

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ÁREA DE POSGRADO**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FRACTOGRAFÍA DEL MECANISMO  
DE FALLA POR DEFECTOS EN VIDRIO PLANO**

**T E S I S**

**que presenta para obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS**

**M.C. JORGE IGNACIO ANGUIANO LIZAOLA**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DRA. LIDIA ESTHER VARGAS OSUNA**

**CO-DIRECTOR DE TESIS:**

**DRA. VIRGINIA GARCÍA ÁNGEL**

**MEXICALI, B. C.**

**NOVIEMBRE 2022**

## **AGRADECIMIENTOS**

A todas las personas que participaron e hicieron posible este proyecto. . .

A Dios por acompañarme todos los días y hacerse presente en cada cosa buena que me pasa.

A mi madre, quien me inculcó valores con amor y me hicieron llegar a este momento.

A mi padre, de quien aprendí las cosas prácticas de la vida y me ayudó a ser un hombre de bien, al cual en especial le dedico esta tesis, aunque ya no está con nosotros físicamente sé que esta tesis es motivo de orgullo para él.

A mi esposa e hija, fuente de los mejores momentos y satisfacción quienes me inspiran a superarme profesionalmente y a ser un mejor ser humano día a día.

A la Dra. Lidia Esther Vargas Osuna por haber confiado en mi persona, por la paciencia y la dirección de este trabajo de tesis.

A mis sinodales,

Dra. Virginia García Ángel, Dra. Miriam Siqueiros Hernández, Dr. Juan de Dios Ocampo Diaz y Dr. Jesús Mora por compartir su tiempo, su conocimiento y sobre todo por el creer en este trabajo de tesis.

Al Dr. Eduardo Cabrera, por apoyarme con sus aportaciones y comentarios en la realización de este proyecto.

Al Instituto de ingeniería de la UABC, laboratorio de microscopia.

Al Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, departamento de vidrios en Madrid España.

Al CONACYT por el apoyo para el seguimiento del proyecto.

## CONTENIDO

|                                                            |           |
|------------------------------------------------------------|-----------|
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                    | 6         |
| RESUMEN .....                                              | 9         |
| OBJETIVO GENERAL .....                                     | 11        |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                | 11        |
| HIPÓTESIS .....                                            | 11        |
| JUSTIFICACIÓN .....                                        | 12        |
| INTRODUCCIÓN .....                                         | 14        |
| <b>CAPÍTULO I. EL VIDRIO .....</b>                         | <b>18</b> |
| 1.1 Vidrios .....                                          | 18        |
| 1.2 Antecedentes de la industria de vidrio en México ..... | 20        |
| 1.3 Estructura vítrea .....                                | 23        |
| 1.4 Teorías estructurales propuestos .....                 | 25        |
| 1.4.1 Teoría de Zachariasen .....                          | 25        |
| 1.4.2 Teoría de Lebedev .....                              | 27        |
| 1.4.3 Teoría de Huggins .....                              | 28        |
| 1.4.4 Teoría de Tilton .....                               | 29        |
| 1.4.5 Teoría de Porai-Koshits .....                        | 30        |
| 1.5 Vidrios de silicato y aplicaciones .....               | 31        |
| <b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....</b>                    | <b>36</b> |
| 2.1 Procesos de manufactura del vidrio plano flotado ..... | 36        |
| 2.1.1. Pesado y mezclado de la materia prima .....         | 36        |
| 2.1.2. Fusión .....                                        | 37        |
| 2.1.3. Proceso de refinación .....                         | 37        |
| 2.1.4. Proceso de homogenización .....                     | 37        |
| 2.1.5. Proceso de acondicionamiento del vidrio .....       | 38        |
| 2.1.6. Proceso de flotado .....                            | 38        |
| 2.1.7. Proceso de recocido .....                           | 39        |
| 2.2 Materias primas .....                                  | 39        |
| 2.2.1 Vitrificantes .....                                  | 40        |
| 2.2.2. Fundentes .....                                     | 41        |

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.2.1. Óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).....                             | 41        |
| 2.2.2.2. Óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ).....                            | 42        |
| 2.2.3. Estabilizantes.....                                                         | 42        |
| 2.2.3.1. Carbonato de calcio ( $\text{CaO}$ ).....                                 | 42        |
| 2.2.3.2. Óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) .....                                  | 43        |
| 2.2.3.3. Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....                       | 43        |
| 2.2.3.4. Óxido de hierro $\text{Fe}_2\text{O}_3$ como elemento de coloración ..... | 43        |
| 2.3 Análisis de defectos en el vidrio.....                                         | 45        |
| <b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN .....</b>                           | <b>50</b> |
| 3.1 Diseño de Experimentos.....                                                    | 50        |
| 3.1.1. Caracterización los factores.....                                           | 51        |
| 3.1.2. Experimentación diseño factorial $3^k$ .....                                | 51        |
| 3.1.3. Hipótesis planteada para el DOE y análisis de variables por ANOVA.....      | 52        |
| 3.2. Preparación materias primas en laboratorio ICV-CSIC .....                     | 56        |
| 3.2.1. Cálculo de Estequiometría de elementos.....                                 | 56        |
| 3.2.3. Mezclado de materias primas para homogenización.....                        | 59        |
| 3.3 Proceso de calcinado .....                                                     | 59        |
| 3.4 Proceso de fusión en horno aire-gas.....                                       | 60        |
| 3.4.1. Condiciones del horno de fusión .....                                       | 61        |
| 3.5 Análisis muestras polaroscopio .....                                           | 61        |
| 3.6. Recocido y enfriamiento de los especímenes.....                               | 62        |
| 3.6.1 Condiciones del tratamiento térmico.....                                     | 62        |
| 3.6.2. Muestra analizada en polaroscopio .....                                     | 62        |
| 3.7. Preparación de espécimen corte en disco .....                                 | 63        |
| 3.7.1. Pulido de muestras.....                                                     | 64        |
| <b>CAPITULO IV. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIMENES .....</b>                           | <b>66</b> |
| 4.1 Análisis por fluorescencia de Rayos X. (XRF) .....                             | 66        |
| 4.1.1 Preparación de muestra .....                                                 | 66        |
| 4.2. Análisis de dilatómetría.....                                                 | 69        |
| 4.3 Espectroscopia UV Visible .....                                                | 70        |
| 4.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....                                        | 71        |

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| <b>CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....                   | 74 |
| 5.2 Resultados de dilatación térmica .....                        | 74 |
| 5.3 Resultados de UV-Visible .....                                | 75 |
| 5.4. Resultados del análisis de composición química por XRF ..... | 76 |
| 5.5 Resultados del análisis de defecto SEM/EDX .....              | 77 |
| 5.6 Conclusiones .....                                            | 80 |
| 5.7 Recomendaciones .....                                         | 81 |
| 5.8 Trabajos futuros.....                                         | 82 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                  | 83 |
| ANEXOS .....                                                      | 87 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. Fenómeno de transición vítrea. ....                                                                           | 15 |
| Figura 1.2. Valor de la producción en porcentajes.....                                                                    | 23 |
| Figura 1.3. Estructura del vidrio son los grupos tetraédricos de $\text{SiO}_4$ .....                                     | 23 |
| Figura 1.4 Representación plana esquemática de la estructura del $\text{SiO}_2$ .....                                     | 26 |
| Figura 1.5 Modelo de retículo vitreo de $\text{SiO}_2$ . ....                                                             | 27 |
| Figura 1.6. Representación de un vitrón constituido por veinte tetraedros $[\text{SiO}]$ . ....                           | 29 |
| Figura 1.7. Modelo esquemático retículo polimerocristalino de un vidrio $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{OSiO}_2$ ..... | 31 |
| Figura 1.8. Sistemas de formación de vidrio, clasificados por composición química. ....                                   | 31 |
| Figura 1.9. Representación esquemática sílice vítrea de un vidrio $\text{SiO}_4$ unidos. ....                             | 32 |
| Figura 1.10. Representación esquemática de una estructura de vidrio de silicato .....                                     | 33 |
| Figura 2.1 Representación esquemática del proceso del vidrio flotado. ....                                                | 36 |
| Figura 2.2 Esquema cámara de flotado Proceso.....                                                                         | 39 |
| Figura 2.3 Espectro UV-Vis transmitancia vidrio muestra de vidrio.....                                                    | 44 |
| Figura 2.4 Micrografia de defectos de burbuja gas atrapado .....                                                          | 45 |
| Figura 2.5. Micrografia visualización de estrías .....                                                                    | 46 |
| Figura 2.6. Defecto infundido con partículas de aluminio .....                                                            | 46 |
| Figura 2.7 Diagrama de flujo para análisis de defectos. ....                                                              | 47 |
| Figura 3.1 Gráfica de Pareto de efectos significativos.....                                                               | 53 |
| Figura 3.2 Gráfica de residuos para el ANOVA .....                                                                        | 54 |
| Figura 3.3. Gráfica de efectos .....                                                                                      | 54 |
| Figura 3.4 Gráfica de efectos principales para el caso de estudio realizado con Minitab.....                              | 54 |
| Figura 3.5 Gráfica de efectos principales para el caso de estudio realizado con Minitab.....                              | 55 |
| Figura 3.6 Modelo de regresión ajustado relacionado al mejor ANOVA.....                                                   | 55 |
| Figura 3.7 Reactivos utilizados para la formulación.....                                                                  | 58 |
| Figura 3.8 Pesaje de materias primas utilizados para la formulación. ....                                                 | 58 |
| Figura 3.9 Resultado de la mezcla homogénea .....                                                                         | 59 |
| Figura 3.10 Horno eléctrico para calculación .....                                                                        | 59 |
| Figura 3.11 Fusión del vidrio bajo condiciones controladas.....                                                           | 60 |
| Figura 3.12 Vaciado de vidrio en porta molde.....                                                                         | 60 |

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.13 Imágenes con polaroscopio visualización de esfuerzos residuales.....               | 61 |
| Figura 3.14. Imágenes con polaroscopio bandas más homogéneas .....                             | 63 |
| Figura 3.15. Tipo de equipo de corte para muestras. ....                                       | 63 |
| Figura 3.16. Láminas muestra de vidrio.....                                                    | 63 |
| Figura 3.17. Equipo para pulir superficies del vidrio.....                                     | 64 |
| Figura 4.1. Preparación de 1 gramo muestra para análisis de XRF .....                          | 67 |
| Figura 4.2. Preparación de muestra para laboratorio dilatometría .....                         | 69 |
| Figura 4.3. Equipo Perkin Elmer Lambda.....                                                    | 70 |
| Figura 4.4 Espectro absorcion Uv-VIS muestra.....                                              | 71 |
| Figura 4.5. Micrografías topografías de las muestras 1 y 2 en diferentes aumentos.....         | 72 |
| Figura 5.1. Curva de dilatación térmica de un vidrio recocido .....                            | 74 |
| Figura 5.2 Curva de transmitancia del espectro UV-Vis muestra un vidrio. ....                  | 76 |
| Figura 5.3 Resultado de la composición química del método de la perla fundida.....             | 76 |
| Figura 5.4 Resultado de la composición química muestra solida .....                            | 77 |
| Figura 5.5 Correlación de las composiciones químicas. ....                                     | 77 |
| Figura 5.6 Muestra 1. Análisis puntual zonas 001, 002, 003 y 004. de la muestra de vidrio..... | 78 |
| Figura 5.7 Muestra 1. Análisis puntual zonas 001, 002, 003 y 004. de la muestra de vidrio..... | 78 |
| Figura 5.8 Muestra 2. Análisis puntual zonas 001, 002, 003 y 004. de la muestra de vidrio..... | 79 |
| Figura 5.9. Muestra 2. Análisis puntual en cuatro zonas de la muestra de vidrio.....           | 79 |

## INDICE DE TABLAS

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1.1. Valores de los radios iónicos y formadores en función de la estructura .....              | 25 |
| Tabla 1.2. Tipos de vidrios, propiedades y aplicaciones.....                                         | 32 |
| Tabla 2.0 Composiciones de tipos de vidrio plano (peso%) .....                                       | 40 |
| Tabla 3.1. Resultados de la caracterización elemental XRF vidrio plano en porcentaje. ....           | 51 |
| Tabla 3.2 Presentación de la tabla de datos con los factores, niveles de cada factor y réplicas. ... | 52 |
| Tabla 3.3 Hipótesis DOE.....                                                                         | 52 |
| Tabla 3.4 Análisis estadístico del diseño experimental (ANOVA).....                                  | 53 |
| Tabla 3.5 Formulación vidrio silicato estándar .....                                                 | 56 |
| Tabla 3.6 Resultados de la formulación estequiometria.....                                           | 57 |
| Tabla 3.7 Condiciones de trabajo en el horno para fusión del vidrio.....                             | 61 |
| Tabla 4.1 Resultados XRF de dos muestras .....                                                       | 67 |
| Tabla 5.1 Valores de coeficiente de dilatación térmica muestra 1. ....                               | 75 |
| Tabla 5.2 Propiedades térmicas calculadas para muestra 2.....                                        | 75 |

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se realizó una caracterización estructural de un vidrio de silicato con contenido de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) para aplicación industrial con el objetivo de conocer sus propiedades físicas, químicas y su topografía para el análisis de defectos. Para su estudio se obtuvieron los cupones por fusión en un horno de gas, definiendo primero las condiciones de mezcla de aire, gas y temperatura para poder emular el proceso de fusión. Así mismo, en el tratamiento térmico se establecieron los parámetros de recocido para controlar los esfuerzos residuales y poder obtener una réplica para utilizarse en la caracterización.

Para el análisis de los cupones se aplicaron las siguientes técnicas: 1) Polaroscopia, permitió analizar los esfuerzos residuales y correlacionarlo con la tendencia a la fractura. 2) Dilatometría, para realizar el estudio estructural, donde se evidenció la temperatura de transición vítrea, el punto de ablandamiento del material y el coeficiente de expansión térmica. 3) Fluorescencia de rayos X, para llevar cabo el análisis de composición química. 4) UV-visible, para medir las propiedades ópticas de transmitancia, la absorción y la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 5) Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos-X por energía dispersa (EDX) para el análisis de topografía sobre superficies sometidas a una carga por indentación.

Se puede concluir que al llevar a cabo una fundición a baja escala para aplicar diferentes técnicas de caracterización avanzadas resulta en la optimización de recursos como tiempo y dinero, también se obtienen datos precisos de las propiedades físicas y químicas del vidrio de silicato los cuales son utilizados para el análisis de causas de defectos, dando un diagnóstico más acertado para resolver problemas en el proceso de fabricación evitando pérdidas considerables.

## **ABSTRACT**

In this thesis work, structural characterization of a silicate glass containing iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) for industrial application was carried out to know its physical and chemical properties and its topography for the analysis of defects. For the study of it, the coupons were obtained by fusion in a gas oven, first defining the mixing conditions of air, gas, and temperature to emulate the fusion process. For its study, coupons were obtained by fusion in a gas oven, first defining the mixing conditions of air, gas, and temperature to emulate the fusion process. Likewise, in the heat treatment, the annealing parameters were established to control the residual stresses and to be able to obtain a replica to be used in the characterization.

For the coupon's analysis, the following techniques were applied: 1) Polaroscope allowed analyzing the residual stresses and correlating them with the tendency to fracture. 2) Dilatometry, to carry out the structural study, where the glass transition temperature, the softening point of the material and the coefficient of thermal expansion were evidenced. 3) X-ray fluorescence to carry out chemical composition analysis. 4) UV-visible to measure the optical properties of transmittance, absorption, and concentration of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . 5) Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) for topography analysis on surfaces subjected to indentation loading.

It can be concluded that carrying out a low-scale melting to apply different advanced characterization techniques results in the optimization of resources such as time and money, as well as obtaining precise data on the physical and chemical properties of silicate glass, which are used for the analysis of causes of defects, giving a more accurate diagnosis to solve problems in the manufacturing process avoiding considerable losses.

## **OBJETIVO GENERAL**

Establecer las técnicas de caracterización que se deben llevar a cabo para encontrar de manera eficaz las causas de los defectos que se presentan en la producción de vidrio plano y disminuir el porcentaje de defectos.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Diseñar un experimento considerando las condiciones de formulación y fusión de vidrio silicato utilizadas en el proceso industrial de vidrio plano para distinguir las variables críticas.
2. Elaborar vidrio silicato con óxido de hierro replicando, bajo condiciones controladas de formulación y fusión, el proceso industrial.
3. Llevar a cabo la caracterización microestructural del vidrio silicato obtenido en condiciones controladas para la determinación de defectos y composición química a través de técnicas especializadas como polaroscopia, dilatometría, UV visible, fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica y espectroscopía de rayos X.

## **HIPÓTESIS**

La adecuación en las proporciones de materia prima utilizadas en la formulación, así como el control de las variables críticas como tiempo y temperatura, proporcionará una buena homogeneidad química durante la fusión del vidrio para obtener una muestra que sea la réplica de un vidrio de silicato industrial para poder llevar a cabo de manera confiable y objetiva su caracterización mediante diferentes técnicas, y utilizar dicha información para el análisis que permita identificar el defecto y sus posibles causas en los procesos de fabricación de vidrio.

## JUSTIFICACIÓN

La industria mundial del vidrio genera beneficios anuales por \$ 75 mil millones de dólares. Los principales países exportadores de vidrio y cerámica (dos materiales principales en el sector) son los EE. UU., Francia, Japón, China, India y Alemania. Los productos más comunes en la industria del vidrio son la fibra de vidrio, vidrio plano, envases de vidrio y productos de especialidad tales como lentes, fibras ópticas, espejos, objetos de vidrio, tubos para televisores y envases para vacunas (viales). [1]

Actualmente los sectores con mayor demanda de vidrio en el mundo son: la industria del envase, la automotriz y la construcción.

Específicamente en México, los insumos de vidrio que predominan son para la construcción, los envases y la industria automotriz, tan solo en el 2019, Según el INEGI citado por Data México, el ingreso total en esta industria alcanzó los \$87,955MDP, siendo las entidades con mayores ingresos Estado de México (\$19,656MDP) y Nuevo León (\$18,215MDP). [2]

Hoy en día es muy importante considerar los cambios que están ocurriendo en el mundo, ya que también la industria del vidrio está siendo afectada por factores como la futura escasez de arena sílice, la cual es un insumo principal para su fabricación; la concientización del cuidado ambiental, el avance tecnológico (uso de nanotecnología en la producción de paneles ligeros de vidrio y paneles solares) y fenómenos extraordinarios como la pandemia por COVID-19. Todos estos factores influyen en la demanda y la forma de fabricarlo.

La industria del vidrio es una industria muy diversa en cuanto a sus aplicaciones, procesos y técnicas de fabricación. La producción de vidrio se clasifica de manera general en cuatro grandes familias: vidrio plano, vidrio hueco, fibra de vidrio y vidrio especial. En este sentido es muy importante el control de calidad de las materias primas y el proceso de producción para optimizar recursos, evitar pérdidas, ser competitivos en precio y maximizar las ganancias.

Uno de los problemas más significativos en la producción de vidrio plano y vidrio hueco son los defectos que se presentan durante su procesamiento ya que afectan su calidad y resistencia generando pérdidas considerables. Algunas veces, estos defectos pueden ser controlados e

identificados lo cual permite modificar las variables del proceso para disminuirlos. Sin embargo, debido a que el proceso del vidrio es parte tecnológico y parte artesanal, en algunas ocasiones no es posible regular todos los defectos. De esta manera, para lograr un mayor control se requiere de un laboratorio con equipos especializados de caracterización y experimentación para investigar más a detalle los problemas de defectos microestructurales en el vidrio.

El presente trabajo tiene la finalidad de documentar el proceso que se debe llevar a cabo para realizar técnicas de caracterización especializadas para el vidrio de silicato y al mismo tiempo replicar su proceso de fusión con el objetivo de brindar información que permita orientar en la forma de abordar el problema e investigar las causas por defectos a través de técnicas de caracterización evitando pérdidas ya sea por paro de línea de producción y repetición del defecto en su proceso.

## INTRODUCCIÓN

La fabricación de vidrio representa una de las actividades económicas con alto grado de importancia, provee una amplia variedad de productos que satisfacen necesidades en la industria y en nuestra vida cotidiana. Si bien las técnicas para la fabricación de vidrio son conocidas desde la antigüedad y se basan en principios bien establecidos, constantemente aparecen innovaciones dedicadas a aumentar su valor agregado y proveerle de nuevas aplicaciones. Debido a su proceso de obtención, basado en el enfriamiento rápido a partir de un fundido, los vidrios son materiales homogéneos e isotrópicos, además de ser transparentes en su gran mayoría. [1]

En las propiedades de densidad y en el índice de refracción en el vidrio, la adición de nuevos componentes en proporción variable permite el ajuste de esta con gran fidelidad, conformando el grupo de propiedades aditivas de los vidrios, que pueden expresarse como una función lineal de las fracciones molares de los óxidos presentes en la composición. Sin embargo, aunque los materiales vítreos presentan un orden estructural de corto alcance, las diferentes ordenaciones atómicas de la red, así como la naturaleza de los diferentes elementos químicos y las interrelaciones entre ellos, dan lugar a variaciones no lineales de determinadas propiedades de los vidrios. [2]

El vidrio es un material frágil y complejo (desde el punto de vista estructural). Se necesita un conocimiento muy profundo del mismo y de todas las condiciones externas a que está sometido para evitar fallas indeseables. [3]

El vidrio no es meramente un líquido súper enfriado, que muestra la relación volumen temperatura del vidrio. Cuando un líquido que normalmente no es un vidrio es enfriado, éste se cristaliza un poco abajo de su punto de fusión. Si hay insuficiencia de núcleos cristalinos o si la viscosidad es muy alta para alcanzar la suficiente cristalización, un enfriamiento del líquido puede ocurrir. Sin embargo, la viscosidad del líquido rápidamente se incrementa con la disminución de la temperatura, y un reordenamiento atómico lento se lleva a cabo con una pendiente mayor que la típica de los líquidos súper enfriados. En la gráfica 1.1, en las curvas B y C, se observa el resultado en la desviación de la curva del equilibrio metaestable. El cambio en la pendiente con la temperatura de las gráficas A y B, es característico de los vidrios.

