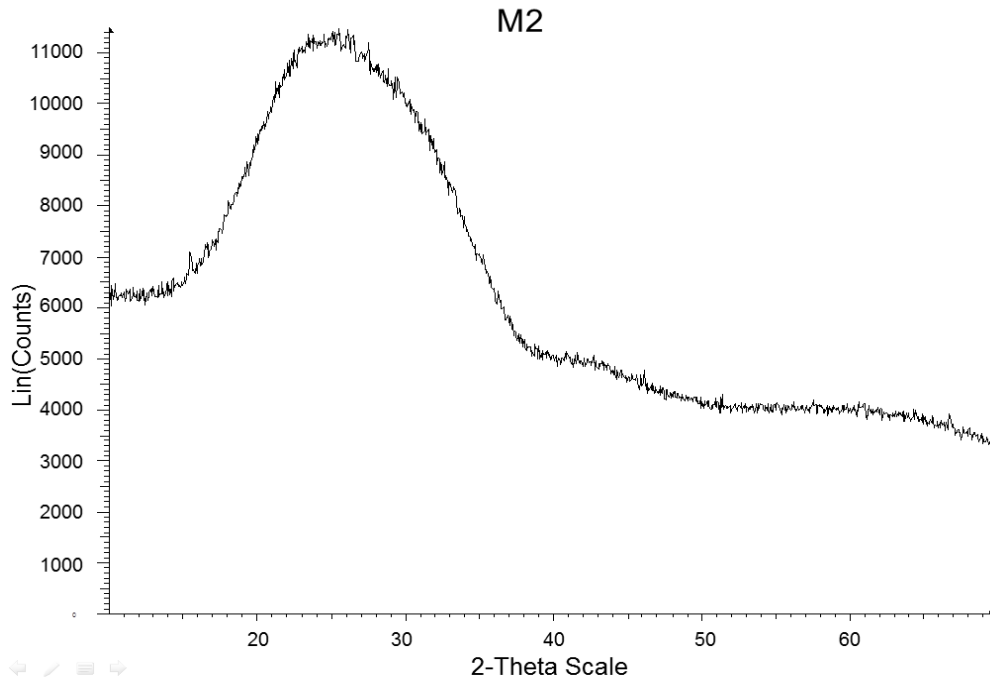


**Figura A-18. Patrón de difracción de rayos X del trióxido de arsénico  $As_2O_3$  en fase Arsenolita.**

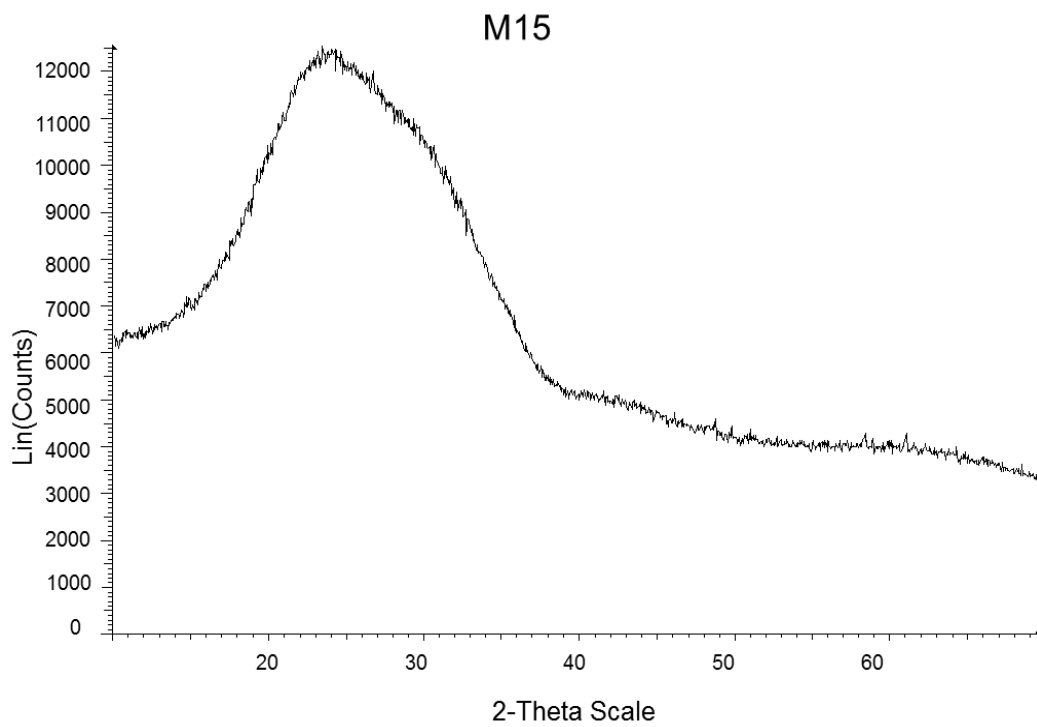
**A-2 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS VIDRIOS  
OBTENIDOS.**



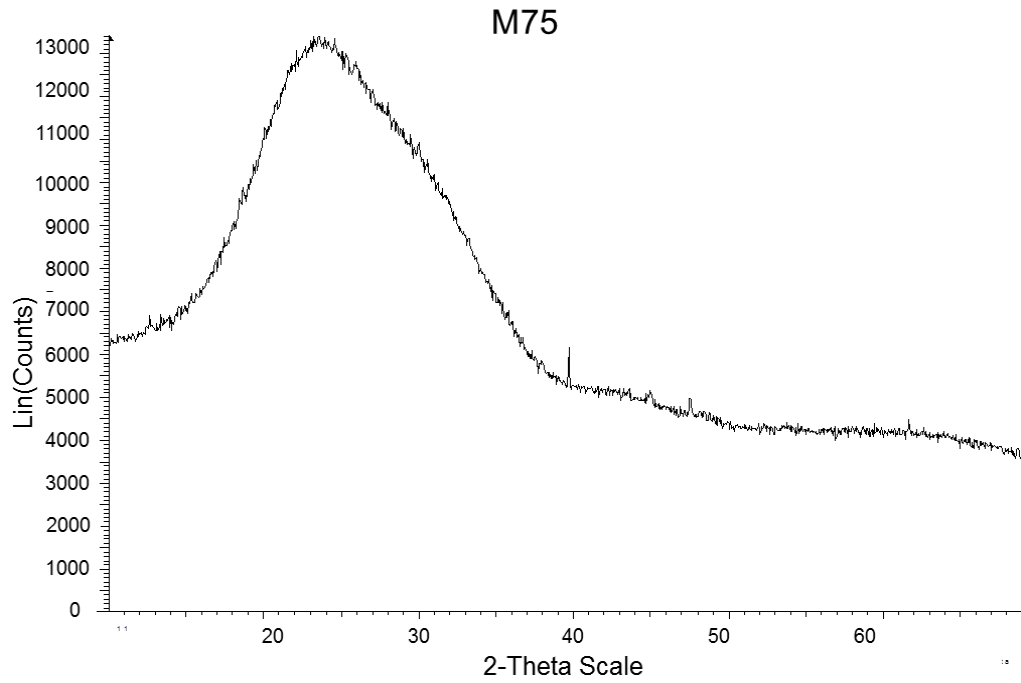
***Figura A-21. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M3.***



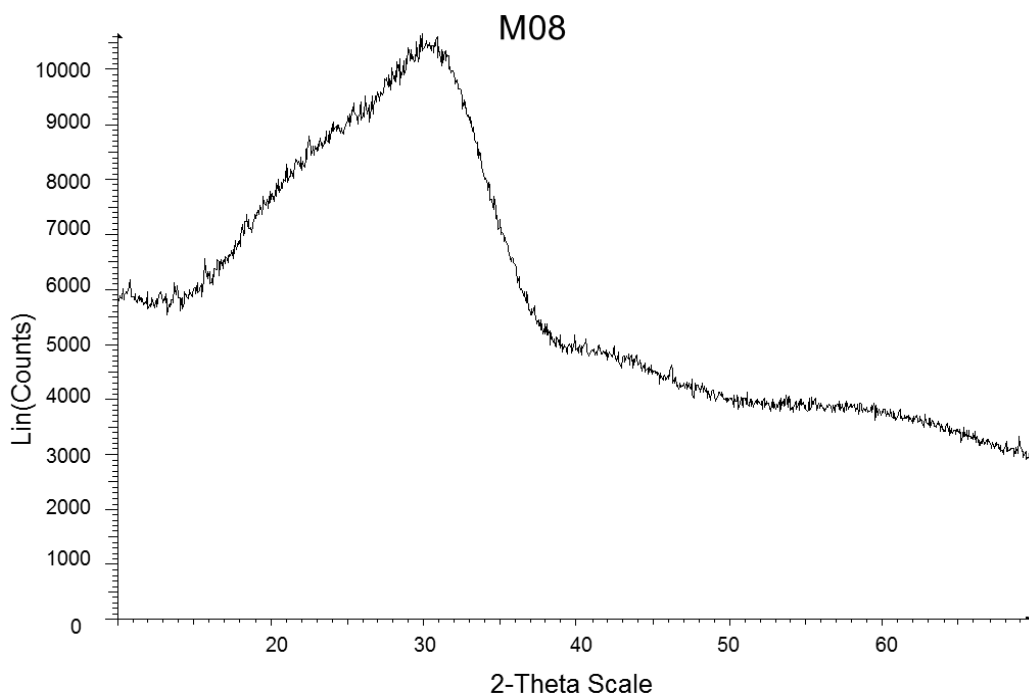
**Figura A-22. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M2.**



**Figura A-23. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M15.**



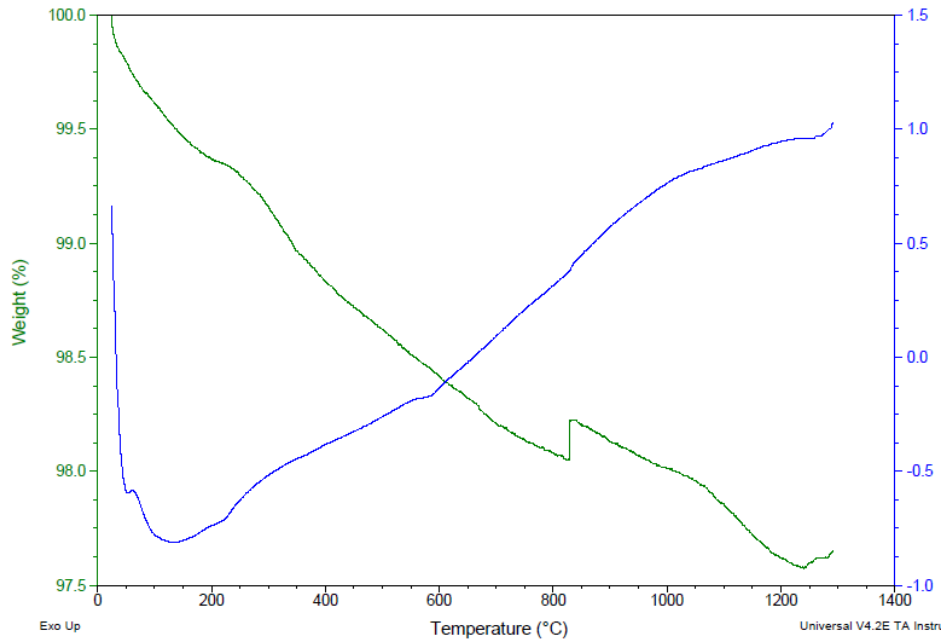
**Figura A-24. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M75.**



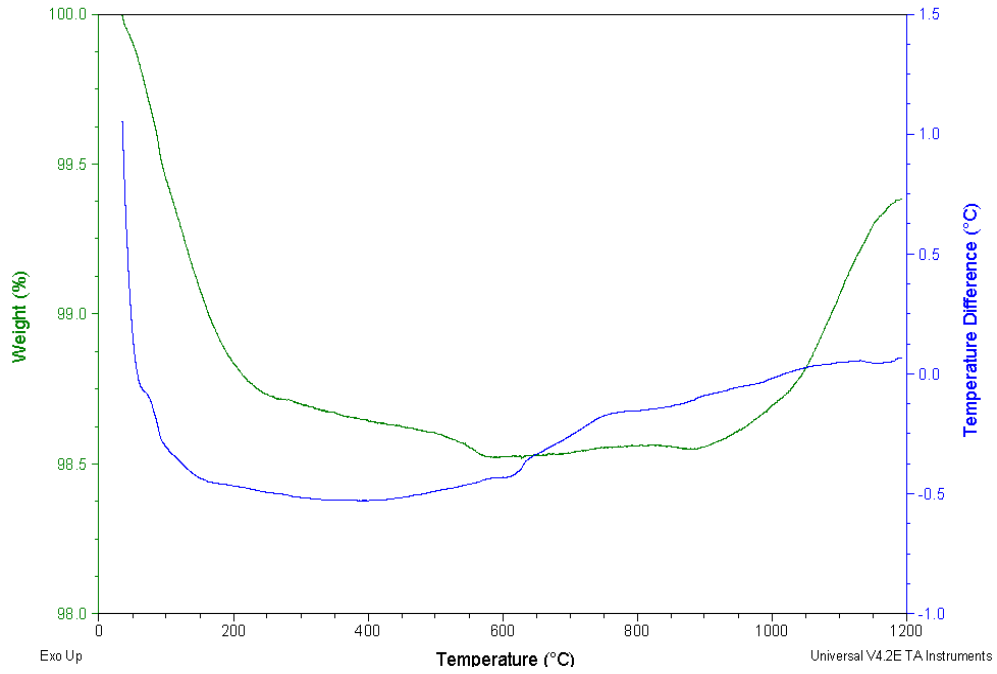
**Figura A-25. Patrón de difracción de rayos X del vidrio M08.**