El reordenamiento estructural es muy lento y un cambio adicional en el volumen se da de forma lineal cuando continúa enfriándose. El cambio en la pendiente determina cuando la desviación

empieza a ocurrir. La gráfica B presenta un enfriamiento lento, la cual tiene una menor desviación con respecto a la curva del líquido. Esta gráfica muestra el punto de intersección de las dos pendientes definida como punto de transformación  $T_g$ , dada para una velocidad de enfriamiento. En la práctica el enfriamiento en el proceso de fabricación del vidrio tiene algunas deficiencias por lo que el punto de transformación tiene variación en un intervalo  $T_g - T_g'$  este intervalo en la velocidad de enfriamiento afecta la estructura y algunas propiedades como densidad, índice de refractividad y resistividad. [3,4]

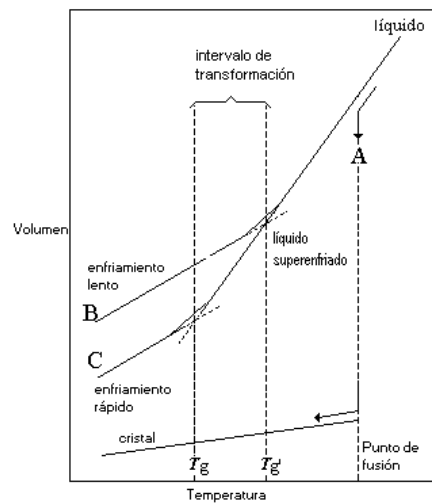


Figura 1.1. Fenómeno de transición vítrea.

La línea de guiones representa la relajación del vidrio y la línea de puntos las pendientes antes y después de la transición.

El vidrio aporta propiedades muy interesantes para distintas aplicaciones en las que los materiales tradicionales no son capaces de satisfacer las exigencias del diseño. Desde el punto de vista estructural ofrecen enormes ventajas, aunque también presentan algunos inconvenientes como es su fragilidad. También tienen excelentes relaciones de rigidez, peso y resistencia.

Una de las materias primas principales y básicas en los vidrios de silicato es la sílice, que con su adición como arena de cuarzo  $\text{SiO}_2$  se adhiere en las diferentes formulaciones como un formador de la red vítrea para obtener un vidrio industrial. De acuerdo a la importancia del uso de arena en la producción de vidrios en el mercado a nivel mundial, esta comprende un 18% en la fabricación

industrial de vidrio plano flotado y un 39% en el vidrio hueco para envases; cabe señalar que para la obtención de vidrios transparentes, cuyo uso es para uso en ventanas, envases, etc. es necesario que las arenas (materias primas), sean lo más puras posible ya que si llegan a tener minerales pesados pueden contaminar sus producciones y bajar la calidad del vidrio fabricado. [4,5]

# Capítulo I. El vidrio

## Introducción

La industria del vidrio está evolucionando y sufriendo cambios dramáticos. El vidrio en las últimas dos décadas se ha transformado, siguiendo los acelerados cambios que marcan las industrias en tanto a sus formas, colores, funcionalidad, procesos de transformación, precio, servicio y tecnología. Este capítulo describe de manera general el contexto del vidrio, antecedentes y una revisión de múltiples investigaciones iniciadas por más de 70 años sobre la estructura del vidrio donde han abordado su estudio desde distintos puntos de vista.

## **CAPÍTULO I. EL VIDRIO**

### **1.1 Vidrios**

A lo largo del tiempo, el concepto "vidrio" ha tenido varios significados. Puede significar una determinada condición de una sustancia, un material (ejemplo, vidrio plano de ventana) o un objeto (envase hueco). Por lo tanto, es bastante común que se encuentren definiciones en libros y publicaciones científicas que, en cierta medida, difieren mucho entre sí. En el diccionario publicado por la Comisión Internacional del Vidrio se proporciona ayuda adicional sobre este concepto.

Los vidrios se diseñan principalmente para cumplir con requisitos específicos relacionados con sus propiedades físicas y/o químicas. Estas propiedades influyen principalmente en la composición química. [6]

Algunas propiedades de los vidrios que influyen en la composición química son la resistencia química, la densidad, el coeficiente de expansión térmica lineal, la viscosidad, la transmisión y el índice de refracción. Dependiendo del uso final del material, algunas de estas propiedades son de especial importancia.

Cuando se trata de la composición química de un vidrio, se deben abordar los problemas potenciales que genera la contaminación. En algunos casos, la composición química también está restringida por regulaciones que, por ejemplo, limitan el contenido y/o liberación de metales pesados tóxicos que pueden constituir un peligro para la salud en artículos destinados a entrar en contacto con alimentos o sustancias (por ejemplo, vajillas, botellas, envases farmacéuticos). [7]

Por estas razones, se debe de tener control en la composición química para asegurar el mantenimiento de los valores nominales que son de gran importancia para un fabricante de vidrio industrial.

En una planta de producción de vidrio de gran escala hay departamentos de calidad siguiendo la norma ISO 9001, los pasos necesarios para garantizar una composición química determinada y mantener la contaminación por debajo de los límites definidos deben formar parte de este sistema.

El primer paso es el control de las materias primas para su correcta composición y pureza. Hoy en día, esta tarea a menudo se delega en el proveedor, pero incluso en este caso, es aconsejable extraer muestras para su análisis en el laboratorio interno y controlar la confiabilidad del proveedor. [7,8]

En cuanto al contenido de contaminantes, se deben especificar los límites necesarios al elegir el material. Se debe monitorear la relación costo-beneficio, porque una mayor pureza normalmente significa mayores costos de producción, pero mejora las condiciones del vidrio y ayuda a disminuir sus defectos.

El segundo paso es el control de la composición química del vidrio producido, ya sea tomando muestras y analizándolas en el laboratorio analítico o, como tendencia futura, mediante análisis en la línea de producción. Muchas veces el cálculo de la composición química que está indicado en la receta de un vidrio no es suficiente y se necesitaran ajustes por dos razones:

En primer lugar, sin un control directo del producto, incluso teniendo el mejor sistema de gestión de la calidad, no se pueden excluir las fallas causadas por errores humanos, las cuales no se detectan de inmediato si no hasta un determinado tiempo. Algunas posibles razones para una composición de vidrio "fuera de lo normal" son:

- Falla no observada en equipos importantes como el equilibrio de la materia primas durante la preparación del lote.
- Alimentación de cullet (vidrio reciclado) inadecuado.
- Cullet de desecho.

En segundo lugar, durante el proceso de fusión, algunos compuestos (por ejemplo, óxidos alcalinos, óxido de boro) se evaporan parcialmente en diversos grados. Por lo tanto, la composición química final a menudo difiere de la calculada a partir de la composición del lote.

Por estas dos razones, la composición del vidrio producido debe determinarse directamente con métodos analíticos apropiados a intervalos regulares, por ejemplo, una vez al día o cada dos o tres días. En algunos otros casos como al realizar una transición a otra tonalidad, se debe aumentar la frecuencia de muestreo y análisis químico, para ello se recomienda utilizar un equipo de difracción de rayos X. [8]

## 1.2 Antecedentes de la industria de vidrio en México

El hombre ha aprovechado elementos naturales desde la prehistoria, así lo atestiguan las herramientas y armas de obsidiana utilizadas en sus labores de recolección y de cacería por los habitantes de las cavernas. Ópalos, ónices, ágatas, piedras semipreciosas y producto de cuarzos impuros han servido como materia prima para elaborar ornamentos desde la época de esplendor de las culturas egipcia y mesopotámica. Del mismo modo, los primeros pobladores de Mesoamérica usaron esos materiales y aún el cristal de roca en artículos suntuarios y decorativos. [2]

Uno de los materiales más abundantes en la corteza terrestre es la arena sílica, materia prima indispensable para la fabricación del vidrio.

El vidrio se presenta en la naturaleza en forma de cristal de roca y cuarzo, formados por la combinación de alta presión y temperatura en el interior del globo terráqueo; de obsidiana, producto de las erupciones volcánicas y de fulgurita, resultante de la fusión de arena del desierto causada por descargas eléctricas.

En México nuestros antepasados indígenas no fabricaban vidrio a pesar de que en la región si se contaban con los materiales necesarios para su elaboración como el sílice, óxidos alcalinos y cal, no conocían el vidrio como tal y sólo se admiraban ante los minerales cristalinos por naturaleza, que se parecían al vidrio en aspecto y transparencia, pero que eran muy distintos en su dureza y en la forma de trabajarlos.

El único vidrio utilizado por nuestros antepasados antes de la conquista fue el vidrio volcánico oscuro, llamado por los Tarascos tzinapu, por los Mexicas Itztli.

La obsidiana se ha utilizado en nuestro país desde hace miles de años en la elaboración de herramientas como puntas de flecha, lanzas y cuchillos; después empezó a tallarse y a utilizarse como adorno. Aun cuando en el México prehispánico no se sabía cómo fabricar el vidrio, a partir de arcillas empleando hornos especiales, los Aztecas lo usaban y lo trabajaban para crear utensilios de guerra y ornamentales; nunca se imaginaron que la obsidiana fuera un vidrio [3].

Antes de la llegada de los españoles, los Aztecas no conocían el vidrio. El único vidrio que trabajaron fue la obsidiana, que en México se encuentra en varias tonalidades: rojiza, azulada, verde oscuro y negra. La obsidiana es un vidrio mineral formado por el enfriamiento brusco de la lava volcánica, rica en óxido de silicio, es por eso por lo que también se le conoce a la obsidiana como “piedra volcánica”. Se clasifica como “vidrio” debido a que su estructura atómica es desordenada y químicamente inestable, razón por la que su superficie tiene una cubierta opaca llamada córtex.

Los habitantes del México prehispánico convirtieron a la obsidiana en un excelente material para elaborar instrumentos y armas como navajas, cuchillos y puntas de proyectil. Para hacerlos presionaban piezas grandes de obsidiana de las cuales se desprendían esquirlas con forma de cuchillo, que tenían un buen filo y que, aunque duraban poco, podían utilizarse para labrar piedras, trabajar pieles, cortar el cabello y afeitar, en intervenciones quirúrgicas y para los sacrificios humanos. Al pulirla, obtenían superficies reflejantes en las que elaboraron espejos, esculturas, cetros y cuentas con los que se decoraban las imágenes de los dioses y se engalanaban los altos dignatarios civiles y militares de aquella época.

La manufactura del vidrio fue establecida en la Nueva España por los españoles muy tempranamente. En el siglo XVI surgió en Puebla de los Ángeles la primera fábrica de vidrio soplado específicamente en el año 1542, fundada por Rodrigo Espinosa quien llegó a ser célebre porque su producción se exportaba hasta Guatemala y el Perú. “La calidad de sus redomas, botellas, vasos y vinateras no conoció competencia hasta 1728, cuando el maestro Antonio Prado fincó una nueva fábrica en la misma ciudad angelina. Las destilerías exigían una producción mayor y los vidrieros apenas disponían de tiempo para cumplir con los pedidos.”

Con los años, la fabricación de vidrio en México se convirtió en una sólida fuente de ingresos. Y después se abrieron otras fábricas de vidrio en otros estados como es en la ciudad de Guadalajara, ciudad de México y Monterrey. [3]

En 1889 Camilo Ávalos Razo, después de un primer intento en Puebla, instala una pequeña fábrica en México. En la calle de Carretones erige el que será, con los años, el más prestigioso surtidor de vidrio soplado en México. Don Camilo fue el primer vidriero de origen netamente mexicano ya

que en general las empresas vidrieras estaban dirigidas por españoles y alemanes. Sus descendientes continuaron con la tradición y la expandieron por rumbos diversos. Uno de sus hijos Odilón Ávalos, llevó en 1903 a Guadalajara su producción, estableciendo la manufactura de vidrio soplado en Jalisco, la que pronto se especializó en fabricar envases para tequila, donde las destilerías de tequila demandaban envases para su producto.

En Monterrey, la industria del vidrio se consolidó en 1909, al iniciar sus operaciones comerciales como la Vidriera Monterrey, que posteriormente conformaría parte del grupo Vitro, con una industria capaz de satisfacer todas las necesidades de envasado para la naciente industria cervecera en esa época [3].

En el año 2000, la producción de vidrio nacional se ha caracterizado por la diversidad de sus productos y por ser un medio muy eficaz para desplegar la creatividad artística en la fabricación de objetos para la decoración; sin embargo. La principal línea de producción es la de envases y ampollitas de vidrio. [4]

Hoy en día, en México, el vidrio es un insumo fundamental para la construcción, la industria automotriz y del envase y embalaje. De acuerdo con el INEGI, en 2017, el valor de producción de la Fabricación de Vidrio y Productos de Vidrio alcanzó poco más de 60 mil millones de pesos. En este sentido, más del 50% del valor de producción en 2017 lo concentró la categoría de envases y de vidrio, cuyo valor ascendió a 32,836 millones de pesos. (Ver figura 1.2).

Monterrey continúa siendo una ciudad clave en el sector vidriero. Según el estudio La industria del vidrio en el noreste de México, esta ciudad mantiene el liderazgo de la producción en toda la región del Noreste debido a su amplia participación en la cadena productiva de las industrias cervecera, automotriz y de la construcción. La aportación de la industria del vidrio a la cadena productiva de los sectores estratégicos nacionales, así como la ascendente tendencia global hacia la sustentabilidad (donde el vidrio es uno de los materiales que más se perciben como amigables al medio ambiente), plantean perspectivas positivas para la industria nacional que impactarán en la demanda de insumos químicos. A nivel global, se espera que para 2023, la demanda de vidrio alcance 139,900 millones de USD; es decir el doble que el valor registrado en 2008.

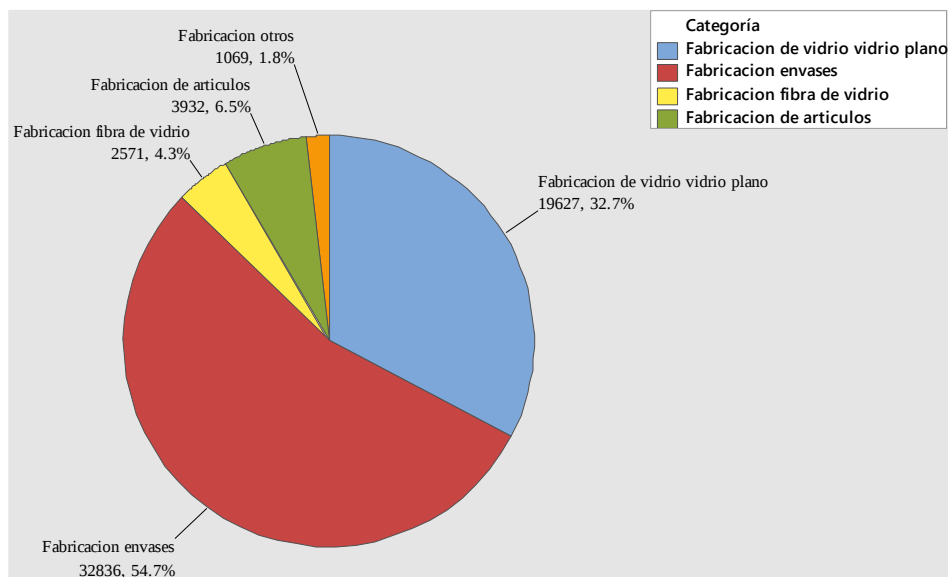


Figura 1.2. Valor de la producción en porcentajes y millones por clase de fabricación de vidrio. Fuente INEGI.

### 1.3 Estructura vítrea

La estructura del vidrio de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) es un tetraedro que se compone de un átomo de silicio en el centro y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas del tetraedro. Los átomos de oxígeno entre las paredes de dos tetraedros son llamados de enlace. En la figura 1.3 se muestra la representación esquemática de la estructura. En los vidrios puros de silicio, virtualmente todos los oxígenos son de enlace. Los oxígenos que de una u otra manera no son de enlace se designan como oxígenos de no enlace, y la relación que tienen estos oxígenos con los tetraedros es controversial y todavía no está completamente resuelta. [8]

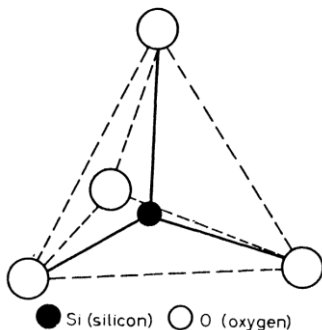


Figura 1.3. Estructura del vidrio son los grupos tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  en los que el átomo de silicio central está rodeado por cuatro átomos de oxígeno.

Los sólidos cristalinos están constituidos por iones, átomos o moléculas que se distribuyen en las tres direcciones del espacio, siguiendo un patrón geométrico, con una periodicidad determinada, formando una red cristalina definida. Cuando un sólido con estructura cristalina se somete a un haz de rayos X, se comporta como una red de difracción, ya que las distancias interatómicas son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación X. Así se obtiene un diagrama constituido por una serie de líneas de interferencias constructivas.

En el caso de los vidrios, los iones se encuentran irregularmente distribuidos en el espacio, formando una estructura más o menos distorsionada, debido a que, bajo las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación, no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal. Los espectros de difracción de rayos X correspondientes, sólo presentan bandas difusas como consecuencia de la inexistencia de una ordenación reticular. Al estudiar con más detalle la estructura de los vidrios, se observa que están formados por las mismas unidades estructurales primarias que constituyen los sólidos cristalinos de igual composición, aunque en este caso, tales unidades se repiten de forma regular en el espacio. Esta es la razón por la que para los vidrios también tienen validez las reglas generales de la química estructural basadas en la polarización y en la coordinación iónica. [8]

Un vidrio está constituido por una serie de iones positivos y negativos que se disponen de forma alternada formando un empaquetamiento compacto. Las diferentes posibilidades de empaquetamiento dependen de condiciones geométricas y eléctricas. En el retículo vítreo, cada ion positivo se rodea de un determinado número de aniones formando un conjunto denominado poliedro de coordinación. En la Tabla 1.1 se observan los valores de los radios iónicos para un entorno de coordinación octaédrico. También se clasifican como modificadores, intermedios y formadores de la red.

Tabla 1.1. Valores de los radios iónicos y formadores en función de la estructura

| Element | Valence<br>Z | Ionic<br>Radius<br>(for CN<br>= 6<br>r in Å <sup>a</sup> | Most<br>Frequent<br>Coordination<br>Number<br>CN | Ionic<br>Distance<br>for Oxides<br>a in Å | Field<br>Strength at<br>Distance<br>of O <sup>2-</sup><br>Ions Z/a <sup>2</sup> | Function<br>in Glass<br>Structure                    |
|---------|--------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| K       | 1            | 1.33                                                     | 8                                                | 2.77                                      | 0.13                                                                            | Network-modifier<br>Z/a <sup>2</sup> ≈ 0.1 . . . 0.4 |
| Na      | 1            | 0.98                                                     | 6                                                | 2.30                                      | 0.19                                                                            |                                                      |
| Li      | 1            | 0.78                                                     | 6                                                | 2.10                                      | 0.23                                                                            |                                                      |
| Ba      | 2            | 1.43                                                     | 8                                                | 2.86                                      | 0.24                                                                            |                                                      |
| Pb      | 2            | 1.32                                                     | 8                                                | 2.74                                      | 0.27                                                                            |                                                      |
| Sr      | 2            | 1.27                                                     | 8                                                | 2.69                                      | 0.28                                                                            |                                                      |
| Ca      | 2            | 1.06                                                     | 8                                                | 2.48                                      | 0.33                                                                            |                                                      |
| Mn      | 2            | 0.91                                                     | 6                                                | 2.23                                      | 0.40                                                                            |                                                      |
| Fe      | 2            | 0.83                                                     | 6                                                | 2.15                                      | 0.43                                                                            | Intermediate<br>Z/a <sup>2</sup> ≈ 0.5 . . . 1.0     |
| Mn      | 2            | 0.83                                                     | 4                                                | 2.03                                      | 0.49                                                                            |                                                      |
| Mg      | 2            | 0.78                                                     | 6                                                | 2.10                                      | 0.45                                                                            |                                                      |
|         |              |                                                          | 4                                                | 1.96                                      | 0.53                                                                            |                                                      |
| Zr      | 4            | 0.87                                                     | 8                                                | 2.28                                      | 0.77                                                                            |                                                      |
| Be      | 2            | 0.34                                                     | 4                                                | 1.53                                      | 0.86                                                                            |                                                      |
| Fe      | 3            | 0.67                                                     | 6                                                | 1.99                                      | 0.76                                                                            |                                                      |
|         |              |                                                          | 4                                                | 1.88                                      | 0.85                                                                            |                                                      |
| Al      | 3            | 0.57                                                     | 6                                                | 1.89                                      | 0.84                                                                            | Network-former<br>Z/a <sup>2</sup> ≈ 1.5 . . . 2.0   |
|         |              |                                                          | 4                                                | 1.77                                      | 0.96                                                                            |                                                      |
| Ti      | 4            | 0.64                                                     | 6                                                | 1.96                                      | 1.04                                                                            |                                                      |
| B       | 3            | 0.20                                                     | 4                                                | 1.50                                      | 1.34                                                                            |                                                      |
| Ge      | 4            | 0.44                                                     | 4                                                | 1.66                                      | 1.45                                                                            |                                                      |
| Si      | 4            | 0.39                                                     | 4                                                | 1.60                                      | 1.57                                                                            |                                                      |
| P       | 5            | 0.34                                                     | 4                                                | 1.55                                      | 2.1                                                                             |                                                      |
| B       | 3            | 0.20                                                     | 3                                                |                                           | 1.63                                                                            |                                                      |

<sup>a</sup>1 Å = 10<sup>-8</sup> cm

## 1.4 Teorías estructurales propuestos

Las teorías que han abordado la estructura de los vidrios desde el primer trabajo de W. H. Zachariasen de 1932, describen las posibilidades de análisis que aporta la espectroscopia de RMN en el estudio de vidrios de silicato, borato y fosfato, como principales óxidos formadores de red, así como de aquéllos con más de un formador de red. A continuación, se expone una revisión de las principales teorías estructurales propuestas. [7]

### 1.4.1 Teoría de Zachariasen

En 1932 Zachariasen formuló la teoría de la red al azar en el vidrio. Esta propone que los átomos presentes en el vidrio forman una estructura tridimensional en orden periódico y con energía comparable a la de un material cristalino correspondiente.