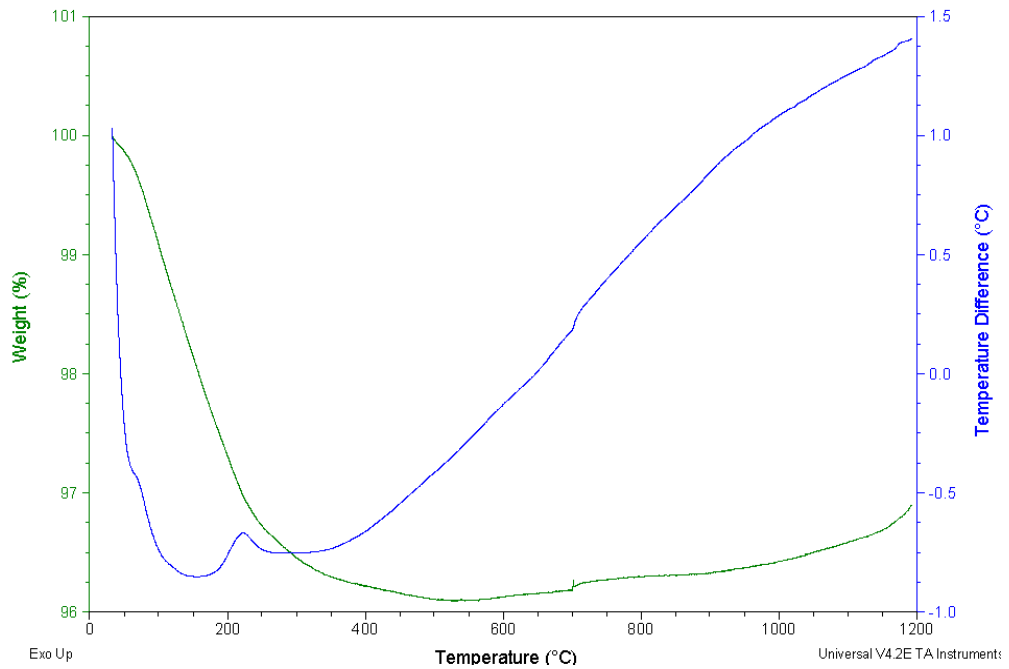
### A-3 ANALISIS TÉRMICO DIFERENCIAL DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS



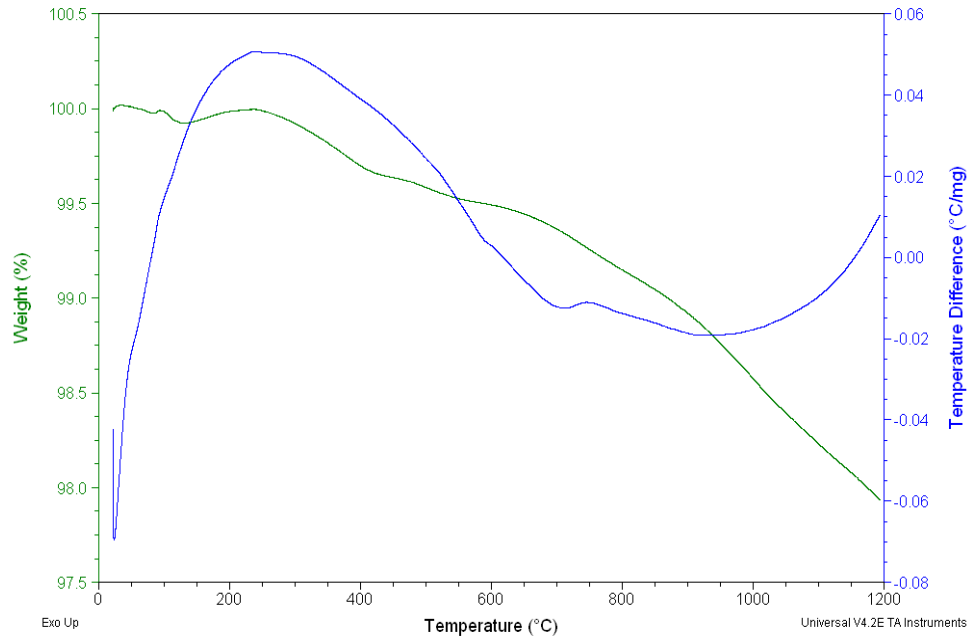
**Figura A-31. Análisis del vidrio M3 por ATD-TG**



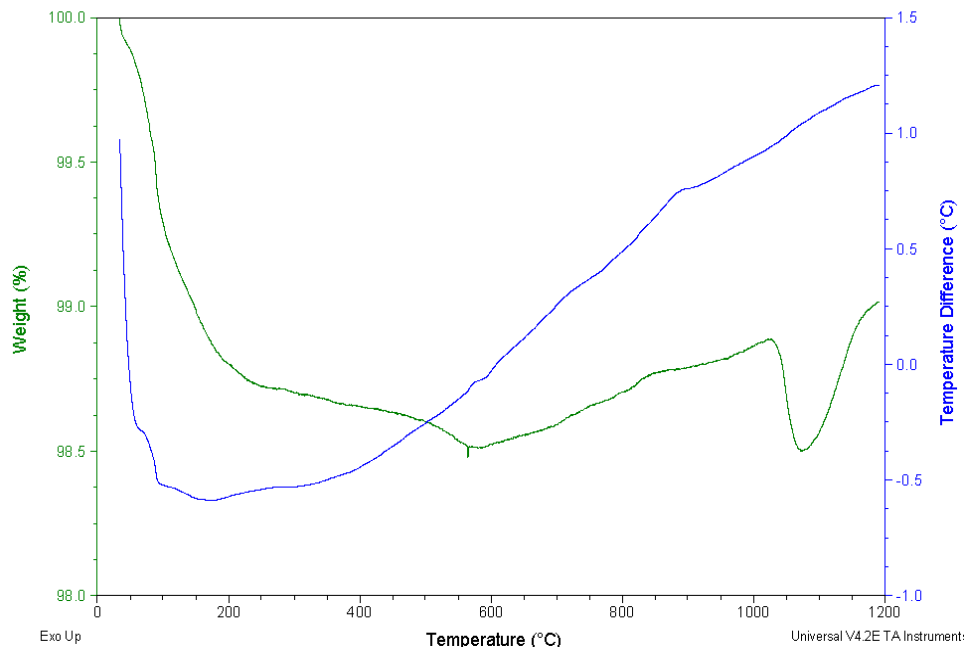
**Figura A-32. Análisis del vidrio M2 por ATD-TG**



**Figura A-33. Análisis del vidrio M15 por ATD-TG**

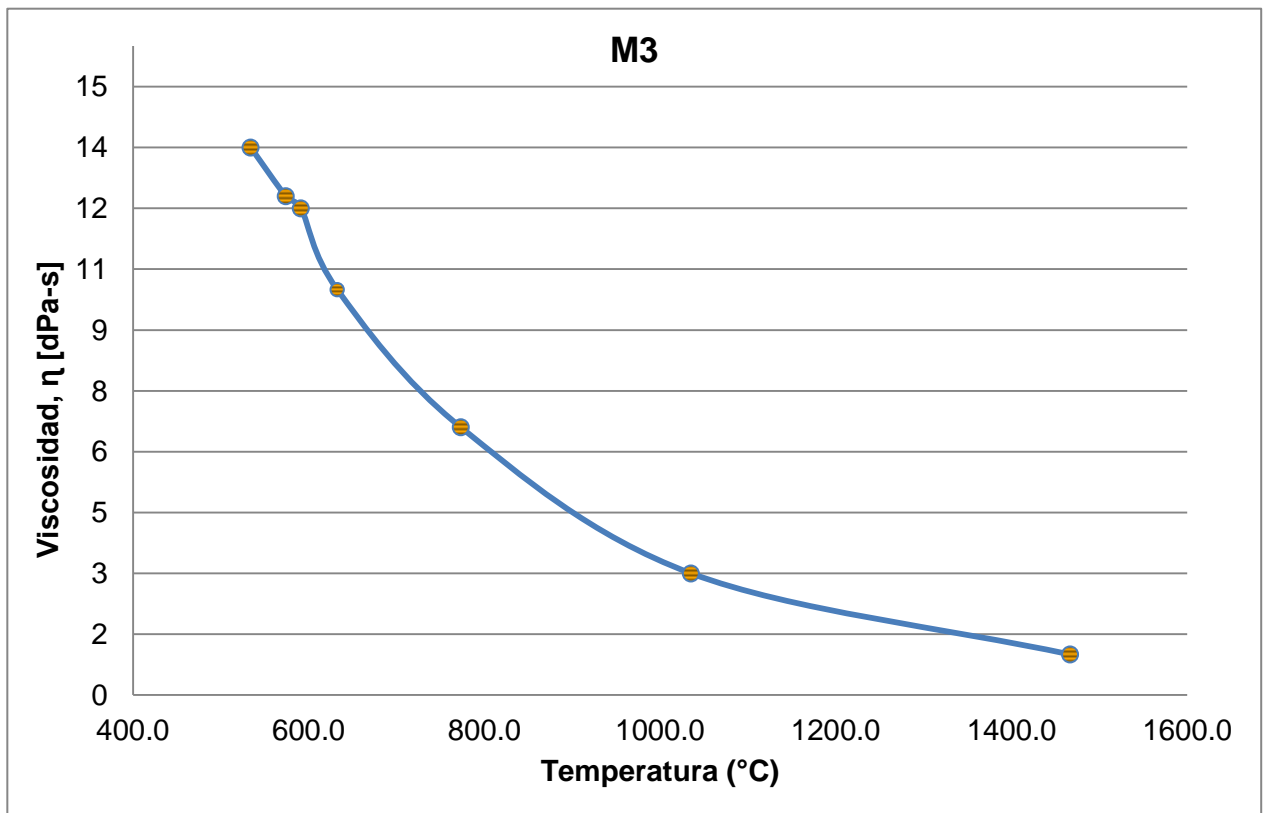


**Figura A-34. Análisis del vidrio M75 por ATD-TG**

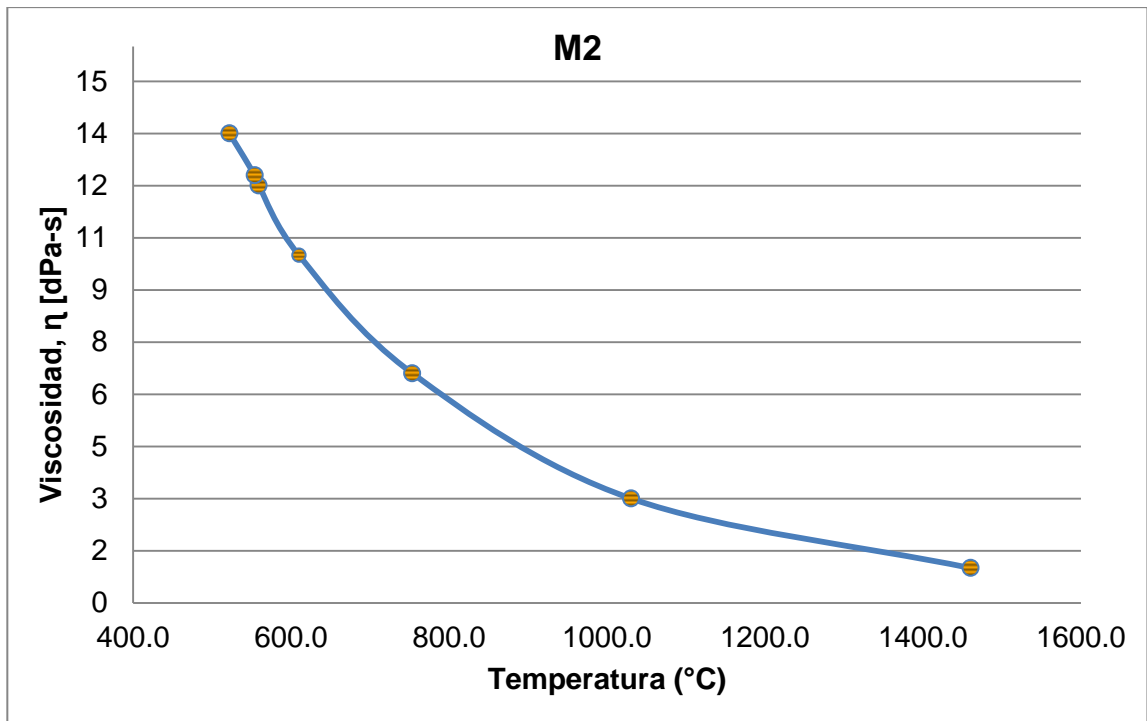


**Figura A-35. Análisis del vidrio M08 por ATD-TG**

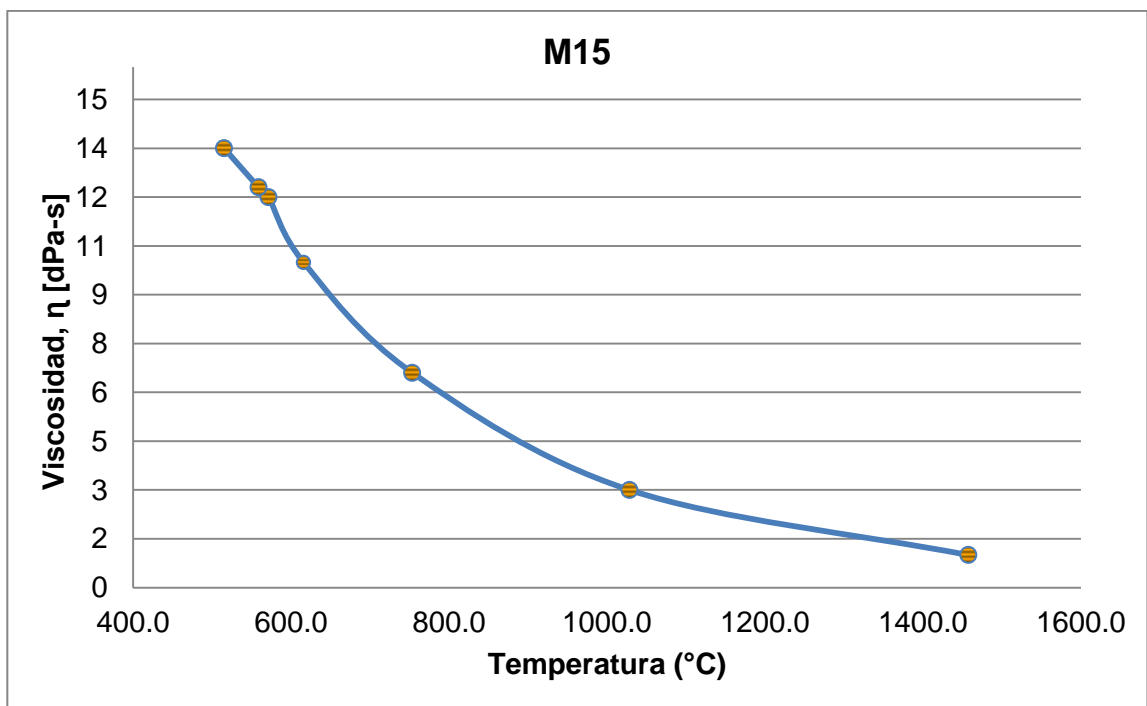