Describe que al comparar los vidrios con sólidos cristalinos de la misma composición se observa que la rigidez mecánica es similar y que la diferencia de contenido energético es muy pequeña; por

lo tanto, se supone que ambos tipos de materiales deben estar constituidos por las mismas unidades estructurales y que las fuerzas de enlace que unen los elementos químicos deben ser de intensidad parecida. Sin embargo, la aparición de bandas difusas en los difractogramas de rayos X de los vidrios, excluye la existencia de una rigurosa ordenación geométrica y conduce a la idea de un extenso retículo distorsionado en el que los átomos se disponen sin la periodicidad y la simetría característica de los cristales, aunque manteniendo una cierta distribución estadísticamente uniforme, impuesta por las condiciones de estabilidad de los enlaces interatómicos. En consecuencia, según el modelo de Zachariasen, la diferencia fundamental entre un sólido cristalino y un vidrio no radica en los entornos de coordinación de los iones, sino en que estos poliedros de coordinación varían su orientación relativa. En el caso de la sílice, cuando se trata de variedades cristalinas, los tetraedros se encuentran dispuestos regularmente manteniendo una ordenación a lo largo de las tres direcciones del espacio, sin embargo, en la sílice vítrea se distribuyen con una ordenación al azar (Figura 1.4). Una consecuencia de esta asimetría es el carácter isótropo de los vidrios. [8]

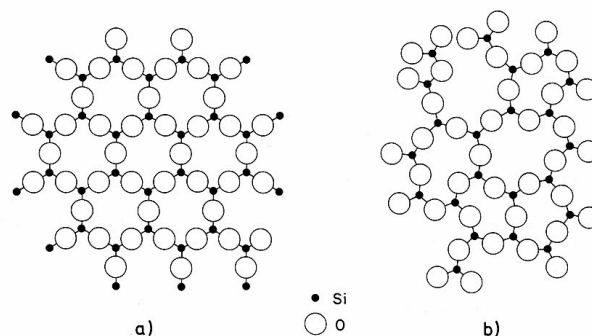


Figura 1.4 Representación plana esquemática de la estructura del SiO<sub>2</sub> según Zachariasen. (a) Red con una ordenación periódica, correspondiente a una fase cristalina; (b) Retículo al azar de la sílice vítrea

Para confirmar el modelo de Zachariasen, Warren y colaboradores desarrollaron, mediante difracción de rayos X, una investigación amplia y sistemática sobre vidrios de diferente composición. Los resultados confirman la existencia de un orden en las proximidades de cada ión (ya que están presentes los mismos poliedros de coordinación que aparecen en los sólidos cristalinos) sin excluir la posibilidad de que existan zonas con un mayor o menor grado de ordenación reticular. [8]

#### 1.4.2 Teoría de Lebedev

La hipótesis de los cristalitos fue expuesta por Lebedev en 1921. Representó un modelo estructural oponente al de Zachariasen. Defiende la existencia de pequeñas zonas con una absoluta ordenación cristalina, cuyo mayor o menor predominio depende de lo que se aproxime la composición del vidrio a una determinada relación estequiométrica de sus componentes. En la figura 1.5 se visualizan las áreas de ordenación cristalinas que son las zonas punteadas de acuerdo con la hipótesis de los cristalitos de lebedev. Los triángulos negros representan los tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . [9]

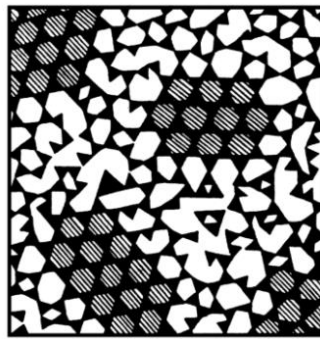


Figura 1.5 Modelo de retículo vítreo de  $\text{SiO}_2$ .

Partiendo de la observación de que algunas propiedades físicas de los vidrios varían de forma brusca a ciertas temperaturas, como:

- El índice de refracción de un vidrio de silicato sódico varía linealmente con la temperatura hasta los  $520^\circ\text{C}$ , pero presenta un cambio brusco entre  $520$  y  $595^\circ\text{C}$ , justo en las proximidades de la temperatura de la reacción de inversión  $\alpha$ - $\beta$  del cuarzo ( $573^\circ\text{C}$ ).
- El coeficiente de dilatación térmica de un vidrio de sílice es máximo en ese mismo intervalo de temperatura.

Lebedev supone que un vidrio está constituido por una agregación de partículas cristalinas de muy pequeño tamaño (microcristalitos o simplemente cristalitos) dispersas en una matriz vítrea. De esta forma justifica que las variaciones bruscas de ciertas propiedades de los vidrios se deben en realidad a modificaciones estructurales de las fases que constituyen los cristalitos. [9,10]

Otros investigadores contribuyeron en avalar el modelo propuesto por Lebedev prestándole nuevas bases de argumentación. Tudorowskaja encontró cambios bruscos en el índice de refracción de vidrios de silicato justo en los intervalos de temperatura en que tienen lugar las reacciones de inversión  $\alpha$ - $\beta$  de la tridimita y de la cristobalita. Randall, Rooksby y Cooper, utilizando la técnica de difracción de rayos X, encontraron que la posición de las bandas difusas en los difractogramas de la sílice vítrea correspondía, aproximadamente, a los mismos ángulos de reflexión de las líneas de la cristobalita, lo que los llevó a postular la existencia de esta fase cristalina en dicho vidrio.

Sin embargo, el modelo de Lebedev no explica todas las evidencias empíricas. Warren observó que:

- Aunque la cristobalita experimenta un notable cambio de volumen entre 200° C y 300° C, causado por la reacción de inversión  $\alpha$ - $\beta$ , los vidrios de sílice no presentan la variación dimensional que cabría esperar en el caso de que estuvieran constituidos por cristalitos de esa especie.
- Al someter un vidrio de sílice a sucesivos tratamientos térmicos, deberían desarrollarse los hipotéticos cristalitos de cristobalita y hacerse cada vez más estrecha la correspondiente banda del difractograma; sin embargo, la amplitud de la banda resulta prácticamente constante e independiente de la historia térmica del vidrio.

Otro punto débil del modelo estructural de Lebedev reside en la forma en que los cristalitos se encuentran en el seno de la matriz vítrea: distribuidos como partículas, con límites definidos, o bien formando parte de una estructura continua y uniforme. Al realizar un estudio de la sílice vítrea por difracción de rayos X se reveló que la primera está formada por un medio esencialmente continuo mientras que el segundo consiste en un agregado de partículas discretas. [9,10]

#### 1.4.3 Teoría de Huggins

Huggins desarrolló la teoría de los estructones. Define un estructón como un agrupamiento de átomos en el que uno de ellos se rodea lo más estrechamente posible por los otros. Los estructones pueden adoptar diferentes formas según los requerimientos de enlace de sus átomos integrantes, el índice de coordinación de estos y sus cargas eléctricas. Según Huggins los vidrios están compuestos por estructones. Las ideas expuestas por Huggins concuerdan bien con las observaciones

experimentales realizadas en algunos vidrios simples, pero resultan difíciles de confirmar en sistemas más complejos. Sin embargo, tienen el valor de establecer un modelo estructural acorde con las microheterogeneidades locales de composición, cuya existencia es hoy en día incuestionable. [2,9,10]

#### 1.4.4 Teoría de Tilton

Tilton, en una línea similar a la de Huggins en lo que se refiere a la existencia de agrupamientos atómicos más o menos complejos como constituyentes fundamentales de los vidrios, propone el concepto de vitrón.

El vitrón es una unidad estructural que se puede describir, para los vidrios de silicato, de la siguiente forma: cinco unidades elementales de composición  $[\text{SiO}_4]$  y geometría tetraédrica se unen, a través de los átomos de oxígeno, formando un anillo pentagonal; este anillo queda, pues, definido por cinco átomos de silicio en los vértices y cinco átomos de oxígeno actuando de puente entre los de silicio. Los cinco átomos de silicio definen un plano y el ángulo de los enlaces Si-O-Si es, aproximadamente de  $180^\circ$ . Cada anillo pentagonal está a su vez unido con otros cinco anillos pentagonales, situados en otros tantos planos diferentes, formando un pentágono dodecaedro como el mostrado en la figura 1.6. Por lo tanto, se puede decir que el vitrón es un agrupamiento de veinte unidades elementales, de composición  $[\text{SiO}_4]$ , con una geometría dodecaédrica.

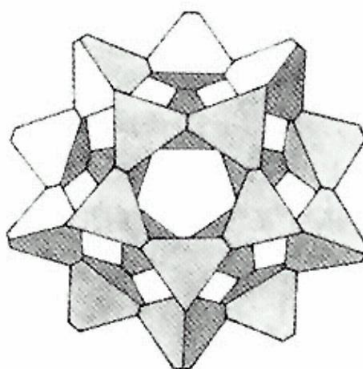


Figura 1.6. Representación de un vitrón constituido por veinte tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  dispuestos en los vértices de un dodecaedro.

Lo que sucede en los sólidos cristalinos, es un crecimiento en tres dimensiones mediante la unión de grupos dodecaédricos o vitrones, este crecimiento está muy limitado, puesto que genera tensiones reticulares. Por lo tanto, los vitrones se unen entre sí mediante entornos atómicos más deformados, en los que algunos enlaces Si-O-Si se han roto. Con este modelo Tilton se explica las particularidades que presentan la viscosidad, la resistencia mecánica y la dilatación térmica de los vidrios de sílice. Aunque el modelo de Tilton no consigue explicar otras propiedades de los vidrios, tiene el mérito de ser un enlace entre los modelos de Zachariasen (o de retículo al azar) y de Lebedev (o de los cristalitos). [2,9,10]

#### 1.4.5 Teoría de Porai-Koshits

La teoría de Porai-Koshits constituye otro intento por hacer converger los modelos de Zachariasen y Lebedev. Postula la existencia de una estructura polimerocristalina: la red del vidrio no presenta un desorden absoluto, si no que está constituida por regiones aisladas, con un elevado grado de ordenación atómico y una elevada concentración de algunos elementos químicos, unidas a través de un entorno más o menos deformado al resto de la matriz vítrea de composición química diferente. [2,9,10]

Por otra parte, Dietzel considera que, en los vidrios de silicatos alcalinos binarios con baja concentración de álcali, existen acumulaciones locales, en forma de enjambre, de los iones modificadores. La formación de estas agrupaciones se atribuye a diferencias de tensión superficial entre distintas zonas del fundido y permite interpretar ciertos comportamientos anómalos del vidrio.

También existen numerosos estudios realizados por microscopía electrónica y por dispersión luminosa que confirman la existencia de microheterogeneidades (cuya composición difiere de la matriz en que se encuentran dispersas) en muchos vidrios. Esta separación de fases no se debe a meras variaciones aleatorias de la composición, sino a que generan que el sistema sea más estable termodinámicamente. En la figura 1.7 se representan las zonas de SiO<sub>2</sub> vítreo con una distinta ordenación se representa en la zona sombreada. La zona de los triángulos negros corresponder a tetraedros de SiO<sub>2</sub> y los círculos a iones de Na<sup>+</sup>. [2,9,10]

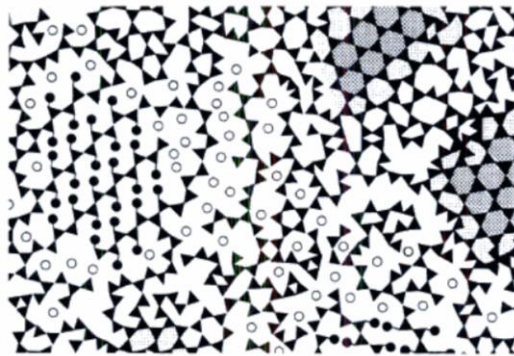


Figura 1.7. Modelo esquemático retículo polimerocristalino de un vidrio  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{OSiO}_2$

### 1.5 Vidrios de silicato y aplicaciones

Los vidrios de silicato son materiales importantes de carácter cultural, social y geológico. Los vidrios geológicos dan testimonio de la actividad ígnea de la tierra y representan una importante fuente de herramientas y objetos ornamentales durante el Paleolítico.

Hoy en día, los vidrios de silicato se utilizan para la fabricación de pantallas de teléfonos inteligentes o matrices de vidrio para estabilizar residuos radiactivos peligrosos. Por lo tanto, son fundamentales para la historia de la tierra y la humanidad. Casi el 90% del vidrio producido en el mundo está representado por composiciones de vidrio sódico-cálcico de sílice. En la figura 1.8 se muestra la clasificación de los vidrios por composición química como los vidrios de óxidos y no óxidos.

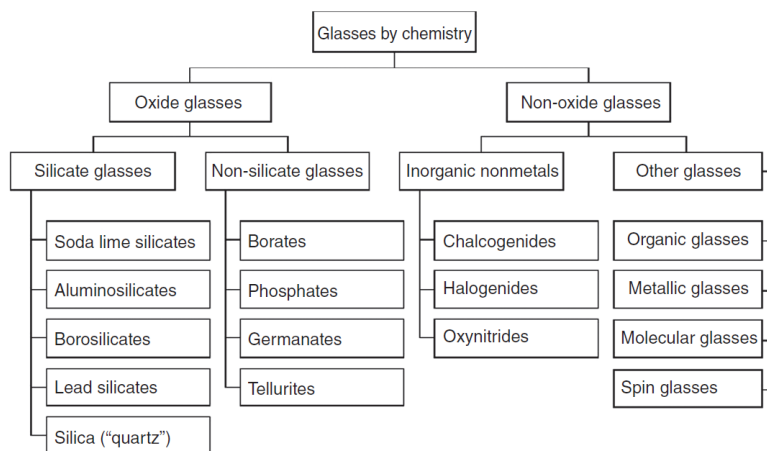


Figura 1.8. Sistemas de formación de vidrio, clasificados por composición química.

En la tabla 1.2 se muestran los componentes principales, las propiedades principales y las aplicaciones típicas de estos tipos de vidrio.

Tabla 1.2. Tipos de vidrios, propiedades y aplicaciones

| Tipos de Vidrio | Componentes Primarios                            | Expansión Térmica Lineal       | Resistencia choque | Resistencia química | Aplicaciones                                                   |
|-----------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| Borosilicato    | SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -30-60 x 10 <sup>-7</sup> /°C  | Medio - Alto       | Alta                | Lámparas, vidrio pyrex, utensilios de vidrio para laboratorios |
| Silicato        | SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO        | -80-100 x 10 <sup>-7</sup> /°C | Bajo               | Bajo                | Bebidas carbonatadas, ventanas y Lámparas                      |
| Fosfato         | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                    | -90-110 x 10 <sup>-7</sup> /°C | Bajo               | Bajo                | Fibra óptica, Matrices emisión laser                           |

El panorama de los vidrios de silicato natural e industrial es amplio, con varios elementos que afectan las propiedades y la estructura del vidrio de manera diferente. La estructura tetraédrica de SiO<sub>4</sub>, es la columna vertebral donde se modifica de diversas formas mediante la introducción de cationes metálicos modificadores de red o cationes de aluminio formadores de red.

Dentro de la amplia y variada familia de los vidrios de silicio resulta especialmente importante el vidrio de composición SiO<sub>2</sub>, que suele denominarse sílice-soda-cal, ya que guarda una gran semejanza estructural con la fase cristalina de la sílice conocida como cristobalita. (Figura 1.8).

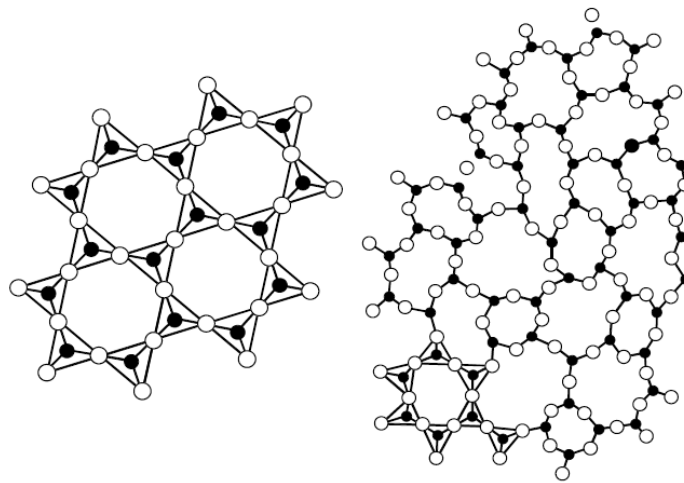


Figura 1.9. Representación esquemática sílice vítrea de un vidrio SiO<sub>4</sub> unidos.

La adición de óxidos modificadores al vidrio de sílice provoca rupturas parciales de la red, debilitando su cohesión, disminuyendo su estabilidad y, consecuentemente, rebajando su temperatura de reblandecimiento. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso sobre

el de la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añade al vidrio de sílice, se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional.

Para disminuir la temperatura de fabricación se agregan a los vidrios de sílice diferentes óxidos que por su función son catalogados como óxidos modificadores o estabilizantes de la red vítrea; es decir, óxidos que disminuyan el punto de fusión y ayuden a mantener la estructura del vidrio, respectivamente.

El vidrio más común y comercial está constituido por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  en mayor proporción, por lo que se le denomina vidrio sodo-cálcico. En la Figura 1.9 se observa la estructura de este vidrio y cómo los óxidos modificadores ocasionan roturas parciales en la red.

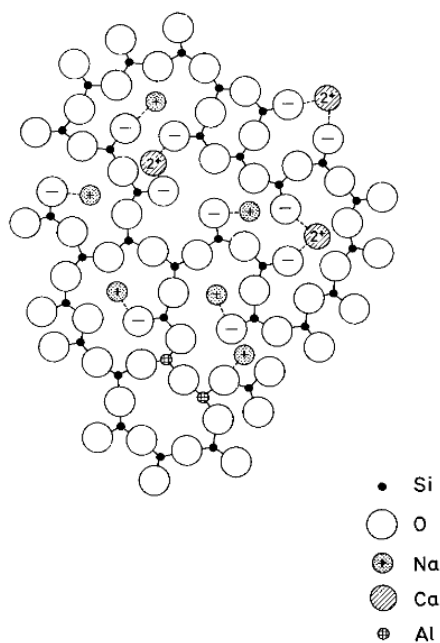


Figura 1.10. Representación esquemática de una estructura de vidrio de silicato contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$

La importancia en la estructura de los vidrios de silicato es el que desempeña el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de aluminio), incluso incorporado en cantidades relativamente pequeñas. El ion de  $\text{Al}^{3+}$  puede adoptar, de acuerdo con su radio iónico, la función de modificador de red en coordinación octaédrica, siempre que exista un número suficiente elevado de oxígenos no puente o, lo que es lo mismo, una elevada proporción de iones modificadores; pero también puede actuar como

formador en coordinación tetraédrica reemplazando parcialmente al silicio. Por lo tanto, la incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al vidrio aumenta su cohesión reticular y fortalece la estructura. [4,6]

# Capítulo II. Marco Teórico

## Introducción

En este capítulo se aborda el proceso de fusión y las diferentes etapas que tienen las materias primas empleadas para la fabricación de los vidrios que pueden considerarse como el conjunto de sustancias naturales (óxidos), productos químicos y material reciclado (cullet) que integran la mezcla vitrificable.

## CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Procesos de manufactura del vidrio plano flotado

Actualmente existen diversos procesos de fabricación de vidrio dependiendo de la aplicación que se desee dar al material, aunque la forma en la que comienza cada uno de ellos es la misma.

En 1959 la firma británica Pilkington dio a conocer un nuevo procedimiento para la fabricación de vidrio plano que llegó a ser una auténtica revolución en el sector industrial del vidrio.