**A-4 CURVAS DE VISCOSIDAD EXPERIMENTALES DE LOS VIDRIOS  
OBTENIDOS**



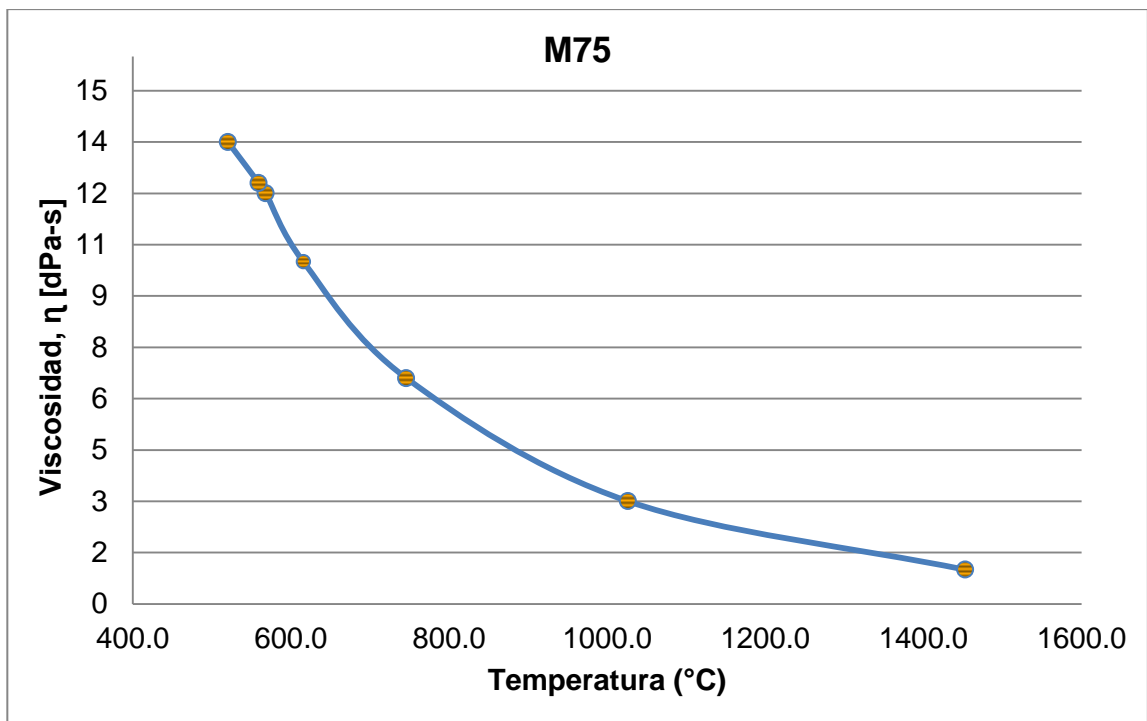
**Figura A-41. Curva de viscosidad experimental del vidrio M3**



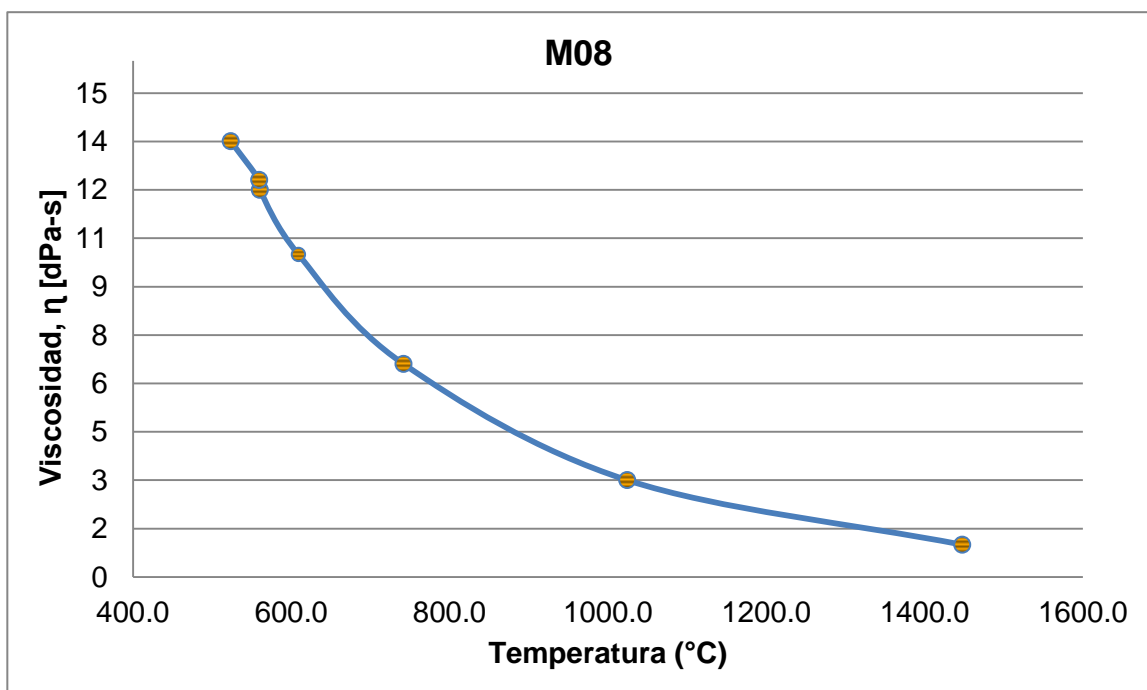
**Figura A-42. Curva de viscosidad experimental del vidrio M2.**



**Figura A-43. Curva de viscosidad experimental del vidrio M15.**



**Figura A-44. Curva de viscosidad experimental del vidrio M75.**



**Figura A-45. Curva de viscosidad experimental del vidrio M08.**

## REFERENCIAS

1. Agafonov, S.A., I.V. Galenko, and I.V. Egorov, *New materials for the glass industry*. Refractories and Industrial Ceramics, 2008. p. 359-361.
2. Bird, R.B., et al., *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento* 1996: Ed. Reverté.
3. Mott, R.L.A. and C.R.C. Pedraza, *Mecánica de los fluidos aplicada* 1996: McGraw-Hill España.
4. Navarro, J.M.F., *El Vidrio* 2003: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
5. Andryukhina, T.D. and G.K. Shishkin, *The influence of interchanging alkaline oxides on glass viscosity*. Glass and Ceramics, 1985. p. 394-396.
6. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. 2nd ed. RSC Paperbacks, 2005, Cambridge, UK RSC Publishing.
7. Carlos, P., L. Daniel, and B. Daniel, *Manual de Vidrio Plano*, 2009, Buenos Aires, Argentina, Ed. CAVIPLAN.
8. Bourhis, E.L., *Glass*, 2008: Wiley.
9. Macfarlane, A. and G. Martin, *Glass: A World History*, 2002, University of Chicago Press.
10. Ellis, W.S., *Glass: From The First Mirror To Fiber Optics, The Story Of The Substance That Changed The World*, 1999, Harper Collins.
11. Zarzycki, J., *Glasses and the vitreous state*, C.S.S.S. Series, 1991.
12. Holscher, H.H., *The glass primer*, 1972, Magazines for Industry.
13. Cardarelli, F., *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 2008, Springer London.

14. J, S., et al., *29-Si MAS-NMR studies of Qn structural units in metasilicate glasses and their nucleating ability*. J Non-Cryst Solids, 2000. p.18.
15. Varshneya, A.K., *Fundamentals of Inorganic Glasses: Arun K. Varshneya*, 1994: Academic Press, Incorporated.
16. Economou, E.N., *The Physics of Solids: Essentials and Beyond*, 2010, Springer Berlin Heidelberg.
17. Callister, W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.*, 2002: Editorial Reverte.
18. Moya, J.S., et al., *Mechanism of calcium lixiviation in soda-lime glasses with a strong biocide activity*. Materials Letters, 2012, p. 113-115.
19. HuĖsenberg, D., A. Harnisch, and A. Bismarck, *Microstructuring of Glasses*, 2008, Springer Berlin Heidelberg.
20. Cormier, L. and D.R. Neuville, *Ca and Na environments in Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions*. Chemical Geology, 2004, p. 103-113.
21. Chen, G.-H., *Effect of replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics*. Journal of Materials Science, 2007, p. 7239-7244.
22. Palazón, R.M., *Una teoría de la elaboración del vidrio*, 2004.
23. A, C., *Ideas Básicas sobre la fabricación de Vidrio in Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio*, 1987, Madrid , p. 227-233.
24. Guloyan, Y.A., *Transport phenomena in glass technology (Review)*. Glass and Ceramics, 2007, p. 382-390.
25. He, H. and M.F. Thorpe, *Elastic Properties of Glasses*. Physical Review Letters, 1985, p. 2107-2110.
26. Simmingsköld, T.L.L.-G.J.B., *The effect of some glass components on the viscosity of glass*, Glass Technology, 1972.
27. Fluegel, A., *Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach*. Glass Technology - European Journal of Glass Science and Technology Part A, 2007, p. 13-30.



28. Hrma, P., *Arrhenius model for high-temperature glass-viscosity with a constant pre-exponential factor*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, p. 1962-1968.
29. Hrma, P., *Glass viscosity as a function of temperature and composition: A model based on Adam–Gibbs equation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, p. 3389-3399.
30. Kaz'mina, O.V., et al., *Viscosity evaluation for glass and glass crystal compositions in their foaming temperature range*. Glass and Ceramics, 2009, p. 236-239.
31. Hrma, P., B.M. Arrigoni, and M.J. Schweiger, *Viscosity of many-component glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, p. 891-902.
32. Hrma, P. and S.-S. Han, *Effect of glass composition on activation energy of viscosity in glass-melting-temperature range*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, p. 1818-1829.
33. Hawkes, S.J., *The Concept of Density*. Journal of Chemical Education, 2004, p. 14.
34. Makarov, R.I., I.R. Dubov, and S.A. Lukashin, *Use of a mathematical model in predicting the density of glass for controlling a tank furnace*. Glass and Ceramics, 1992, p. 17-19.
35. Andryukhina, T.D., *Determining glass density as a method of quality control*. Glass and Ceramics, 1967, p. 569-570.
36. Chang, R., et al., *Química*, 2002, McGraw-Hill.
37. Pancorbo, F.J., *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*, 2010, Marcombo.
38. Paul, A., *Chemical Durability of Glass*, in *Chemistry of Glasses*, 1982, Springer Netherlands. p. 108-147.
39. Ezz-Eldin, F.M., T.D. Abd-Elaziz, and N.A. Elalaily, *Effect of dilute HF solutions on chemical, optical, and mechanical properties of soda–lime–silica glass*. Journal of Materials Science, 2010, p. 5937-5949.

40. Pisciella, P. and M. Pelino, *Thermal expansion investigation of iron rich glass-ceramic*. Journal of the European Ceramic Society, 2008, p. 3021-3026.
41. Wang, M., J. Cheng, and M. Li, *Effect of rare earths on viscosity and thermal expansion of soda-lime-silicate glass*. Journal of Rare Earths, 2010, p. 308-311.
42. Wang, M., et al., *Viscosity and thermal expansion of soda-lime-silica glass doped with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Solid State Sciences, 2012, p. 1233-1237.
43. Klyuev, V.P. and B.Z. Pevzner, *The Influence of Aluminum Oxide on the Thermal Expansion, Glass Transition Temperature, and Viscosity of Lithium and Sodium Aluminoborate Glasses*. Glass Physics and Chemistry, 2002, p. 207-220.
44. Mi-tang, W. and C. Jin-shu, *Viscosity and thermal expansion of rare earth containing soda-lime-silicate glass*. Journal of Alloys and Compounds, 2010, p. 273-276.
45. Morey, G.W., *The properties of glass*, 1938, Reinhold.
46. Okhotin, M.V. and Y.A. Guloyan, *A study of the solidification process in glass in the molding temperature range*. Glass and Ceramics, 1969, p. 338-340.
47. Yan, J., et al., *Modeling high-temperature glass molding process by coupling heat transfer and viscous deformation analysis*. Precision Engineering, 2009, p. 150-159.
48. Lyon, K.C., *Prediction of the Viscosities of "Soda-Lime" Silica Glasses*. JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry, 1974, Vol. 78A.
49. Tykachinsky, I.D., et al., *Study of alkali-free and low-alkali glass compositions and of the technology of their manufacture and working*. Glass and Ceramics, 1956, p. 253-258.
50. Payne, D.A., *Effect of Cullet Level on Amber Glass Quality, Workability and Commercial Viability* 1993: Victoria University of Technology.