En la figura 2.1 se representa de manera esquemáticamente el proceso de trabajo que es el siguiente. El vidrio se funde en un horno de grandes dimensiones, la temperatura de fusión es aproximadamente a  $1600^{\circ}\text{C}$  y después entra a una etapa de afinado y acondicionamiento; el vidrio se direcciona a una zona que se llama garganta y choca con una pared para controlar y disminuir el flujo del vidrio situado en la salida del horno, posteriormente, el vidrio cae en una refractario que se llama labio de colada y se desliza en forma de cascada en una tina de estaño para poder así controlar espesores y ancho del listón del vidrio que se producirá. [11]

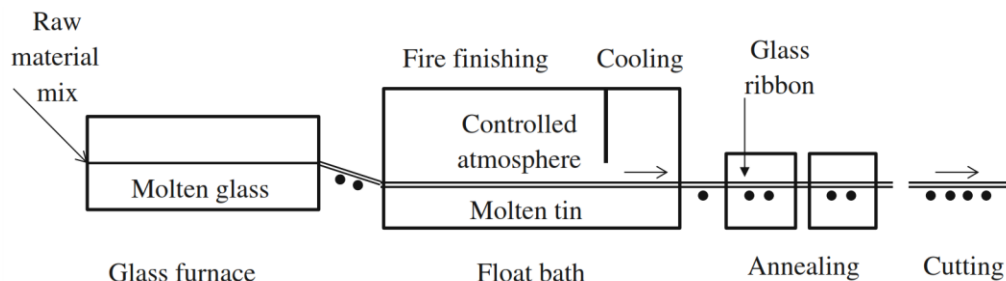


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso del vidrio flotado.

A continuación, se detallan cada una de las etapas del proceso.

#### 2.1.1. Pesado y mezclado de la materia prima

Las materias primas son almacenadas en silos de alimentación en donde se encuentran almacenadas las diferentes arenas y óxidos las cuales son pesadas y descargadas sobre una banda que las transporta hacia una mezcladora para crear una mezcla homogénea. De la mezcladora, se envía a

través de bandas transportadoras, incorporando a la mezcla vidrio reciclado llamado “cullet” previamente pesado para descargarse a la tolva del alimentador y luego es trasladado por bandas transportadoras hasta la alimentación del horno para el inicio del primer proceso. [11]

#### 2.1.2. Fusión

Una vez que se encuentra la materia prima mezclada y homogénea, se procede a la fusión de esta. Esto se lleva a cabo en hornos de aire-gas en donde su capacidad de fusión puede ser de hasta 500 toneladas por día de materia prima. Cabe mencionar, que el horno está diseñado para tener una combustión que se lleva a cabo mediante aire precalentado, aprovechando el calor sensible que contienen los gases que salen del horno a una temperatura aproximada de 1500°C. Esto se realiza mediante regeneradores diseñados y contruidos con materiales refractarios denominados recuperadores en la industria del vidrio.

#### 2.1.3. Proceso de refinación

Una vez que se tiene el vidrio fundido, es importante refinarlo ya que contiene una gran cantidad de gases disueltos que deben de ser eliminados de la cámara de refinación. El proceso de eliminación de gases disueltos y de burbujas recibe el nombre de refinación y se realiza en la zona final del horno. [12]

La refinación es el proceso de desgasificación y remoción de burbujas de la masa de vidrio; una fuente directa de generación de burbujas se da en el proceso de descarbonatación de la materia prima durante la etapa de fusión. Aproximadamente por cada tonelada de vidrio, se generan alrededor de 200 kg de gases ( $\text{CO}_2$ ), que es el aire atrapado en la materia prima y vidrio reciclado (cullet).

#### 2.1.4. Proceso de homogenización

Es muy importante para el vidrio la homogenización, ya que ayuda a evitar la distorsión óptica. La manera más común de homogenizar es por un medio mecánico; que consiste en un sistema con instalación de burbujeadores de molibdeno colocados en la zona de fundición del horno a los cuales se alimenta gas ( $\text{N}_2$ ), esto origina burbujas de gran tamaño desde una profundidad mayor al 50%

hasta la superficie. Además del recurso anterior, se incluye en esta parte del proceso una serie de agitadores que ayudan a encontrar las condiciones adecuadas para tener una buena homogeneidad en el vidrio.

#### 2.1.5. Proceso de acondicionamiento del vidrio

Una vez que el vidrio se encuentra homogéneo y en las condiciones óptimas, viene el conformado. Para el caso del vidrio flotado se acondiciona térmicamente ajustando la temperatura desde los 1500°C hasta los 1100°C, dependiendo del tipo de vidrio, también se presuriza el área y se prepara para su formación en la cámara de flotado. [11,12]

#### 2.1.6. Proceso de flotado

En 1952 Pilkington diseñó una manera de formar un listón de vidrio por flotación de los materiales fundidos a una alta temperatura en una tina de estaño fundido. Le tomó siete años en el desarrollo del proceso. En el año de 1959 Pilkington dió a conocer un nuevo sistema de fabricación de vidrio plano por el método de flotado que habría de constituir una auténtica revolución industrial de este sector. La primera licencia se otorgó a la empresa PPG en 1962 y a la empresa Vitro donde inicia con este proceso en 1970, siendo la primera empresa en Latinoamérica con este proceso. En la figura 2.2 se muestra de forma esquemática el proceso.

La lámina de vidrio adquiere en una de sus caras superiores un pulido al fuego y por la cara inferior, el pulido especular que le confiere la superficie libre del estaño fundido sobre el que se desliza en forma de listón.

Para poder lograr esto, Pilkington buscó un metal que fuese líquido en un intervalo de temperaturas que iba de los 600°C a 1000 °C, con una densidad mayor que la del vidrio, para que éste último pudiera flotar sobre él. Además, la presión de vapor del metal en funcionamiento a la temperatura más elevada debía de ser lo menor posible. [11,12].

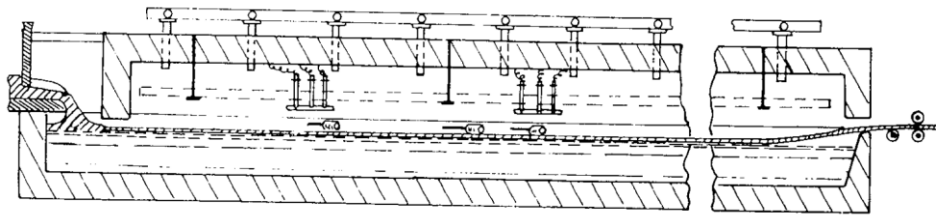


Figura 2.2 Esquema cámara de flotado Proceso.

Después de varios estudios de investigación entre los materiales que cumplían con las características anteriores se determinó que el estaño era el mejor. Para poder proteger el estaño de su reducción es necesario mantener en la cámara una atmósfera reductora que se consigue haciendo pasar una corriente de nitrógeno con un 0.5% de hidrógeno. Una vez que el vidrio se transporta a la cámara de flotado, es importante contar con un régimen térmico óptimo a lo largo de la misma, por lo cual se cuenta con una serie de resistencias eléctricas que aportan el calor suplementario necesario, ya que, de no ser así, pueden existir problemas en el estirado del vidrio. Además, que, si no llega a la temperatura adecuada al final de la cámara, durante el estiraje se pueden producir quiebres en las hojas de vidrio (si falta temperatura) o marcas de rodillo en la hoja (si sobra temperatura).

#### 2.1.7. Proceso de recocido

En la siguiente etapa el vidrio entra al horno recocedor (Anneline) a una temperatura de 600 °C, es aquí donde se controlan las etapas del recocido, para el control de esfuerzos del vidrio y optimizar la cortabilidad. La temperatura de salida es de aproximadamente 300°C al final de la sección cerrada, y de 70 a 90°C a la salida.

### 2.2 Materias primas

Las materias primas utilizadas para la fabricación del vidrio pueden considerarse como un conjunto de sustancias naturales, productos químicos y material reciclado que compone la mezcla vitrificante.

El conocimiento de las disponibilidades de materias primas y caracterización así como el control de estas, han sido siempre y más en la actualidad, objeto de atención preferente para la industria

vidriera, ya que de su adecuada elección depende, en gran medida, la eficiencia del proceso de fusión, la vida de los materiales refractarios, la calidad del vidrio y, en definitiva, la economía del producto final; esto resulta especialmente importante en grandes líneas de producción en las que la creciente automatización del proceso y los rigurosos controles de calidad dejan cada vez menor margen de variabilidad a las materias primas e imponen una rigurosa constancia de su composición, una estrecha tolerancia de sus características y unos niveles de impureza estrictamente controlados.

La selección de materias primas se debe elegir atendiendo los requerimientos que condicionan su utilización y normatividad para que cumpla lo mejor posible la función para lo que es requerida.

Tabla 2.0 Composiciones de tipos de vidrio plano (peso%)

| Vidrio                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO     | CaO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | Otros |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|----------|-------------------|------------------|-----------------|-------|
| Estirado Libbey Owens | 72.0-73.0        | 0.6-1.2                        | <0.25                          | 3.0-4.0 | 8.0-10.0 | 13.0-13.5         | 0.1-0.5          | 0.2-0.3         |       |
| Estirado Fourcalt     | 71.5-72.5        | 0.9-1.8                        | <0.25                          | 3.0-4.5 | 4.0-7.5  | 14.5-15.5         | 0.2-1.0          | 0.2-0.3         |       |
| Estirado Pittsburgh   | 72.5-73.5        | 1.0-1.8                        | <0.25                          | 2.0-4.0 | 7.0-10.0 | 12.5-14.0         | 0.2-1.0          | 0.2-0.5         |       |
| Flotado               | 71.0-72.0        | 0.5-1.5                        | <0.20                          | 4.2-4.8 | 8.5-9.5  | 12.0-13.5         | 0.3-0.8          | 0.2-0.3         |       |
| Termicamente estable  | 45.0-68.0        | 0-20.0                         |                                | 0-8.0   | 1.0-13.0 | 2.0-12.0          | 3.5-9.0          |                 |       |

Las materias primas empleadas para la fabricación de vidrio pueden clasificarse siguiendo un criterio empírico basado en la función que desempeñan durante la elaboración del vidrio, en cuatro grupos principales: vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios, en la tabla 2.0 se muestran el intervalo de composiciones de los tipos más comunes de vidrio plano. [2,12,13]

Las materias primas utilizadas para la fabricación del vidrio se dividen en cuatro grupos: vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios.

### 2.2.1 Vitrificantes

Son sustancias típicamente formadoras de la red. Son las que constituyen el esqueleto estructural de los vidrios, y por lo tanto las que proporcionan las características principales. Las propiedades de los vidrios están determinadas en gran parte por la naturaleza de los iones formadores y por el tipo de coordinación que adopten. Los vitrificantes más frecuentemente utilizados en los vidrios convencionales son:

El vitrificante comúnmente más usado es el dióxido de silicio,  $\text{SiO}_2$  dependiendo del tipo de vidrio pueden variar las proporciones entre un 50% y un 90% en peso de la composición final. La mayoría de los vidrios comunes están formados por cerca de tres cuartas partes de sílice. [11,12]

#### 2.2.1.1. El Óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )

Constituye la red vítrea de los vidrios, formando una estructura continua de tetraedros [ $\text{SiO}_4$ ] unida entre sí por vértices oxigenados. Cuanto mayor sea la proporción en que intervenga el  $\text{SiO}_2$  en la composición del vidrio, mayor será la cohesión en su retículo y mejores serán sus características para efecto de la mayoría de sus aplicaciones prácticas. Con el contenido de sílice aumenta la resistencia mecánica, la estabilidad química, la resistividad eléctrica, la resistencia al choque térmico y la transparencia a la radiación ultravioleta. A cambio, el vidrio requiere temperaturas de fusión y de trabajo más elevadas.

#### 2.2.2. Fundentes

La finalidad de estos grupos de componentes es favorecer la formación de vidrio rebajando su temperatura de fusión y por lo tanto facilitar su elaboración. Los óxidos que así actúan son los modificadores de la red y, dentro de ellos, son los alcalinos los que mejor cumplen este cometido.

La adición de un fundente está limitada por la estabilidad del vidrio. La incorporación de óxidos modificadores trae consigo una disminución de la cohesión del retículo que se manifiesta generalmente con el detrimento de las propiedades del vidrio (aumento de coeficiente de dilatación térmica, debilitamiento de la resistencia mecánica y de la estabilidad química, disminución de la viscosidad, mayor tendencia a la desvitrificación, etc.).

##### 2.2.2.1 Óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )

De todos los óxidos alcalinos, el sodio es el más comúnmente empleado como fundente. En los vidrios convencionales, en los que entra en un porcentaje comprendido normalmente entre un 12 y un 15% en peso representa cuantitativamente el segundo componente mayoritario después de la sílice.

#### 2.2.2.2. Óxido de potasio ( $K_2O$ )

El óxido de potasio interviene en la composición de casi todos los vidrios en cantidades menores del 1%. Como componente mayoritario, forma parte de muchos vidrios ópticos, como los vidrios al plomo, vidrios de borosilicato y en algunos vidrios especiales.

#### 2.2.3. Estabilizantes

La adición de estabilizantes al vidrio tiene por objeto compensar el efecto negativo producido por la incorporación de iones alcalinos utilizados como fundentes y reparar en parte los deterioros reticulares ocasionados por estos. Algunos de los óxidos estabilizantes actúan estructuralmente como modificadores de red y otros como intermedios. Entre los primeros, los más comúnmente empleados son los óxidos de los elementos alcalinotérreos. La doble carga de estos iones determina que se unan simultáneamente a dos iones oxígeno no puente, actuando a su vez como puente entre ellos y restableciendo así parcialmente la cohesión del retículo. Debido a su doble unión electrostática se hallan firmemente sujetos a la red. Ello hace no solo que sean iones muy difícilmente difundibles, sino que además reduzca la movilidad de los iones alcalinos. De ahí que su presencia disminuya la conductividad eléctrica de los vidrios y aumente su resistencia hidrolítica a los ácidos. [13]

##### 2.2.3.1. Carbonato de calcio ( $CaO$ )

La materia prima habitualmente empleada para introducir el óxido de calcio es la caliza natural. Las calizas son muy abundantes en la naturaleza y se encuentran en casi todas las formaciones geológicas. Se presentan bajo las dos variedades cristalinas de calcita y aragonito en forma de rocas o agregados granulares. Debido a su origen biogénico, las calizas suelen tener una composición muy pura y homogénea, aunque a veces presentan concentración de variables de sílice o de fosfato procedentes de esqueletos de microorganismos y de peces, así como pequeñas cantidades de óxido de magnesio, generalmente inferiores al 0.3%. Cuando estos depósitos están sometidos a la acción de corrientes con arrastre de arcillas o de arena, pueden formarse margas o areniscas calcáreas, que se observan sobre todo en zonas próximas a la superficie o en flancos de los yacimientos. Tales materiales hacen perder el interés de estas materias para la industria vidriera.

A consecuencia de estas sedimentaciones o arrastres secundarios, las calizas van acompañadas, a veces, de sílice, alúmina y óxido de hierro. Como siempre la presencia de este último es la más indeseable para su uso como materia prima vidriera. [13]

#### 2.2.3.2. Óxido de magnesio (MgO)

Cumple un papel semejante al del óxido de calcio en la formulación de vidrios, mejorando algunas propiedades, pues añadido en pequeñas proporciones da lugar a vidrios más estables. En comparación con el óxido de calcio, el de magnesio disminuye el coeficiente de dilatación y aumenta la resistencia al choque térmico. Así mismo, mejora la dureza y la estabilidad química del vidrio. En lo que se refiere a la viscosidad, la disminuye a altas temperaturas más que el óxido de calcio, favoreciendo así el afinado y la homogeneidad del fundido. A menores temperaturas aumenta la viscosidad del vidrio y acorta el intervalo de trabajo de éste. [13]

#### 2.2.3.3. Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

El ion de aluminio puede actuar como modificador de la red en coordinación octaédrica [ $\text{AlO}_6$ ] actuando como modificador de red. Para ello es preciso que el vidrio contenga un número suficiente de oxígenos no puente o, lo que es lo mismo, una proporción relativamente elevada de iones modificadores. El aluminio también puede actuar como formador de red en coordinación tetraédrica reemplazando al silicio y rodeándose de cuatro oxígenos.

En la composición de los vidrios intervienen otros componentes minoritarios con funciones determinadas: colorantes, decolorantes, opalizantes, etc. Donde, los decolorantes tienen como finalidad eliminar la coloración intensa generada principalmente por el hierro añadido como impurezas en los materiales; los colorantes producen una coloración especial en el vidrio y los opalizantes quedan en suspensión en la superficie otorgándole opacidad.

#### 2.2.3.4 Óxido de hierro $\text{Fe}_2\text{O}_3$ como elemento de coloración

El óxido de hierro es un ingrediente común en el vidrio estándar porque reduce la temperatura durante el proceso de fabricación. El hierro es un elemento de transición estudiado en la industria del vidrio plano, así como el más usado en vidrios de control solar y también el más difícil de eliminar en vidrio ópticos o en aquellos donde se buscan los niveles más altos de transmisión de luz. Su presencia es inevitable en las materias primas comerciales (arena, dolomita y caliza, principalmente). El hierro está presente en el vidrio (sílice-sódico-cálcico) en dos estados de oxidación: como óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) y óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Cada estado de óxido reducción

confiere diferentes propiedades; el ion ferroso tiene una amplia y fuerte banda de absorción centrada a 1050 nm, lo que se traduce en disminución de radiación infrarroja. Además, esta banda se extiende hacia la región del visible disminuyendo la transmisión de luz e impartiendo una coloración azulosa en el vidrio; por otro lado, el ion férrico presenta una fuerte banda de absorción localizada a 380 nm que impide la transmisión de radiación ultravioleta a través del vidrio y otras dos bandas débiles en la región visible localizadas entre 420 y 440 nm, lo que provoca una ligera disminución de transmisión de luz y una coloración amarillenta en el vidrio. [14,15]

Tradicionalmente en la industria del vidrio de silicato tiene a tener una relación  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ , ambos expresados como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , representa el estado de reducción del vidrio o el % ferroso y se sigue como patrón para cualquier referencia de este.

En la figura 2.3 se pueden apreciar las bandas y picos de absorción producidas los iones ferrosos  $\text{Fe}^{2+}$ , y férrico  $\text{Fe}^{3+}$ , debido a la incorporación de óxido de hierro a los diferentes tipos de vidrio comerciales.

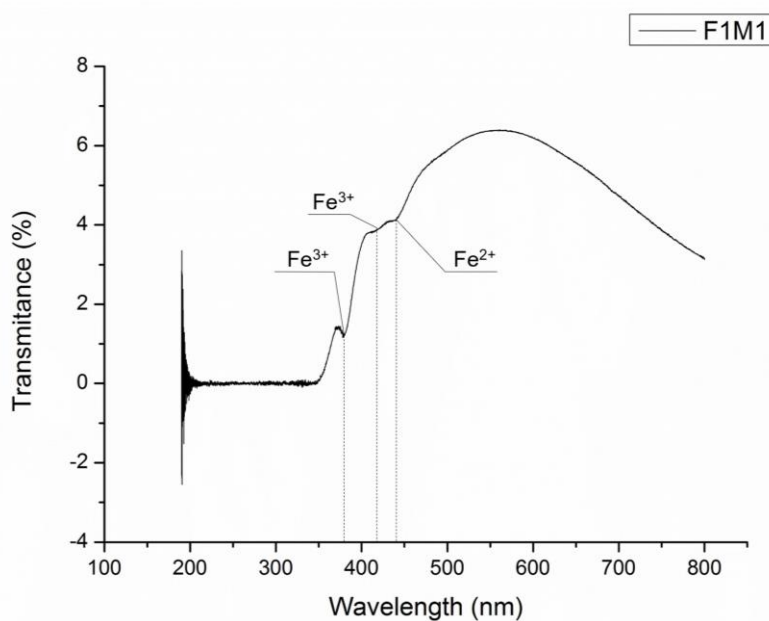


Figura 2.3 Espectro UV-Vis transmitancia vidrio muestra de vidrio

## 2.3 Análisis de defectos en el vidrio

En la producción de todo tipo de vidrios, pueden ocurrir varios tipos de defectos en el vidrio. En general, los defectos del vidrio no son solo un defecto cosmético, sino que además pueden poner en peligro la funcionalidad y el uso de un artículo, por ejemplo, por una baja resistencia mecánica puede causar problemas fracturas en envases que están sometido a presión hidrostática y por inhomogeneidades ópticas como la distorsión, que no son aceptables en el vidrio plano y en pantallas de televisión. [16,17]

Los defectos del vidrio son indeseables porque impactan en términos económicos. Los productos que contienen tales defectos reducen el rendimiento de la producción y provocan una pérdida de ingresos.

Los defectos de vidrio se pueden dividir en las siguientes categorías: burbujas, nódulos, estrías e inclusiones cristalinas.

Las burbujas son espacios huecos llenos de gas dentro del vidrio. Son uno de los defectos más comunes. Las burbujas contienen uno o más gases, por ejemplo, oxígeno, dióxido de carbono, dióxido de azufre, argón, monóxido de carbono o hidrógeno. Ver figura 2.4.