51. Garza-García, M., et al., *Study of a Mixed Alkaline Earth Effect on Some Properties of Glasses of the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System*, 2007.
52. Maass, P., *Towards a theory for the mixed alkali effect in glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, p. 35-46.
53. Todorović, M. and L. Radonjić, *Study of the mixed alkali effect in glasses and its relation to glass structure and alkali earth ion content*. Ceramics International, 1989, p. 383-388.
54. Pevzner, B.Z. and V.P. Klyuev, *Manifestation of the mixed-cation effect in dilatometric properties of RO (R<sub>2</sub>O) · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> borate glasses upon replacement of Na<sub>2</sub>O by BaO, Na<sub>2</sub>O by MgO, and BaO by MgO*. Glass Physics and Chemistry, 2004, p. 506-514.
55. LaCourse, W.C., *A defect model for the mixed alkali effect*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1987, p. 905-912.
56. Vladimir, B., *Peculiarities of the defect model for the mixed mobile ion effect in mixed cation glasses*. Cornell University Library, 2010, p. 15.
57. Park, B. and A.N. Cormack, *Molecular dynamics simulations of structural changes in mixed alkali (Li-K) silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, p. 112-121.
58. Kjeldsen, J., et al., *Mixed alkaline earth effect in sodium aluminosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, p. 61-68.
59. Mari, E.A., *El Reciclado del Vidrio: Un Caso Especial del Ciclo Minerales-Materiales*. El Vidrio Reciclado en la Fabricación de Envases, 2000.
60. Carter, C.B. and G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2007: Springer.
61. Rincón, J.M., *Materias Primas para la Industria del Vidrio*, in *Grupo/Lab de Materiales Vítreos y Cerámicos*, 2005: Instituto E. Torroja de Ciencias de la Construcción.
62. Gimenez, A.S., *Problemas de utilización de materias primas, en la VIII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica*, 1967, Sevilla, España. p. 22.

63. Frederick T Wallenberger, P.A.B., *Fiberglass and Glass Technology*, 2010, New York Springer.
64. C.N.d.m.a.r Metropolitana, *Fabricación de vidrio y de productos de vidrio*. 1999, p. 95.
65. Francisco, M.B.J., *Estudio del efecto del tamaño de grano de la arena silica en la formación de inclusiones gaseosas en la producción de un vidrio calizo*, 2000, Universidad Autonoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León p. 100.
66. Farndon, J., *Calcium*, 2000, Benchmark Books.
67. Roza, G., *Calcium*, 2007, Rosen Publishing Group.
68. Britt, J., *The Complete Guide to High-Fire Glazes: Glazing & Firing at Cone*, 2007, Lark Books.
69. Charles, B., *Dictionary of Glass: Materials and Techniques* 2nd Ed., 2001, United States University of Pennsylvania.
70. Edgar, A.B., *Produccion de polvos de oxido de Magnesio a partir de diferentes precursores*, 1998, Universidad Autonoma de Nuevo Leon, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, p. 85.
71. Kroeker, S. and J.F. Stebbins, *Magnesium coordination environments in glasses and minerals: New insight from high-field magnesium-25 MAS NMR*. American Mineralogist, 2000, p. 1459-1464.
72. Pedone, A., et al., *Role of Magnesium in Soda-Lime Glasses: Insight into Structural, Transport, and Mechanical Properties through Computer Simulations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, p. 11034-11041.
73. Hu, Y. and H.T. Tsai, *The effect of BaO on the crystallization behaviour of a cordierite-type glass*. Materials Chemistry and Physics, 1998, p.184-188.
74. Matveev, M.A., É.É. Mazo, and A.F. Volkodatov, *The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on some properties of glasses in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*. Glass and Ceramics, 1964, p. 312-315.
75. Stoch, L., I. Waclawska, and M. Środa, *Thermal study of the influence of chemical bond ionicity on the glass transformation in (Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO)-*

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, p. 57-63.
76. Coon, D.N. and R.M. Neilson, Jr., *Effect of MgO additions on the glass transition temperature of Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses*. Journal of Materials Science Letters, 1988, p. 33-35.
  77. Ediciones, S., *Gran enciclopedia de minerales y fósiles*, 1990.
  78. Tucker, M.E. and V.P. Wright, *Carbonate Sedimentology*, 2009, Wiley.
  79. Rábano, I., I. Manteca, and C. García, *Patrimonio geológico y minero y desarrollo regional*, 2003, Instituto Geológico y Minero de España.
  80. J.L. Mendoza, A.G., y R. Carrasco, *Rocas y Minerales Industriales de Aplicación Ambiental en Agricultura e Industria, en Chile, Simposio Internacional de Geología Ambiental para Planificación del Uso del Territorio Puerto Varas*, 2002.
  81. Oxford-Complutense, D., *Ciencias de la Tierra*, 2000, Madrid, Editorial Complutense.
  82. Kalpakjian, S.y.S., Steven R. , *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, 2002, México.
  83. Groover, M.P., C.M. de la Peña Gómez, and M.A.M. Sarmiento, *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos Y Sistemas*, 1997, Pearson Educación.
  84. Zhernovaya, N.F., et al., *Rapid Evaluation of the Workability of Container Glass*. Glass and Ceramics, 2001, p. 329-331.
  85. Zhernovaya, N.F. and V.I. Onishchuk, *Efficiency of Selecting Container Glass Composition*. Glass and Ceramics, 2005, p. 310-313.
  86. Guloyan, Y.A., *Solidification of glass in molding (a review)*. Glass and Ceramics, 2004, p. 357-361.
  87. Andryukhina, T.D., et al., *Properties of industrial sheet glasses*. Glass and Ceramics, 1980, p. 109-112.
  88. Romanov, B.E., et al., *The working properties of rolled glass*. Glass and Ceramics, 1973, p. 25-27.
  89. Poole, J.P., *Glass Workability*. Glass Industry 1967, p. 6.

90. West, A.R., *Solid State Chemistry and Its Applications*, 1991: Wiley.
91. Smart, L.E. and E.A. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, 2005, Taylor & Francis.
92. Bergeron, C.G. and S.H. Risbud, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, 1984, Wiley.
93. J. Espinosa de los Monteros, S.d.A., M. A. del Rio, E. Criado, *Aplicación de los diagramas de fases ternarios a los productos de cerámica blanca*, in *XII Reunión Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1973, Pamplona, España.
94. Cisternas, L.A., *Diagramas de fases y su aplicación*, 2009, Reverte Editorial Sa.
95. Carter, G.C., et al., *Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics: Proceedings of a Workshop Held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, 1977-1978*: U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards.
96. Hillert, M., *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*, 2007: Cambridge University Press.
97. A. H. De Aza, P.P., A. Caballero y S. De Aza, *Los diagramas de equilibrio de fases como una herramienta para el diseño y comprensión del comportamiento en servicio de los materiales refractarios*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2011, p. 279-290.
98. Pannhorst, W., *Interplay between glass industry and science: notes from an industry scientist*. Solid State Ionics, 1998, p. 271-275.
99. Heimann, R.B., *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*, 2010: Wiley.
100. Torres Martinez Leticia M., I.J., *Nueva tecnología para abatir los costos de fabricación del vidrio a partir de materias primas alternas*, in *CIENCIA Universidad Autonoma de Nuevo León*, 2005, Monterrey Nuevo León. p. 5.