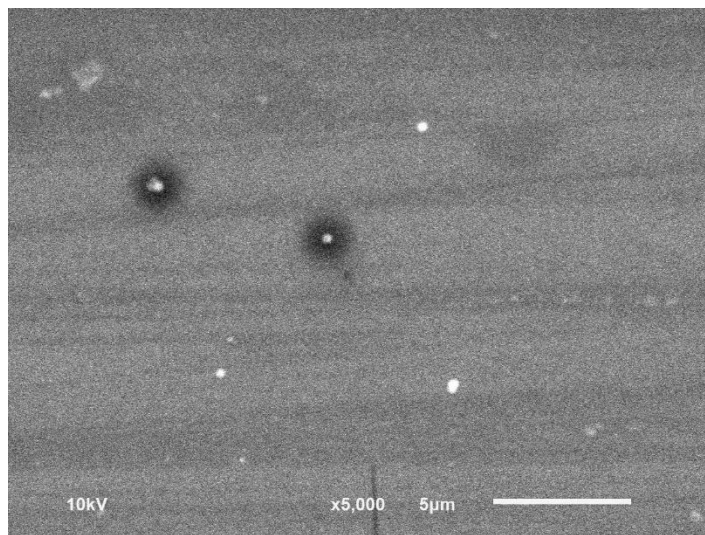


Figura 2.4 Micrografía de defectos de burbuja gas atrapado

Los nódulos y las estrías son inclusiones vítreas, es decir, vidrios de diferente composición en el recipiente de vidrio circundante. A menudo, los nudos se producen en combinación con las estrías, o viceversa, las estrías contienen nudos. Ver figura 2.5

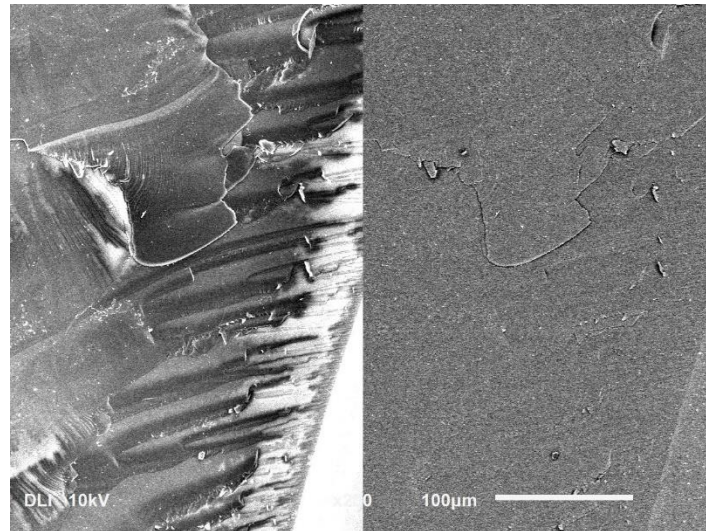


Figura 2.5. Micrografía visualización de estrías

Las inclusiones cristalinas compactas y más grandes del vidrio se denominan piedras. Los defectos cristalinos pueden ser causados por la cristalización del propio vidrio o por la formación de cristales por reacciones con material refractario, contaminación o materias primas no disueltas, etc.

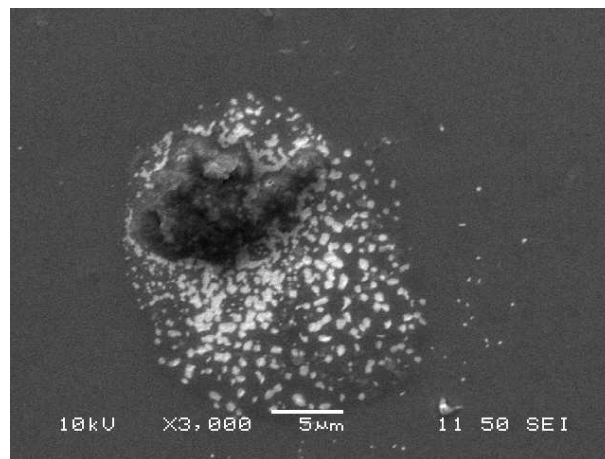


Figura 2.6. Defecto infundido con partículas de aluminio

Es necesaria una estrategia para acortar el tiempo de respuesta cuando aparecen defectos con alta frecuencia en los productos o cuando se producen grandes cantidades de defectos. En tales casos, los defectos se examinan y categorizan con herramientas sencillas y rápidas, ejemplo, con un microscopio óptico. [15,17]

En general, los tipos de defectos son identificados y clasificados en catálogos. También pueden estar representados en diagramas o en fotografías de defectos, que ayudan al operador de la del departamento a encontrar la posible causa raíz del defecto muy rápidamente.

Por ejemplo, la identificación de defectos en el producto final es muy significativo. Un defecto en la región de la superficie es una indicación de que las fallas pueden ser creadas por un proceso de conformado en caliente. En la figura 2.7 se muestra un proceso para poder caracterizar los defectos donde indica en que parte del proceso se puede encontrar la falla.

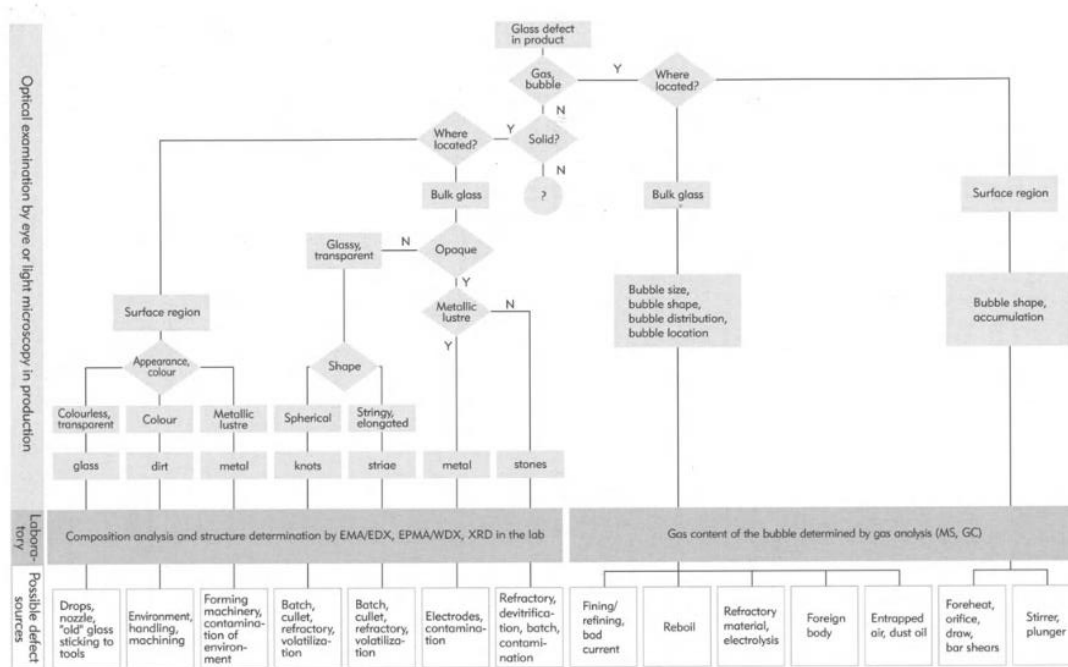


Figura 2.7 Diagrama de flujo para análisis de defectos para utilización de técnicas de caracterización.

Una rápida eliminación o al menos una reducción de los defectos del vidrio es de gran interés económico porque los defectos en el vidrio reducen los rendimientos de producción, lo que conduce directamente a pérdidas de ingresos. Se utilizan varias herramientas analíticas en la secuencia de

resolución de problemas que conducen a un diagnóstico rápido y poderoso de estos defectos y a las contramedidas apropiadas. [16]

En combinación con la información obtenida a través de estos poderosos métodos analíticos, es necesaria una estrecha cooperación con los departamentos de producción y el conocimiento de las técnicas y condiciones de producción para que el diagnóstico tome las contramedidas adecuadas. Los nuevos métodos analíticos que aparecen en el campo científico son observados y evaluados de cerca de acuerdo con los requisitos o la aplicación hacia la solución de problemas. La acumulación sistemática de toda la información disponible en una base de datos es el punto de partida para el desarrollo de un sistema experto, que conducirá a la correlación de apariencia, datos analíticos y origen de los defectos para un diagnóstico aún más preciso y una reacción más rápida.

# Capítulo III. Metodología y experimentación

## Introducción

En este capítulo se presenta la metodología de trabajo para desarrollar la experimentación partiendo de un diseño de experimento (DoE) y las de materia primas usadas en la fusión. Para el desarrollo del material se tuvieron que analizar las condiciones para la elaboración de la fundición en un horno aire-gas. Una vez realizada la experimentación en el horno se obtuvieron muestras, en donde se revisaron por un polaroscopio para visualizar las tensiones del material para así realizar el tratamiento térmico ideal y seguir con la caracterización.

## **CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN**

### **3.1 Diseño de Experimentos**

El diseño de experimentos son modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es averiguar si unos determinados factores influyen en una variable de interés y, si existe influencia de algún factor, cuantificar dicha influencia. [18]

La metodología del diseño de experimentos se basa en la experimentación. Es sabido que, si se repite un experimento, en condiciones indistinguibles, los resultados presentan una cierta variabilidad. Si la experimentación se realiza en un laboratorio donde la mayoría de las causas de variabilidad están muy controladas, el error experimental será pequeño y habrá poca variación en los resultados del experimento. Pero si se experimenta en procesos industriales o administrativos la variabilidad será mayor en la mayoría de los casos.

El objetivo del diseño de experimentos es estudiar si cuando se utiliza un determinado tratamiento se produce una mejora en el proceso o no. Para ello se debe experimentar aplicando el tratamiento y no aplicándolo. Si la variabilidad experimental es grande, sólo se detectará la influencia del uso del tratamiento cuando éste produzca grandes cambios en relación con el error de observación. [18]

Este estudio busca analizar alternativas por medio un diseño de experimentos donde se está considerado variables como: temperatura, espesor del vidrio y tiempo de flotado, con el propósito de identificar el grado en que las variables contribuyen al proceso y obtener escenarios óptimos al momento de realizar una fundición de vidrio a pequeña escala. Las muestras de vidrio en donde se obtuvieron información son un vidrio plano industrial ya procesado y fueron caracterizadas utilizando un XRF.

Para el diseño de experimentos (DOE) se determinaron las siguientes variables:

1. Selección de un total de 24 muestras de vidrio.
2. Se tomaron temperaturas en canal en el canal que alimenta la cámara de flotado.
3. Se realizó un análisis de composición elemental con un equipo de fluorescencia de rayos X.
4. Se realizaron mediciones de espesores de las muestras.

Las variables de respuesta que se utilizó fue el porcentaje de óxido de aluminio utilizando equipo de espectroscopia de rayos X. donde se utilizaron un total, de 24 muestras.

Tabla 3.1. Resultados de la caracterización elemental XRF vidrio plano en porcentaje.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 72.025           | 0.447                          | 1.539                          | 4.29 | 7.66 | 13.68             | 0.151            | 0.169           | 0.037            |

### 3.1.1. Caracterización los factores

1. Temperatura de canal rangos 1150°C a 1165°C
2. Espesores de vidrio 2mm a 4mm
3. Tiempo de flotado en cama del listón del vidrio fue de 30min a 40min
4. Variable de respuesta porcentaje de óxido de alúmina. De acuerdo con la composición química estándar debe de estar 1%

### 3.1.2. Experimentación diseño factorial 3<sup>k</sup>

En experimento consiste en analizar 3 factores involucrados en el proceso del vidrio y la variable de respuesta será el porcentaje de óxido de aluminio que tiene el material.

La incorporación del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayuda a tener un aumento a la resistencia mecánica y una buena estabilidad química.

El estudio del DOE se realizó utilizando software de Minitab y referencia bibliográfica de Gutiérrez Pulido.

- Tipo de experimento utilizado diseño factorial 3 factores con 2 niveles.

#### Resumen del diseño

|           |    |                           |      |
|-----------|----|---------------------------|------|
| Factores: | 3  | Diseño de la base:        | 3, 8 |
| Corridas: | 24 | Réplicas:                 | 3    |
| Bloques:  | 1  | Puntos centrales (total): | 0    |

- Realización del experimento y recolección de datos

Tabla 3.2 Presentación de la tabla de datos con los factores, niveles de cada factor y réplicas.

|   |             | BAJO | ALTO |
|---|-------------|------|------|
| A | TEMPERATURA | 1150 | 1165 |
| B | ESPESOR     | 2    | 7    |
| C | TIEMPO      | 30   | 45   |

| Corrida | FACTORES |      |    |   |    |    | Replicas 1 |
|---------|----------|------|----|---|----|----|------------|
|         | A        |      | B  |   | C  |    |            |
| 1       | -1       | 1150 | -1 | 2 | -1 | 30 | 0.46       |
| 2       | 1        | 1165 | -1 | 2 | -1 | 30 | 0.44       |
| 3       | -1       | 1150 | 1  | 4 | -1 | 30 | 0.44       |
| 4       | 1        | 1165 | 1  | 4 | -1 | 30 | 0.43       |
| 5       | -1       | 1150 | -1 | 2 | 1  | 35 | 0.43       |
| 6       | 1        | 1165 | -1 | 2 | 1  | 35 | 0.43       |
| 7       | -1       | 1150 | 1  | 4 | 1  | 35 | 0.44       |
| 8       | 1        | 1165 | 1  | 4 | 1  | 35 | 0.45       |
| 9       | -1       | 1150 | -1 | 2 | -1 | 30 | 0.43       |
| 10      | 1        | 1165 | -1 | 2 | -1 | 30 | 0.46       |
| 11      | -1       | 1150 | 1  | 4 | -1 | 30 | 0.44       |
| 12      | 1        | 1165 | 1  | 4 | -1 | 30 | 0.43       |
| 13      | -1       | 1150 | -1 | 2 | 1  | 35 | 0.42       |
| 14      | 1        | 1165 | -1 | 2 | 1  | 35 | 0.42       |
| 15      | -1       | 1150 | 1  | 4 | 1  | 35 | 0.42       |
| 16      | 1        | 1165 | 1  | 4 | 1  | 35 | 0.43       |
| 17      | -1       | 1150 | -1 | 2 | -1 | 30 | 0.43       |
| 18      | 1        | 1165 | -1 | 2 | -1 | 30 | 0.43       |
| 19      | -1       | 1150 | 1  | 4 | -1 | 30 | 0.44       |
| 20      | 1        | 1165 | 1  | 4 | -1 | 30 | 0.42       |
| 21      | -1       | 1150 | -1 | 2 | 1  | 35 | 0.43       |
| 22      | 1        | 1165 | -1 | 2 | 1  | 35 | 0.44       |
| 23      | -1       | 1150 | 1  | 4 | 1  | 35 | 0.44       |
| 24      | 1        | 1165 | 1  | 4 | 1  | 35 | 0.45       |

### 3.1.3. Hipótesis planteada para el DOE y análisis de variables por ANOVA

Tabla 3.3 Hipótesis DOE

$H_0$ : Efecto de Temperatura (A) = 0  
 $H_A$ : Efecto de Temperatura (A)  $\neq$  0  
 $H_0$ : Efecto de Espesor (B) = 0  
 $H_A$ : Efecto de Espesor (B)  $\neq$  0  
 $H_0$ : Efecto de Tiempo (C) = 0  
 $H_A$ : Efecto de Tiempo (C)  $\neq$  0  
 $H_0$ : Efecto de (BC) = 0  
 $H_A$ : Efecto de (BC)  $\neq$  0  
 $H_0$ : Efecto de (ABC) = 0  
 $H_A$ : Efecto de (ABC)  $\neq$  0

Para el análisis del ANOVA un p-valor bajo ( $< 0.05$ ) indica que se puede rechazar la hipótesis nula. En otras palabras, un factor que tenga un p-valor bajo es probable que tenga una adición

significativa en el modelo, porque los cambios en el valor del factor están relacionados con cambios en la variable de respuesta. En esta tabla marca que el valor p 0.024 es menos que 0.05 el factor tiempo.

Tabla 3.4 Análisis estadístico del diseño experimental (ANOVA)

| Análisis de Varianza                   |    |           |           |         |         |
|----------------------------------------|----|-----------|-----------|---------|---------|
| Fuente                                 | GL | SC Ajust. | MC Ajust. | Valor F | Valor p |
| Modelo                                 | 7  | 0.001196  | 0.000171  | 1.52    | 0.231   |
| Lineal                                 | 3  | 0.000846  | 0.000282  | 2.51    | 0.096   |
| (A) Temperatura                        | 1  | 0.000037  | 0.000037  | 0.33    | 0.572   |
| (B) Espesor                            | 1  | 0.000104  | 0.000104  | 0.93    | 0.350   |
| (C) Tiempo                             | 1  | 0.000704  | 0.000704  | 6.26    | 0.024   |
| Interacciones de 2 terminos            | 3  | 0.000346  | 0.000115  | 1.02    | 0.408   |
| (A) Temperatura*(B) Espesor            | 1  | 0.000104  | 0.000104  | 0.93    | 0.350   |
| (A) Temperatura*(C) Tiempo             | 1  | 0.000204  | 0.000204  | 1.81    | 0.197   |
| (B) Espesor*(C) Tiempo                 | 1  | 0.000038  | 0.000038  | 0.33    | 0.572   |
| Interacciones de 3 términos            | 1  | 0.000004  | 0.000004  | 0.04    | 0.850   |
| (A) Temperatura*(B) Espesor*(C) Tiempo | 1  | 0.000004  | 0.000004  | 0.04    | 0.850   |
| Error                                  | 16 | 0.001800  | 0.000113  |         |         |
| Total                                  | 23 | 0.002996  |           |         |         |

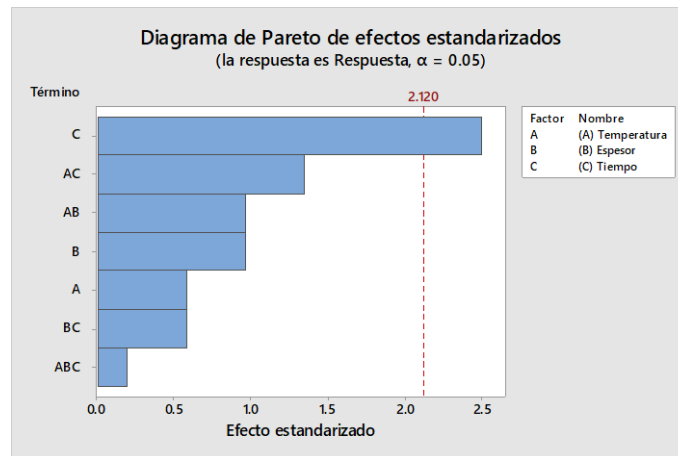


Figura 3.1 Gráfica de Pareto de efectos significativos pasan de la línea roja y es el C Tiempo

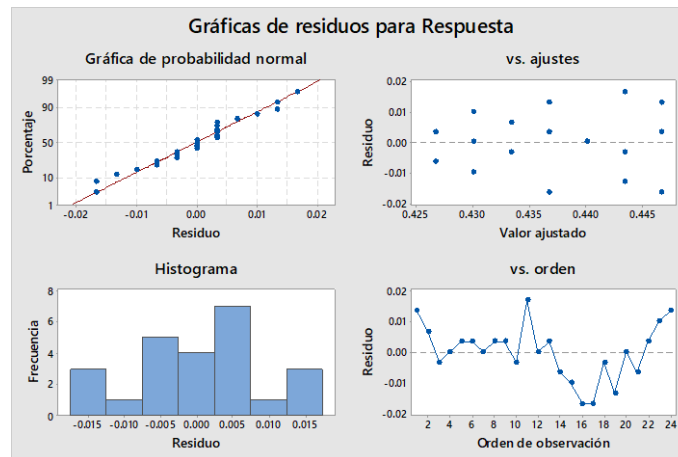


Figura 3.2 Gráfica de residuos para el ANOVA

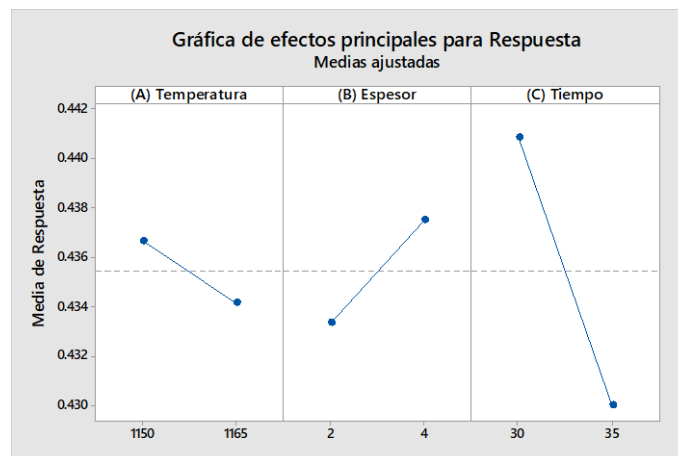


Figura 3.3. Gráfica de efectos

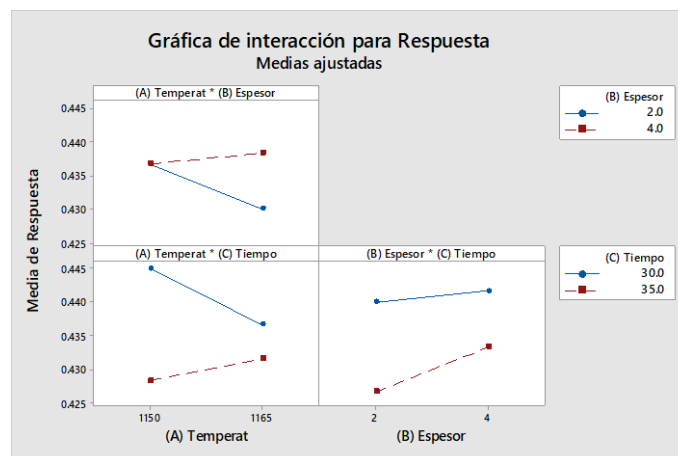


Figura 3.4 Gráfica de efectos principales para el caso de estudio realizado con Minitab

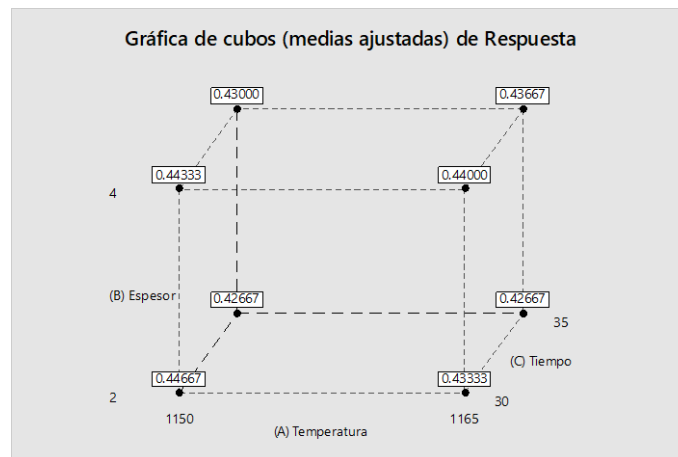


Figura 3.5 Gráfica de efectos principales para el caso de estudio realizado con Minitab

### Ecuación de regresión en unidades no codificadas

$$\begin{aligned}
 \text{Respuesta} = & 10.1 - 0.0082 \text{ (A) Temperatura} - 1.17 \text{ (B) Espesor} - 0.261 \text{ (C) Tiempo} \\
 & + 0.00100 \text{ (A) Temperatura} * \text{(B) Espesor} + 0.000222 \text{ (A) Temperatura} * \text{(C) Tiempo} \\
 & + 0.026 \text{ (B) Espesor} * \text{(C) Tiempo} - 0.000022 \text{ (A) Temperatura} * \text{(B) Espesor} * \text{(C) Tiempo}
 \end{aligned}$$

Figura 3.6 Modelo de regresión ajustado relacionado al mejor ANOVA.