101. M, F.N.J., in *I Curso Internacional sobre Refractarios y Vidrio*" 1979: Morelia Michoacán.
102. Zhang, Z., Xiao, Y, Yang, Y, Boom, R, Voncken, J.H.L., *Vitrified bottom ash slag from municipal solid waste incinerators - Phase relations of CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O oxide system*, in *VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, 2009, Gecamin, Santiago, Chile.
103. Morey, G.W., Bowen, N.L., *The ternary system sodium metasilicate-calcium, metasilicate-silica*. J. Soc. Glass Technol, 1925, p. 226-262.
104. Morey, G.W., *The desvitrification of soda-lime-silica glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1930,: p. 683-713.
105. Shahid, K.A., Glassser, F. P. , *Phase equilibriums in the glass forming region of the system Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>*. Phys. Chem. Glasses, 1971. p. 50-57.
106. Huang, W., M. Hillert, and X. Wang, *Thermodynamic assessment of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995 p. 2293-2310.
107. Osborn, E.F., *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, 1960, American Ceramic Society.
108. W, G., *A New Calcium Magnesiosilicate*. Nature, 1961, p. 339-340.
109. N. L. Bowen, J.F.S.y.E.P., *The System CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>*, Am. J. Sci, 1933., p. 193-284
110. Nurse R.W, M.H.G., *Studies in the melillite solid solutions*. J. Iron Steel Inst., 1953, p. 121-135.
111. E. M. Levin, C.R.R.a.H.F.M., *Phase Diagrams for Ceramist, Compiled at the National Bureau of Standards, System CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>*, Am. Ceram. Soc, 1964, p. 210.
112. Lin, C.-C., et al., *Anionic structure and elasticity of Na<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, p. 413-425.
113. Roy, D., *In vitro reactivity of Na<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub> glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, p. 2321-2325.

114. Silva, A.M.B., et al., *Structure of SiO<sub>2</sub>–MgO–Na<sub>2</sub>O glasses by FTIR, Raman and 29-Si MAS NMR*. Journal of Molecular Structure, 2011, p. 16-21.
115. Vitale-Brovarone, C., et al., *Microstructural and in vitro characterization of SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO glass-ceramic bioactive scaffolds for bone substitutes*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2005, p. 909-917.
116. Darwish, H., S. Ibrahim, and M.M. Gomaa, *Electrical and physical properties of Na<sub>2</sub>O–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> glass doped with NdF<sub>3</sub>*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, p. 1028-1036.
117. Roth, R.S., et al., *Phase diagrams for ceramists: Figures 5000-5590*, 1981, American Ceramic Society.
118. Toya, T., et al., *Preparation and properties of CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite*. Ceramics International, 2004, p. 983-989.
119. Tykachinskii, I.S. and M.B. Romanovskii, *The influence of the granulometric constitution of dolomite on the glass formation of magnesium alumina batch*. Glass and Ceramics, 1959, p. 197-202.
120. Aripova, M.K. and B.R. Ruzibaev, *Synthesis of glass in the system quartz – kaolin – dolomite*. Glass and Ceramics, 2009, p. 378-380.
121. Sedletskii, N.D., *Kerch dolomite in the production of glass jars*. Glass and Ceramics, 1971, p. 295-296.
122. Levitin, L.Y., et al., *Raw materials with prescribed properties — additional resources for increasing glass-furnace efficiency and float-glass quality*. Glass and Ceramics, 2012, p. 3-8.
123. Wilding, M.C., C.J. Benmore, and J.K.R. Weber, *Changes in the local environment surrounding magnesium ions in fragile MgO-SiO<sub>2</sub> liquids*. EPL (Europhysics Letters), 2010, p. 2605.
124. Hsich, H.Y., *Glass workability study and correlation of melting history, microstructure, apparent liquidus temperature, and mechanical strength*. Journal of Materials Science, 1979, p. 2581-2588.



125. Zhernovaya, N.F. and V.I. Onishchuk, *A Method for Estimation of Technological and Physicochemical Properties of Container Glasses*. Glass and Ceramics, 2001, p. 405-407.
126. Guloyan, Y.A., *On the theory of glass solidification*. Glass and Ceramics, 2004, p. 395-398.
127. Guloyan, Y.A., *Characteristics of the changes in the deformation properties of glass-forming melts*. Glass and Ceramics, 2009, p. 269-274.
128. Guloyan, Y.A., *Basic technological principles and glassmaking*. Glass and Ceramics, 2012, p. 153-157.
129. Skoog, D.A., et al., *Principios de analisis instrumental*, 2008: Cengage Learning Latin America.
130. Maria, F.N.J, *I Curso Internacional sobre Refractarios y Vidrio*, 1979: Morelia Michoacán.
131. Jenkins, R., *Quantitative X-Ray Spectrometry, Second Edition*, 1995: Taylor & Francis.
132. ASTM, *Annual Book of ASTM Standards*. ASTM International. Vol. 15.02, Glass; Ceramic Whitewares, 2003, ASTM International
133. Banerjee, S. and A.K. Tyagi, *Functional Materials: Preparation, Processing and Applications*, 2011, Elsevier Science.
134. Brown, E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 2001, Springer.
135. Cheng, S.Z.D., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics*, 2002, Elsevier Science.
136. Alonso, I.S., *Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje*, Netbiblo.
137. Yoshiro, M., *Factors Affecting the Hydration of Silicate Glass*. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University, 1981, p. 13.
138. Charles, R.J., *Static Fatigue of Glass. I*. Journal of Applied Physics, 1958, p. 1549-1553.

139. Goyal, S.K. and I.B. Cutler, *Absorption of water in waste glass as a precursor for foam formation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1975, p. 311-320.
140. *Norma JISR-3520. Water Resistance Test. Japón*, 1983.
141. *Norma GOST 10134-62. Inorganic and Glass-Ceramics Materials. Method for the Determination of Chemical Resistance. Rusia*, 1962.
142. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2004, Taylor & Francis.
143. Watts, S.J., et al., *Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, p. 517-524.
144. Lee, I.-H., et al., *Effects of magnesium content on the physical, chemical and degradation properties in a MgO-CaO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, p. 57-63.
145. Hoppe, U., *A structural model for phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, p. 138-147.
146. Velli, L.L., et al., *Structural investigation of metaphosphate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 2005, p. 178-181.
147. WALTER, et al., *The structure of CaO-Na<sub>2</sub>O-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> invert glass*. Vol. 296, 2001, Oxford, Elsevier.
148. Byun, J.-O., et al., *Properties and structure of RO-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (R = Mg, Ca, Sr, Ba) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, p. 288-295.
149. Hirao, K., et al., *Densification of magnesium and calcium metaphosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991, p. 78-84.
150. Jozef Kraxner, R.K., M. Liška, *High-temperature viscosity and density of alumino-borosilicate glasses as a model system for commercial e-glass*. Joint Glass Centre of the Institute of Inorganic Chemistry, 2008.
151. Isard, J.O., *The mixed alkali effect in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1969, p. 235-261.