### 3.2. Preparación materias primas en laboratorio ICV-CSIC

Para realizar la experimentación de las muestras se tuvo que realizar en un laboratorio en donde tengan toda la infraestructura para llevarlo a cabo. Se realizó una estancia en el Instituto de Cerámica y vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Madrid España. Para realizar un vidrio de silicato fue necesario tener una formulación de los elementos en donde se utilizó una referencia de una formula estándar para un vidrio de silicato en donde se agregó 1.40 gramos de óxido de hierro, se realizaron dos fundiciones en dos eventos. En la tabla 3.5 se muestra la formulación estándar para realizar el vidrio.

Tabla 3.5 Formulación vidrio silicato estándar

| Wt%   | Óxidos                         | Elemento          |
|-------|--------------------------------|-------------------|
| 72.00 | SiO <sub>2</sub>               | Oxido de Silicio  |
| 1.00  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Oxido de Aluminio |
| 8.00  | CaCO <sub>3</sub>              | Oxido de Calcio   |
| 4.00  | MgO                            | Oxido de Magnesio |
| 13.00 | Na <sub>2</sub> O              | Oxido de sodio    |
| 1.40  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Oxido de Hierro   |
| 0.10  | K <sub>2</sub> O               | Oxido de Potasio  |

#### 3.2.1 Cálculo de Estequiometria de elementos

Para realizar esta formulación fue necesario calcular por estequiometria para la obtención de los óxidos y saber cuándo es la cantidad en gramos que ocuparíamos de carbonato de calcio y carbonato de sodio.

##### **Na<sub>2</sub>O a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Carbonato de Sodio**

**Masa atomica elementos** Na=22.98 C=12.0107 O=15.9994

$$= (2 \times 22.98) + 12(3 \times 16) = 106 \frac{g}{mol}$$

##### **Masa atomica elementos Na<sub>2</sub>O Oxido de Sodio**

Na=22.98 O=15.9994

$$= (2 \times 22.98)(15.99) = 61.96 \frac{g}{mol}$$

$$= \frac{13}{61.96} = 0.2098$$

$$= (0.2098 \times 106) = 22.23 g$$

### Masa atomica elementos $\text{CaCO}_3$ Carbonato de Calcio.

$\text{Ca}=40.078$   $\text{C}=12.010$   $\text{O}=12.9994$

$40.078+12.10+3(16) = 100.088\text{gr/mol}$

### Masa atomica elementos $\text{CaO}$ Oxido de Carbonato

$\text{Ca}=40.078$   $\text{O}=15.9994$

$40.078+15.9994=56.08$

$8\text{gr}/56.08=.1426 \text{ mol CaO}$

$0.1426*100.088= 14.2725 \text{ grs CaCO}_3$

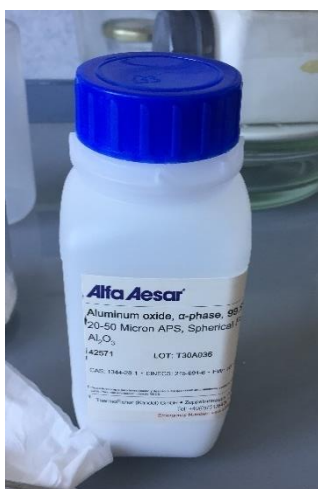
Tabla 3.6 Resultados de la formulación estequiometria

| Componentes              | Proporción (gramos) |
|--------------------------|---------------------|
| $\text{SiO}_2$           | 72.00               |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 1.00                |
| $\text{CaCO}_3$          | 14.27               |
| $\text{MgO}$             | 4.00                |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | 22.23               |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$  | 1.40                |

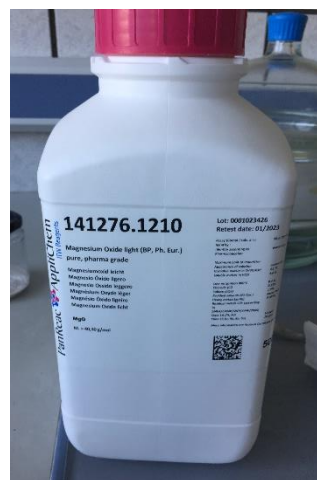
Una vez realizado el cálculo de estequiometria se realizarlo los pesajes de los reactivos utilizados en las figuras 3.4 se muestran los reactivos utilizados y en la tabla 3.6 es el resultado de las proporciones de los reactivos usados resultados de la estequiometria.



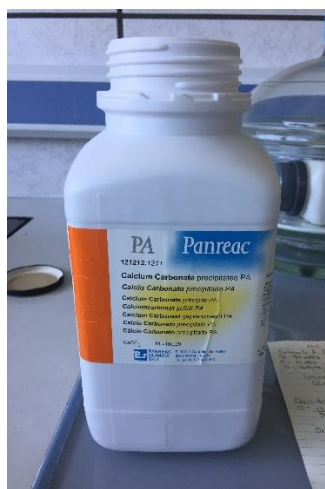
Arena de Silicio  $\text{SiO}_2$



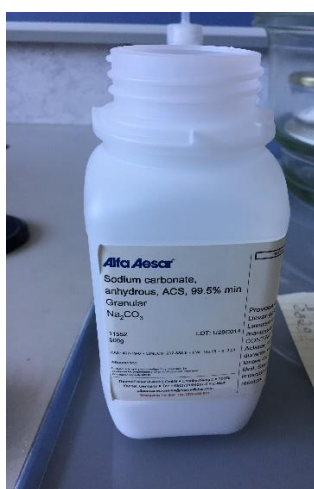
Oxido de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Oxido de magnesio  $\text{MgO}$



Carbonato de Calcio  $\text{CaCO}_3$



Carbonato de Sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Oxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Figura 3.7 Reactivos utilizados para la formulación.

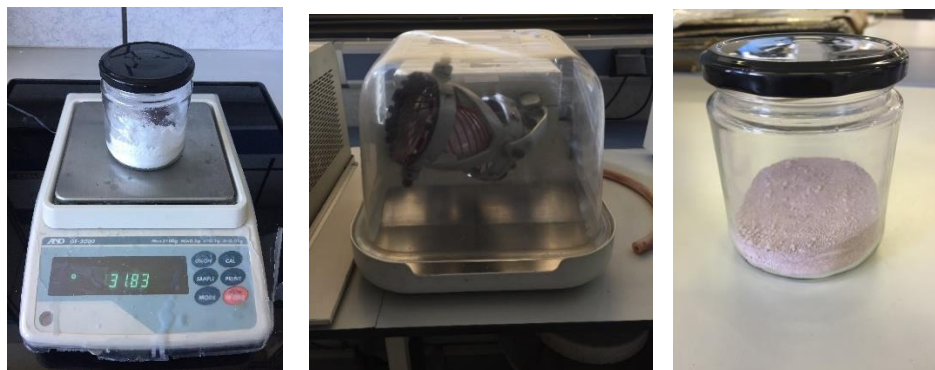
3.2.2. En la figura 3.8 se muestra el pesaje de cada materia prima en báscula unidad de medida peso gramos.



Figura 3.8 Pesaje de materias primas utilizados para la formulación.

### 3.2.3. Mezclado de materias primas para homogenización

Una vez obteniendo la composición de los elementos se realizó un proceso de mezclado en equipo Willy A. Bachofen Turbula laboratory mixer blender para homogenizarla en su totalidad. El tiempo de mezclado fue 60 minutos. En la figura 3.9 se muestra el resultado de la mezcla homogénea.



a) Mezcla antes de homogenizar      b) Proceso de homogenizado      c) Mezcla homogénea

Figura 3.9 Resultado de la mezcla homogénea

### 3.3 Proceso de calcinado

Se utilizó un horno para calcinar la mezcla la lo que se busca es que reaccionen los carbonatos en donde le utilizó una temperatura de inicio de 40 °C a 1100 °C en un tiempo de 6 horas. El tipo de horno es Interbill de resistencia eléctrica.



Figura 3.10 Horno eléctrico para calculación

### 3.4 Proceso de fusión en horno aire-gas

En este proceso se realizó la fusión utilizando uno horno diseñado por el ICV-CSIC simulando las condiciones en un proceso industrial. En la figura 3.11 se muestra el crisol con el vidrio calcinado y posteriormente el material ya fundido. La temperatura máxima de fusión fue de  $1572^{\circ}\text{C}$ , el proceso duro un total de 4 horas con 10 minutos. Cabe mencionar que se tiene que estar en constante monitoreo y aumentando la mezcla de aire, gas para poder llegar a esta temperatura elevada.

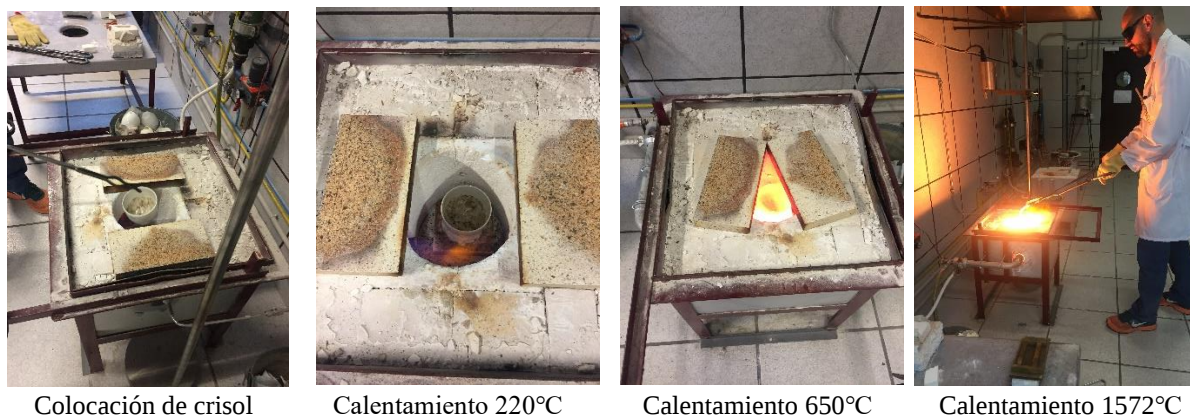


Figura 3.11 Fusión del vidrio bajo condiciones controladas

En la figura 3.12 se muestra el vaciado del crisol con el vidrio después de 4 horas 10 minutos de fundición. Se vació el vidrio en un porta-muestra de bronce tipo rectangular.

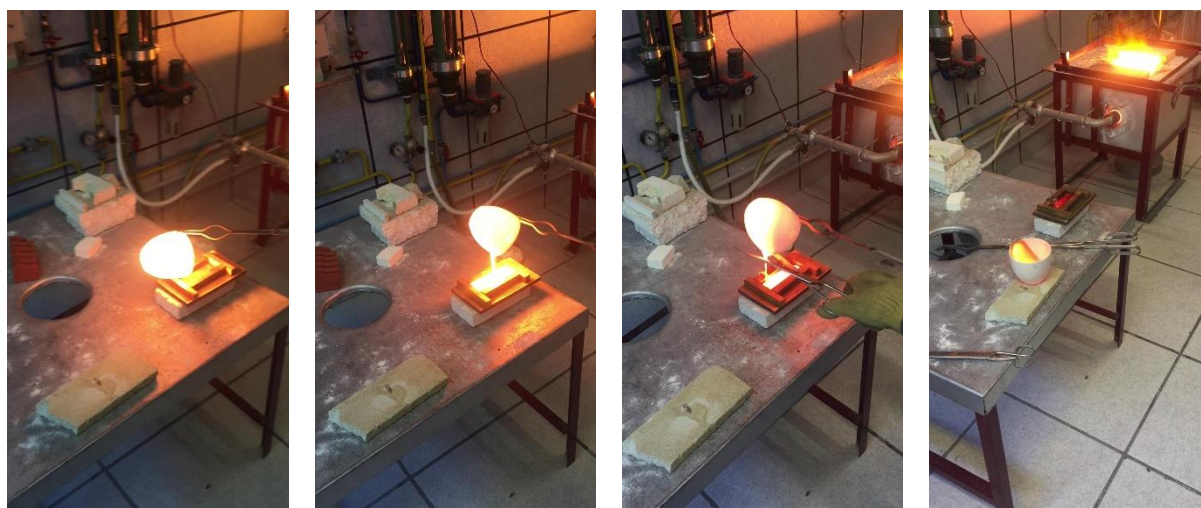


Figura 3.12 Vaciado de vidrio en porta molde.

### 3.4.1. Condiciones del horno de fusión

En la tabla 3.4 se muestra la información de las condiciones de trabajo que se utilizaron para la fusión del vidrio con una duración de 4 horas con diez minutos. Se observa una temperatura inicial del 428°C a 1572°C.

Tabla 3.7 Condiciones de trabajo en el horno para fusión del vidrio

|    | Hora    | Temperatura | Gas [bar] | Aire [bar] |
|----|---------|-------------|-----------|------------|
| 1  | 8:30am  | 425         | -         | -          |
| 2  | 8:50am  | 650         | -         | -          |
| 3  | 9:00am  | 770         | 0.5       | -          |
| 4  | 9:10am  | 945         | 0.6       | 1          |
| 5  | 9:25am  | 1020        | 0.6       | 1          |
| 6  | 9:30am  | 1030        | 0.8       | 1          |
| 7  | 9:35am  | 1100        | 0.9       | 1          |
| 8  | 9:40am  | 1200        | 1         | 2          |
| 9  | 9:45am  | 1245        | 1.1       | 2          |
| 10 | 9:48am  | 1290        | 1.2       | 2          |
| 11 | 9:55am  | 1350        | 1.4       | 3          |
| 12 | 10:00am | 1400        | 1.5       | 3          |
| 13 | 10:05am | 1450        | 1.6       | 3          |
| 14 | 11:00am | 1549        | 1.6       | 3          |
| 15 | 12:00pm | 1560        | 1.6       | 3          |
| 16 | 12:30pm | 1560        | 1.6       | 3          |
| 17 | 12:35pm | 1572        | 1.6       | 3          |
| 18 | 12:40pm | 1572        | 1.6       | 3          |

### 3.5 Análisis muestras polaroscopia

Una vez obtenido el vidrio fundido se enfrió a temperatura ambiente por 6 horas. El espécimen fue analizado por un polaroscopio, se visualizan tensiones en el material. Para poder relajar el vidrio es necesario realizar un recocido en horno. En la figura 3.13. muestra la imagen tomada del polariscopio: el rojo representa las tensiones en compresión mientras que el azul las tensiones de tracción, como se ve a través de los filtros rojo y azul del polariscopio.

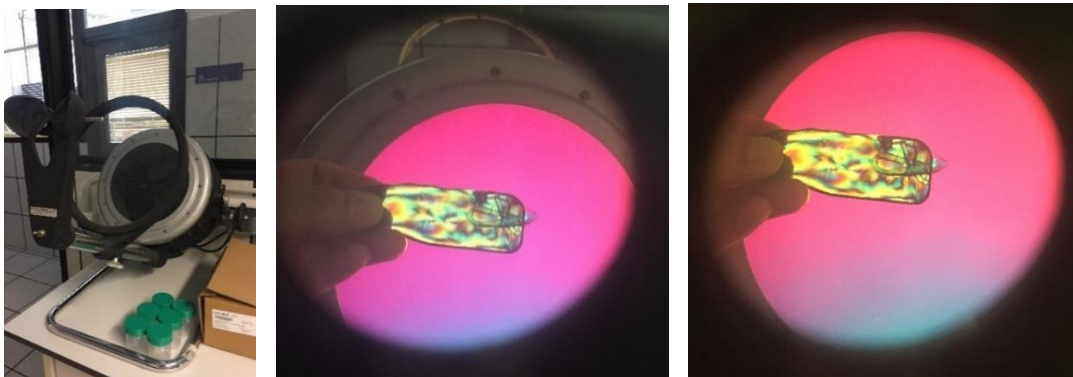


Figura 3.13 Imágenes con polariscopio visualización de esfuerzos residuales.

### 3.6. Recocido y enfriamiento de los especímenes

Una vez que el vidrio ha adquirido su forma, falta todavía someterle a uno de los procesos que mayor atención y cuidado requieren: el de su enfriamiento o recocido. A lo largo de él, el vidrio ha de pasar desde un estado plástico a un estado rígido con la suficiente lentitud para que su estructura se relaje lo más uniformemente posible y adquiera en todos sus puntos el mismo volumen específico. Si el enfriamiento se conduce inadecuadamente, se producen en su seno tensiones mecánicas que le hacen inservible para casi todas sus propiedades, sino que además constituyen un grave riesgo de rotura. El régimen de enfriamiento es especialmente crítico en los vidrios ópticos y en los destinados a la fabricación de termómetros. Para las aplicaciones más comunes no se requiere una relajación tan controlada y son tolerables ciertas tensiones residuales, siempre que estas no sobrepasen de unos  $0.2 \times 10^7 \text{ N/m}^2$  en el vidrio plano.

Lo que busca en el recocido es liberar las tensiones que muestra el espécimen. Para poder recocer la muestra es necesario saber la temperatura de transición vítrea de la formulación ( $T_g$ ). [19]

#### 3.6.1 Condiciones del tratamiento térmico

Con el fin de eliminar las tensiones residuales en los vidrios vaciados, se sometieron a un tratamiento de recocido en un horno eléctrico “Carbolite” programable en una rampa de calentamiento y enfriamiento. A continuación, se muestran las condiciones utilizadas en el horno de recocido.

- a) Temperatura de ascenso  $575^\circ\text{C}$  5 grados por minuto.
- b) Temperatura estable 60min
- c) Temperatura descenso enfriamiento 2 minutos por grado

#### 3.6.2. Muestra analizada en polaroscopia

Después del tratamiento térmico de las muestras, se volvieron a revisar con el polaroscopia y se visualizan las franjas más homogéneas listos para poder cortarse en un disco de diamante.

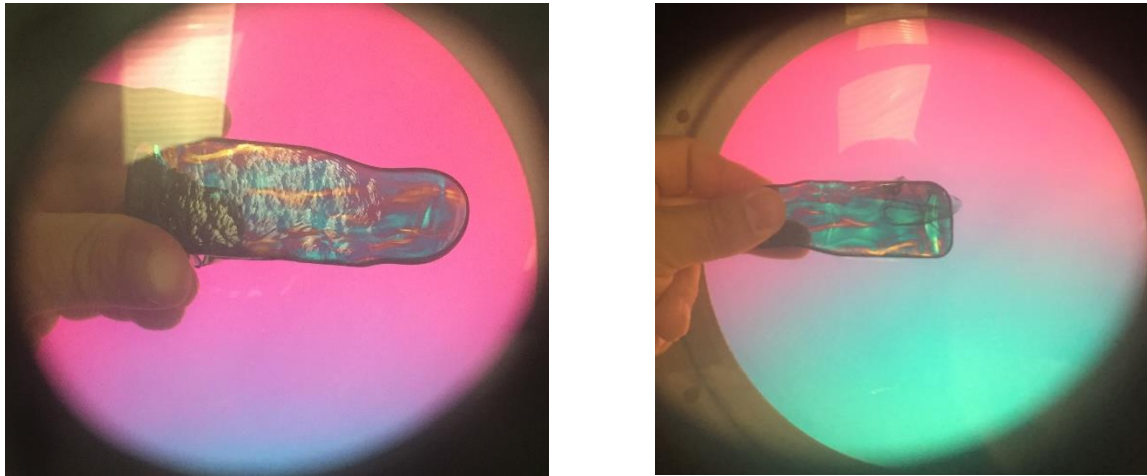


Figura 3.14. Imágenes con polaroscopia bandas más homogéneas después del tratamiento térmico

### 3.7. Preparación de espécimen corte en disco

Se utilizó un equipo de corte con disco liso de diamante para poder cortar el espécimen para su análisis en Dilatometría. En las figuras 3.15 y 3.16 se muestran el equipo de corte. Las dimensiones del espécimen fueron 17.78mm x 5mm x 7mm.



Figura 3.15. Tipo de equipo de corte para muestras.

Y posteriormente se cortaron Láminas de vidrio cortado con micro-cortadora equipo Brillant 210 de espesor de 2 milímetros para análisis de UV-Vis.

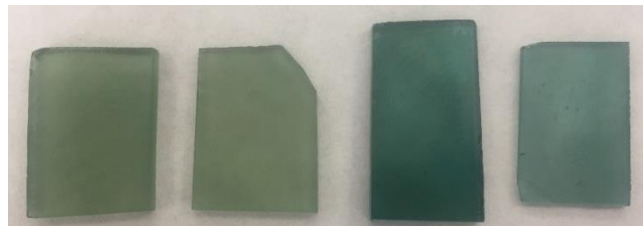


Figura 3.16. Láminas muestra de vidrio

### 3.7.1. Pulido de muestras

Para realizar el pulido de las muestras 1 y 2, se utilizaron diferentes lijas granulometrías (P80, P600, P1200 y 2500) y pulidas con una suspensión de pasta de diamante de un tamaño de  $1\mu\text{m}$ .



Figura 3.17. Equipo para pulir superficies del vidrio

# **CAPITULO IV. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIMENES**

## **Introducción**

En este capítulo se presentan las técnicas de caracterización que se realizó utilizando diferentes equipos como: Microscopia Electrónica de Barrido, Dilatometría, Fluorescencia de rayos X y UV-Vis. El objetivo es obtener información de cada técnica y estudiar sus resultados y correlacionar la información obtenida.

## **CAPITULO IV. CARACTERIZACIÓN DE ESPECIMENES**

### **4.1 Análisis por fluorescencia de Rayos X. (XRF)**

El análisis químico proporciona información sobre la composición elemental de una muestra de material. Se determinó la composición de los vidrios mediante fluorescencia de rayos X, para obtener el porcentaje de óxidos en las muestras.

La espectrometría de rayos X es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo, basado en la medición de longitudes de ondas o energía de rayos X, emitidas por la muestra después de ser bombardeada por una radiación primaria. Para el estudio se realizaron dos métodos para su caracterización elemental. [20,21]

Método de la Perla Fundida.

Las partículas de polvo (0,5000 g) se funde con 6,0000 g tetraborato de litio, para destruir su composición de partículas y mineralógica, a 1200°C durante 11 minutos en una máquina de fusión

El fundido resultante se somete a una colada en forma de perla de vidrio que posteriormente se introduce en el espectrómetro de XRF. En la perla se miden las intensidades de fluorescencia de los rayos x de los elementos requeridos y se analiza la composición química de las cenizas en relación con unas gráficas o ecuaciones de calibrado determinadas previamente y aplicando correcciones para los efectos interelementales. Las ecuaciones de calibrado y las correcciones interelementales se establecen a partir de perlas elaboradas con materiales de referencia certificados. [22]

#### **4.1.1 Preparación de muestra**

Se utilizo una prensa para la molienda de vidrio y un mortero de ágata para el machacado final. muestra preparada 1 gramo.



Figura 4.1. Preparación de 1 gramo muestra para análisis de XRF

**FECHA:** 07-11-2018  
**N° DE MUESTRAS:** 2  
**DENOMINACIÓN:** Vidrios  
**TÉCNICAS EMPLEADAS:** FRX  
**PERSONA CONTACTO:** Francisco Muñoz, Jorge Anguiano L.

Los análisis se han realizado empleando la curva de análisis semicuantitativo de IQ+, y análisis cuantitativo de Sílice-Alúmina, analizando las muestras como perla.

**Preparación de las muestras: Perla** (Fusión de 0.3000 g de muestra y 5.5 g de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )

Resultados expresados en % en peso como óxido

Tabla 4.1 Resultados XRF de dos muestras

|                                    | NaCaFeSi-1 **<br>(%) | NaCaFeSi-2<br>(%) |
|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 68.0                 | 74.6              |
| <b>NaO<sub>2</sub></b>             | 9.96                 | 10.7              |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0.56                 | 0.44              |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1.14                 | 1.16              |
| <b>CaO</b>                         | 8.1                  | 8.0               |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1.39                 | 1.36              |
| <b>MgO</b>                         | 3.45                 | 3.54              |

Análisis XRF muestra en solido

A continuación, se muestran los resultados de las muestras en equipo MiniPal.

Tabla 4.2 Resultados XRF de muestras

|                                    | <b>NaCaFeSi-1 **<br/>(%)</b> | <b>NaCaFeSi-2<br/>(%)</b> |
|------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 73.08                        | 73.83                     |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 11.91                        | 11.45                     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0.68                         | 0.557                     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1.235                        | 1.035                     |
| <b>CaO</b>                         | 8.19                         | 8.67                      |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1.40                         | 1.36                      |
| <b>MgO</b>                         | 3.33                         | 2.86                      |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0.119                        | 0.121                     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0.046                        | 0.049                     |

## 4.2. Análisis de dilatómetria

El coeficiente de dilatación es una de las propiedades de mayor importancia tecnológica en los vidrios, ya que influye sobre algunas de sus características (como, por ejemplo, la resistencia al choque térmico), lo cual limita su utilización para ciertas aplicaciones (sistemas ópticos, uniones vidrio-vidrio o vidrio con otros materiales) y condiciona el desarrollo de ciertas etapas del proceso de fabricación (recocido, tensionado, etc.). [23]

La dilatación térmica de los vidrios depende fundamentalmente de su composición y de su historia térmica. Además, resulta de vital importancia cuando forma parte de materiales multicapa.

Este dilatómetro está provisto de un regulador de temperatura Netzsch Gerätebau modelo 410 y un soporte de sílice.

Permite realizar curvas de dilatación,  $dL/L_0 = f(T)$ , medidas del coeficiente de dilatación ( $\alpha(T_1 - T_2)$ ) y de temperaturas de transformación. Las muestras deben ser sólidas o polvos compactados de forma cilíndrica o prismática, con una longitud máxima de 15 mm y dos caras plano-paralelas. [24]

### 4.2.1 Condiciones de trabajo

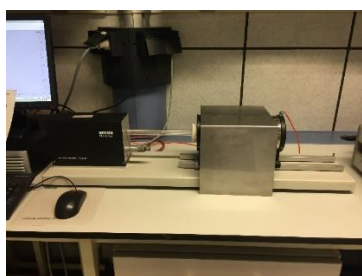
Intervalo de temperatura de trabajo: ambiente a 800 °C

Velocidad de calentamiento 5°K/min

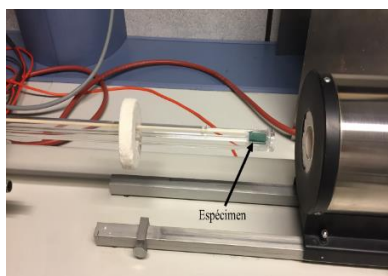
Máximo rango de medida  $dL = \pm 2500 \mu m$

Programa de temperatura con un máximo de seis segmentos

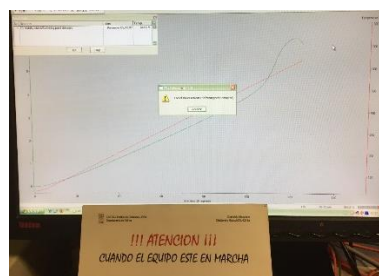
Posibilidad de trabajo en atmósfera inerte.



a) Equipo Dilatómetro



b) Colocación de espécimen en tubo



c) Comportamiento de espécimen

Figura 4.2. Preparación de muestra para laboratorio dilatometría

Cuando la temperatura de un cuerpo solido se eleva desde  $T$  hasta  $T + \Delta T$ , su longitud  $l$  sufre un alargamiento  $\Delta l$ . El coeficiente de dilatación medio entre ambas temperaturas viene dada por la relación:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}$$

Y puede definirse como el alargamiento por la unidad de la longitud al elevarse su temperatura un grado. Su valor se expresa en  $K^{-1}$  [25]

El coeficiente de expansión térmica es definido como el grado de expansión dividido entre el cambio de temperatura.

#### 4.3 Espectroscopia UV Visible

Una de las técnicas más utilizadas para este estudio es la espectrofotometría visible ya que permite cuantificar el estado de oxidación de elementos químicos. Los espectros de absorción electrónica se obtuvieron usando un equipo espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 950 UV-Vis como el que se muestra en la figura 4.3. El rango de longitud de onda de 100-800 nm a temperatura ambiente. [26]

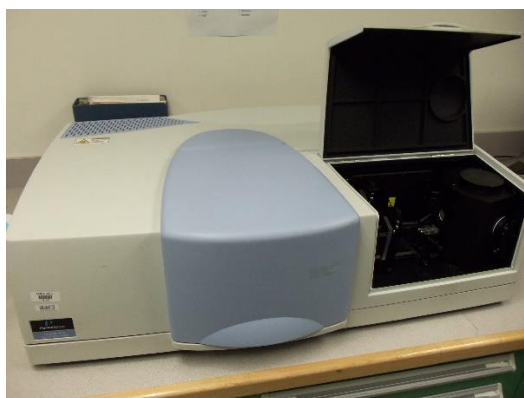


Figura 4.3. Equipo Perkin Elmer Lambda

La Figura 4.4 se muestra el espectro de la muestra analizada en donde está en coordinación tetraédrica y octaédrica, y se posiciona el hierro con estados de oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  que determinan las bandas de absorción de iones a 380 nm, 420 nm y 440 nm.

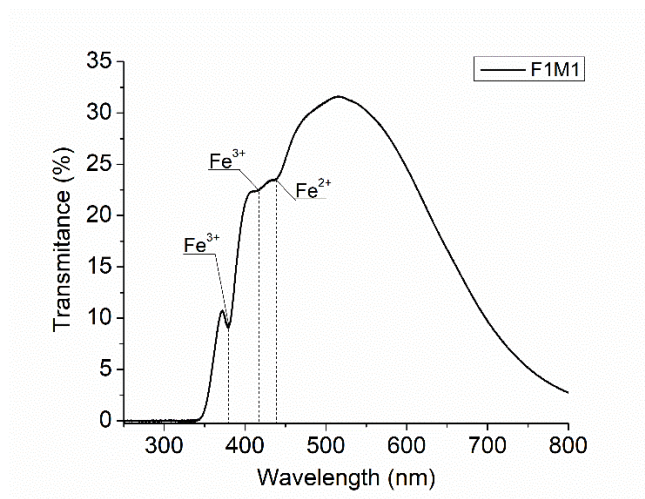


Figura 4.4 Espectro absorcion Uv-VIS muestra

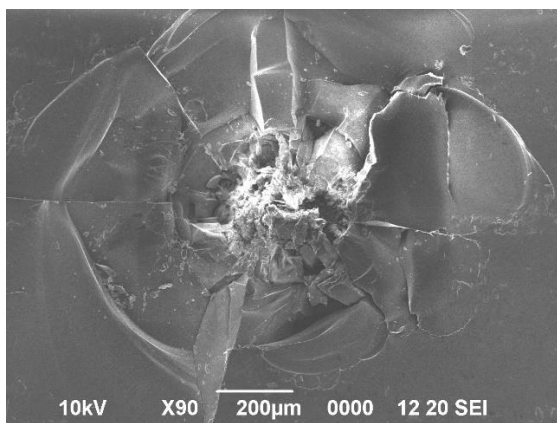
#### 4.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La caracterización microestructural de las muestras de vidrio se ha llevado a cabo mediante microscopia electrónica (SEM y EDX), estudiando las diferentes fases que presenta el material, así como su forma y distribución de la topografía de la superficie. La superficie fue indentada con un durómetro rockwell. En la figura 4.1 se muestran micrografías de la topografía que fueron analizadas con el SEM.

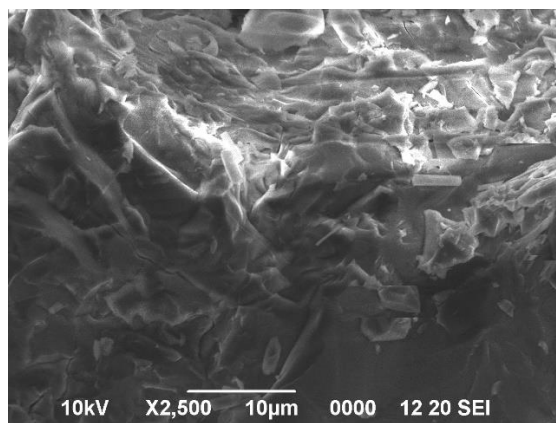
Los objetivos de la caracterización de este material por medio del SEM son:

1. Observar la topografía de las superficies.
2. Analizar el mecanismo de fractura.
3. Detectar impurezas en las muestras.
4. Analizar el material con EDS (Detector de Energía Dispersa) en diferentes puntos y zonas de la muestra.

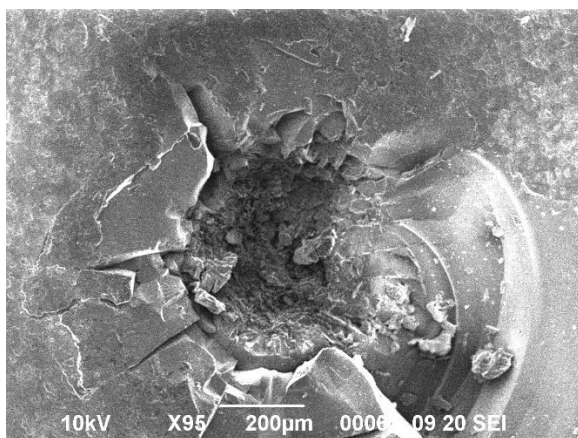
A continuación, se muestran la siguiente figura 4.5 con imágenes donde se observa el resultado del análisis con el microscopio electrónico de barrido.



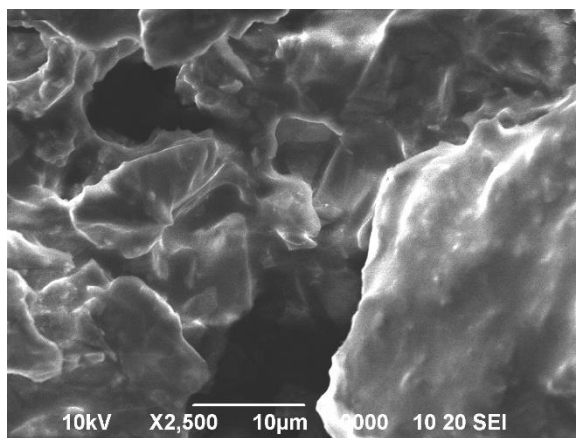
Muestra 1 (a). 90x



Muestra 1 (b). 2500x



Muestra 2. 95x



Muestra 2. 2500x

Figura 4.5. Micrografías topografías de las muestras 1 y 2 en diferentes aumentos.

# **CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION**

## **Introducción**

En este capítulo se resumen los resultados y conclusiones del trabajo efectuado durante este proyecto doctoral. Asimismo, se enuncian las principales aportaciones realizadas en la presente tesis. Finalmente, se indican las futuras líneas de investigación que son prioritarias para seguir avanzando en la obtención de más información con técnicas de caracterización avanzadas.

## CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.2 Resultados de dilatación térmica

En la gráfica 5.1 se muestra un primer tramo rectilíneo en ascenso, donde se interrumpe a una temperatura de 515°C. Luego, se genera una curva donde hay un cambio de dirección y un aumento progresivo de la pendiente hasta alcanzar los 570°C, después de eso, una nueva sección rectilínea comienza nuevamente en el punto máximo de 625.2°C. Al final de la curva, la pendiente comienza a descender debido a una contracción del material. El comportamiento del gráfico es una comprobación de un vidrio de silicato industrial que coincide con la bibliografía estudiada. [28,29]

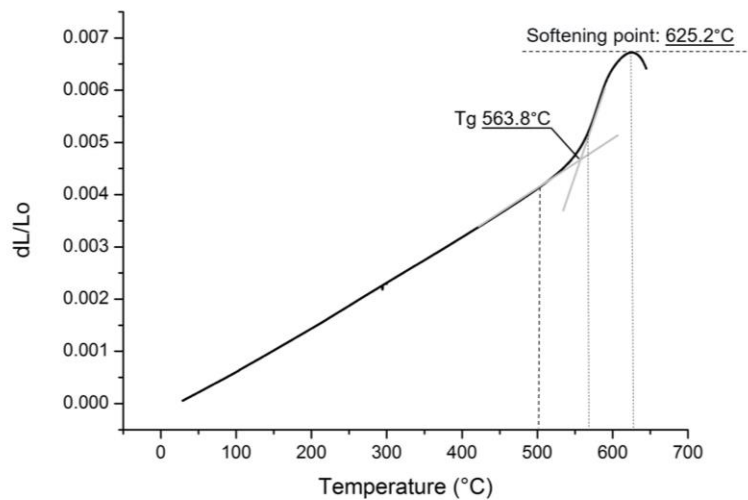


Figura 5.1. Curva de dilatación térmica de un vidrio recocido

Efectivamente, la curva de dilatación térmica pone cualitativamente de manifiesto el grado de relajación estructural del vidrio y las desviaciones de su volumen específico con respecto a la que alcanzaría en un enfriamiento ideal.

En la tabla 5.1, 5.2 se muestran los valores del coeficiente de dilatación térmica de los vidrios estudiados en las muestras 1 y 2.

Tabla 5.1 Valores de coeficiente de dilatación térmica muestra 1.

|                                   |                                 |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Temperatura de transición vítrea  | 563.8°C                         |
| Temperatura de ablandamiento      | 625.2°C                         |
| Coeficiente de expansión térmica: | $6.66124 \times 10^{-6} K^{-1}$ |

Tabla 5.2 Propiedades térmicas calculadas para muestra 2.

|                                   |                              |
|-----------------------------------|------------------------------|
| Temperatura de transición vítrea  | 560°C                        |
| Temperatura de ablandamiento      | 625°C                        |
| Coeficiente de expansión térmica: | $7.05 \times 10^{-6} K^{-1}$ |

### 5.3 Resultados de UV-Visible

El color del vidrio es el resultado de la absorción y dispersión de la radiación visible por iones y partículas metálicas. Dependerá significativamente del estado de oxidación y de la concentración de los elementos que lo componen. Una de las técnicas más utilizadas para este estudio es la espectrofotometría visible

ya que permite cuantificar el estado de oxidación de elementos químicos. La figura 5.2 muestra que los iones  $Fe^{3+}$  están formando coordinadas tetraédricas de  $[FeIII O_4]$  que determinan las bandas de absorción de iones a 380 nm, 420 nm y 440 nm. Este comportamiento indica que el vidrio se fundió en una atmósfera oxidante. [30,31,40]

Cabe mencionar, que en este proyecto los resultados de UV-Vis presentaron la relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  de acuerdo con la gráfica, a su vez, también influye una serie de variables como son: la composición del vidrio, la temperatura de fusión, la velocidad de enfriamiento, la atmósfera del horno, etc. Puesto que las composiciones han sido fundidas en las mismas condiciones, cabe aclarar que es la variación en la composición del vidrio de partida la que origina las diferencias en el valor de la relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

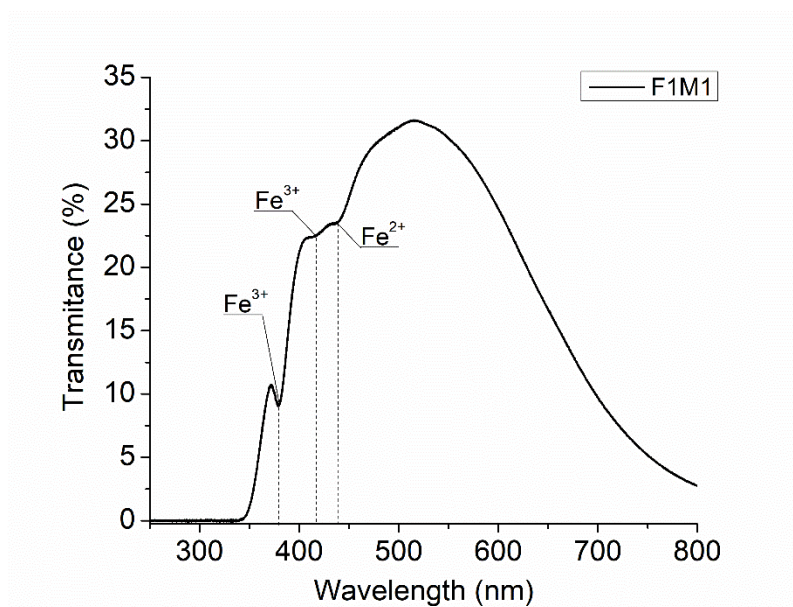


Figura 5.2 Curva de transmitancia del espectro UV-Vis muestra un vidrio.

#### 5.4. Resultados del análisis de composición química por XRF

La espectrometría de rayos X es un método de análisis elemental cualitativo y cuantitativo no destructivo, basado en la medición de longitudes de onda o energía de rayos X emitida por la muestra después de ser bombardeada por radiación primaria. El primer estudio se realizó mediante la preparación de una muestra de polvo utilizando el método de la perla fundida. En la figura 5.3 se muestra la gráfica con los porcentajes de la composición química. [33,38,45]

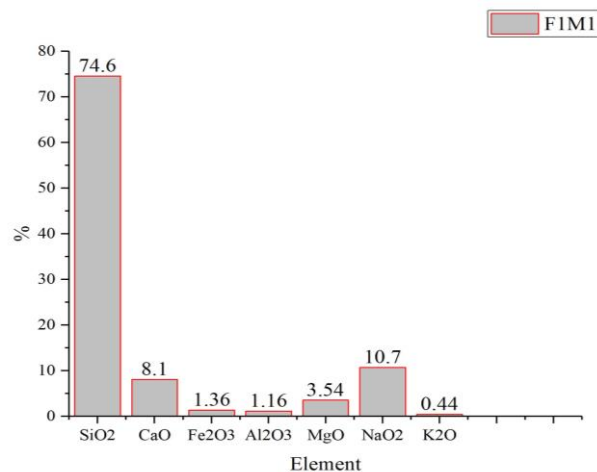


Figura 5.3 Resultado de la composición química del método de la perla fundida

El segundo estudio se realizó con una muestra sólida utilizando un dispositivo calibrado PANalytical Epsilon 3 XL. En la Figura 5.4, el resultado de los elementos muestra una baja concentración e impurezas de SO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>.

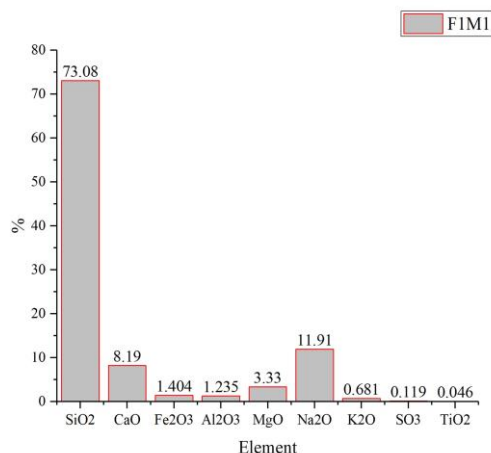


Figura 5.4 Resultado de la composición química muestra solida

En la Figura 5.5, se muestra la correlación de las técnicas de caracterización elemental utilizadas con el equipo mencionado anteriormente. También se muestra una pequeña variación en los elementos, pero ambas técnicas son confiables.

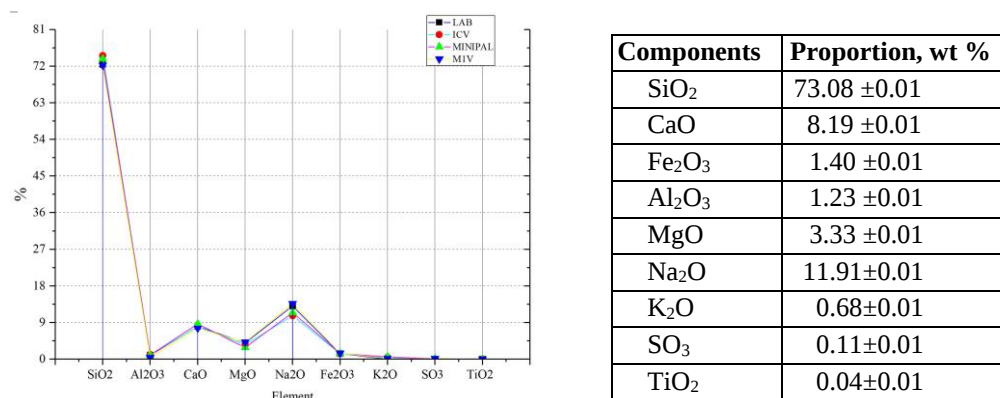


Figura 5.5 Correlación de las composiciones químicas.

## 5.5 Resultados del análisis de defecto SEM/EDX

La topografía de la superficie de las muestras indentadas se observó con un microscopio electrónico de barrido como se muestran en las figuras 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9. Posteriormente, se realizó un análisis

de cuatro puntos con el EDX para analizar qué elementos se presentan en los diferentes puntos seleccionados. En el capítulo IV de resultados, se muestra la figura 4.2, en donde no se visualizó ningún defecto y se muestran los elementos homogéneos.

En este análisis se analizaron cuatro diferentes puntos de cada muestra. En la figura 5.6 y 5.7 se identificaron los elementos de composición más sobresalientes en la como lo es el Si, Na, Mg, Ca y Al. Se visualizan diferentes zonas de fractura causados por la indentación y marcas de fractura como la zona de estrías. [35,36]

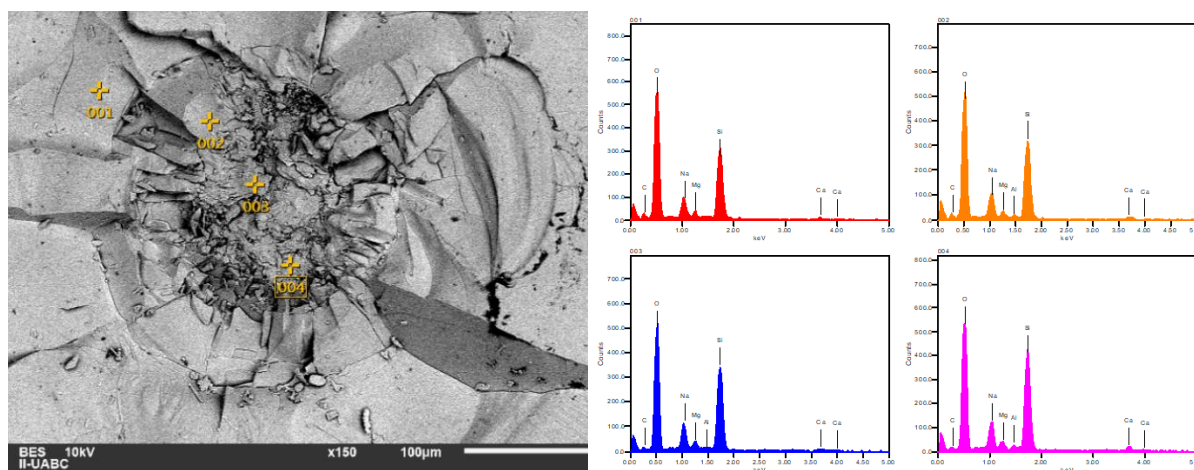


Figura 5.6 Muestra 1. Análisis puntual zonas 001, 002, 003 y 004. de la muestra de vidrio.

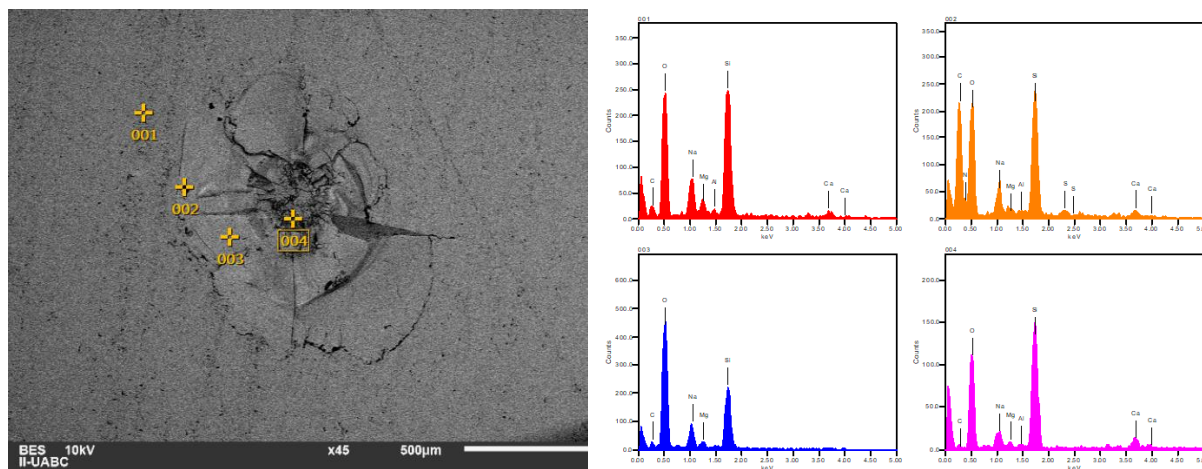


Figura 5.7 Muestra 1. Análisis puntual zonas 001, 002, 003 y 004. de la muestra de vidrio.

En esta imagen 5.7 se muestra la topografía, en la superficie la presencia de fractura radial causado por el indentador del espécimen analizado. En el punto 001 se muestra la topografía homogénea. En el punto 002 y 003 se visualiza dentro la fractura y punto 004 en el espectro se visualiza los elementos de la composición química homogénea.

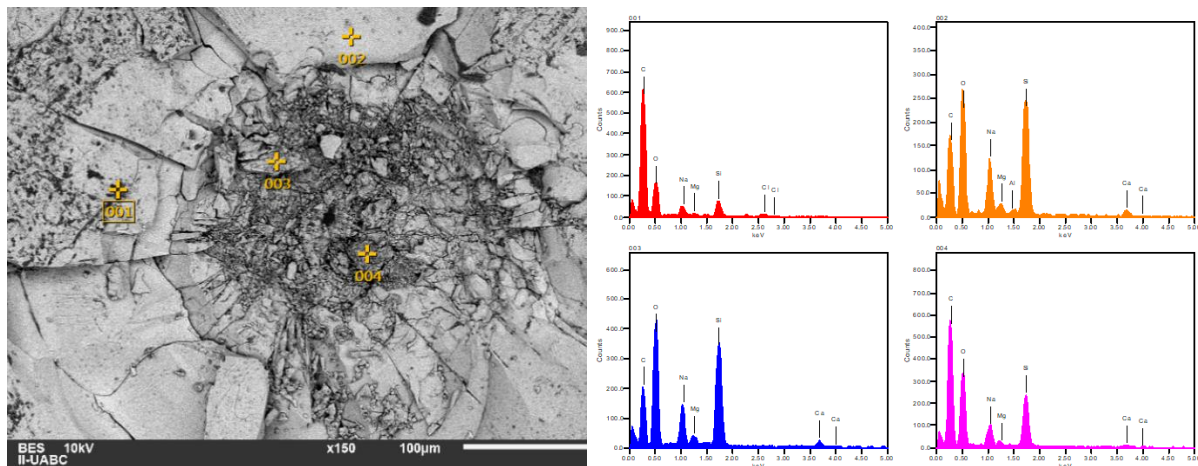


Figura 5.8 Muestra 2. Análisis puntual zonas 001, 002, 003 y 004. de la muestra de vidrio. Se visualizan los picos de los óxidos del material. El pico más representativo es el SiO<sub>2</sub>.

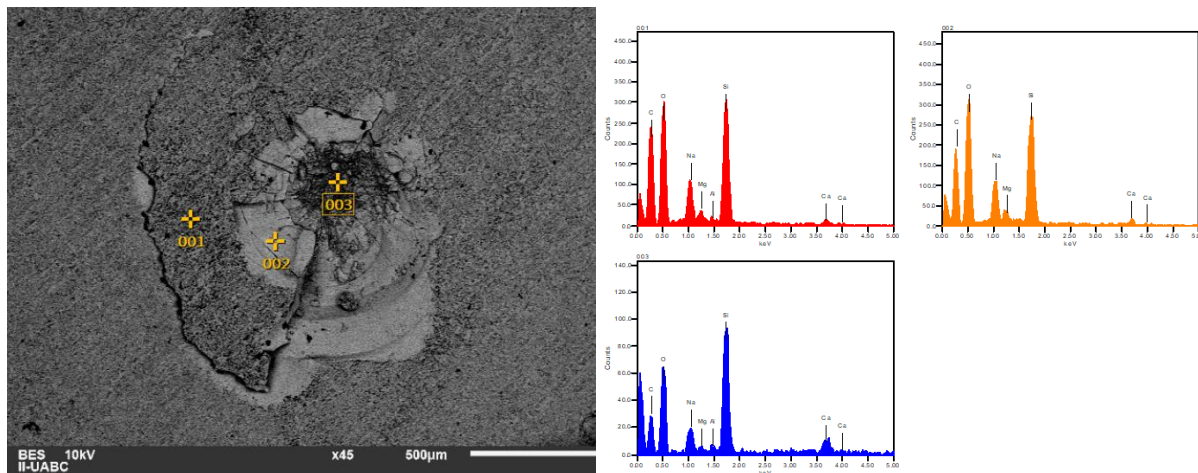


Figura 5.9. Muestra 2. Análisis puntual en cuatro zonas de la muestra de vidrio. Se visualizan los picos de los óxidos del material. El pico más representativo es el SiO<sub>2</sub>

En la Figura 5.9 se muestra el análisis por EDS. Donde se muestra una micrografía de la imagen de la muestra tomada y un espectro, donde se identifican los elementos en los picos de un

histograma espectral de un punto elegido de la muestra, en este caso se muestran la caracterización del material como: sílice, sodio, porcentaje bajo de aluminio y calcio.

## 5.6 Conclusiones

El presente estudio se centró en la preparación de un vidrio de silicato con contenido de óxido de hierro 1.4 gramos y una caracterización microestructural de sus propiedades para análisis de fallas de defectos, y se concluye lo siguiente:

- a) Cumplimiento del 100% de las metas planteadas, donde se realizó la fundición de un vidrio de silicato, logrando las condiciones para su fusión en un horno de aire gas.
- b) La fusión del material se logró replicar con las mismas variables de un proceso de vidrio flotado, en donde se obtuvo el procedimiento con las condiciones de mezcla aire-gas adecuadas para realizar la fusión a una temperatura de 1575°C, y así poder utilizarlo para futuras formulaciones.
- c) Se realizaron los cálculos de estequiometría para determinar los porcentajes de los óxidos, utilizando una mezcla homogénea de 72.00 g de SiO<sub>2</sub>, 1.00 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14.27 g de CaCO<sub>3</sub>, 4.00 g de MgO, 22.23 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 1.40 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se sintetizó un vidrio utilizando materia prima como reactivos del laboratorio, a partir de una mezcla calcinada a 1100°C durante 6 horas. La mezcla se fundió a 1575°C siguiendo el perfil de calentamiento industrial. Se obtuvo un vidrio con excelentes propiedades de viscosidad y características visuales, una buena homogeneización y transparencia, con un tamaño de burbujas adecuado lo cual permitió su remoción durante la etapa de fusión y disminuyó el tiempo total de estancia en el horno.
- d) Los resultados de la caracterización elemental por fluorescencia de rayos X (XRF) revelaron que los porcentajes de los óxidos de las muestras se encuentran dentro de los rangos de formulación de acuerdo con la formulación utilizada con las referencias bibliográficas consultadas y la composición a nivel industrial.

- e) En resultados de la caracterización por UV-Visible, se determinó que el color producido por el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  varía a medida que el porcentaje disminuye el valor de la relación  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  de un color azul a un amarillento ya que debe de existir un equilibrio. En cuanto a la coordinación del hierro en estos vidrios, en todos los casos, la red vítrea adopta la coordinación tetraédrica que actúa como formador de red y existe una relación entre los iones de  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ .
- f) Los resultados de microscopía electrónica de barrido y EDX comprueban que controlando las variables de temperatura y tiempo de fusión y los elementos en porcentajes calculados en el proceso de fusión, se puede obtener un vidrio de calidad homogénea que ayudará a la disminuir defectos siempre y cuando se controle el proceso de fusión.
- g) Es importante enfatizar que las empresas vidrieras al realizar sus estudios de caracterización al determinar defectos en sus procesos no se limiten solo aplicar técnicas de caracterización básicos como: si no que se deben aplicar otras técnicas más avanzadas las cuales darán información completa de la estructura y poder así determinar con más exactitud la causa del defecto presentado.

## 5.7 Recomendaciones

En la caracterización microestructural se puede indicar que:

- h) Se recomienda realizar una caracterización mediante Espectroscopia Mössbauer para determinar el estado de oxidación y la coordinación de los átomos de hierro.
- i) Realizar más corridas de fundiciones de vidrio reduciendo el porcentaje de óxido de hierro, caracterizarlo y correlacionarlo con los datos obtenidos en este proyecto de investigación.
- j) Realizar un estudio de caracterización IR/Raman para análisis del Índice de polimerización (IP) de estructura vítrea para conocer su influencia con contenido de óxido hierro.

## 5.8 TRABAJOS FUTUROS

Como líneas futuras de investigación derivadas de este trabajo, se encuentran:

- a) Realizar un estudio de dureza de las muestras utilizando microdureza Vickers para su estudio y poder publicar los resultados como una aportación.
- b) Realizar un estudio de flexión para determinar las de propiedades mecánicas.
- c) Acondicionar el horno que ya se tiene y patentarlo como un modelo de utilidad para replicar procesos industriales que aporten información a la industria del vidrio de nuevas formulaciones.
- d) Proponer estudio de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN) para extraer información directa sobre índices de coordinación, distancias y ángulos de enlace, además de información sobre la geometría estructural.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Consumo de vidrio y sus insumos*. (n.d.). Retrieved October 31, 2021, from <https://guiaquimica.mx/articulo/110/consumo-de-vidrio-y-sus-insumos>
- [2] *Producción mundial del vidrio | Arkiplus*. (n.d.). Retrieved November 4, 2021, from <https://www.arkiplus.com/produccion-mundial-del-vidrio/>
- [3] *Fabricación de Vidrio y Productos de Vidrio: Salarios, producción, inversión, oportunidades y complejidad | Data México*. (n.d.). Retrieved November 4, 2021, from <https://datamexico.org/es/profile/industry/glass-and-glass-product-manufacturing>
- [4] N. J. M. Fernández, *El Vidrio*, Tercera ed., C. S. d. I. Científicas, Ed., Madrid: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003.
- [5] A. Fluegel, "Thermal Expansion Calculation of Silicate Glasses at 210°C, Based on the Systematic Analysis of Global Databases," *Glass. Technol.* 51(5) page 4, 2010.
- [6] S. T. Palomar, «Guía para estudiar el color de un vidrio,» p. 3, 2015.
- [7] N. J. Fernández, «Tendencias Actuales de la Investigación en el campo del vidrio,» *Boletines Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, pp. 385-394, 1986.
- [8] N. J. Fernández, «Características de las materias primas para la fusión de diferentes vidrios,» *Boletines Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, pp. 449-460, 1989.
- [9] K. J. Rao, *Structural Chemistry of Glasses*, vol. First, ELSEVIER SCIENCE Ltd, 2002, p. 585.
- [10] Zachariasen, W. H. (1932). THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
- [11] Fernández Navarro, J. M. (1968). Nucleación y cristalización en vidrios. *Bol. Soc. Esp. Cerám*, 7(4), 432–458. <http://boletines.secv.es/upload/196807431.pdf>
- [12] Hägg, G. (1935). The Vitreous State. *The Journal of Chemical Physics*, 3(1), 42–49. <https://doi.org/10.1063/1.1749551>
- [13] H. Scholze, *Glass Nature, Structure, and Properties*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] J. M. Rincón, «Materias Primas para la Industria del vidrio,» Instituto E. Torroja de Ciencias de la construcción, CSIC.
- [15] Barreda, M. F. G. (2005). *Estudio cinético de la disolución de componentes de una frita en medio acuoso*. <https://www.tdx.cat/handle/10803/10388#page=1>

- [16] S. S. Owoeye, O. T. Sanya, I. J. Akinruli, and T. G. Oladipo, “Experimental investigation on microstructure characteristics and mechanical behavior of a developed bi-treated soda-lime glass,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidrio.*, 2019.
- [17] Aktas, B., Albaskara, M., Yalcin, S., & Dogru, K. (2017). Mechanical properties of soda-lime-silica glasses with variable peanut shell contents. *Acta Physica Polonica A*. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.511>
- [18] Bansal, N. P., & Doremus, R. H. (2013). Handbook of Glass Properties. In Handbook of Glass Properties. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-21785-5>
- [19] Carter, C. B., & Norton, M. G. (2013). Ceramic materials: Science and engineering. In *Ceramic Materials: Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>
- [20] Cardi Taylor. (2015). Introducción al Diseño de Experimentos Introducción. *Scielo*, 3–19. <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/Disenno/IntroDE.pdf>
- [21] Fluegel, A. (2010). Thermal Expansion Calculation of Silicate Glasses at 210°C, Based on the Systematic Analysis of Global Databases. *Glass Technology*, 51(5):191-201.
- [23] Glass: nature, structure, and properties. (1992). Choice Reviews Online. <https://doi.org/10.5860/choice.29-2717>
- [24] Hand, R. J., & Tadjiev, D. R. (2010). Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.007>
- [25] Shelby, J. E. (2007). Introduction to Glass Science and Technology. In *Introduction to Glass Science and Technology*. <https://doi.org/10.1039/9781847551160>
- [26] Kothiyal, G. P., Ananthanarayanan, A., & Dey, G. K. (2012). Glass and glass-ceramics. In *Functional Materials*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00009-X>
- [27] J. G. Rocha, V. Correia, M. Martins, and J. M. Cabral, “Dilatometer for characterization of thermal expansion of ceramic samples,” in *IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference)*, 2009.
- [28] Kotz, F., Arnold, K., Bauer, W., Schild, D., Keller, N., Sachsenheimer, K., ... Rapp, B. E. (2017). Three-dimensional printing of transparent fused silica glass. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature22061>
- [29] Kothiyal, G. P., Ananthanarayanan, A., & Dey, G. K. (2012). Glass and glass-ceramics. In *Functional Materials* (pp. 323–386). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00009-X>

- [30] Le Bourhis, E. (2014). Glass: Mechanics and Technology: Second Edition. In *Glass: Mechanics and Technology: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9783527679461>
- [31] Owoeye, S. S., Sanya, O. T., Akinruli, I. J., & Oladipo, T. G. (2019). Experimental investigation on microstructure characteristics and mechanical behavior of a developed bi-treated soda-lime glass. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.002>
- [32] Puche-Roig, A., Martín, V. P., Murcia-Mascarós, S., & Puchades, R. I. (2008). Float glass colouring by ion exchange. *Journal of Cultural Heritage*. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.08.006>
- [33] Rocha, J. G., Correia, V., Martins, M., & Cabral, J. M. (2009). Dilatometer for characterization of thermal expansion of ceramic samples. *IECON Proceedings (Industrial Electronics Conference)*. <https://doi.org/10.1109/IECON.2009.5414829>
- [34] Synowicki, R. A., Johs, B. D., & Martin, A. C. (2011). Optical properties of soda-lime float glass from spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.110>
- [35] Cormier, L., Akira Takada, J., Parker, A., & Duran, K. B. (2018). *Teaching Glass Better: 10th Anniversary of the ICG Summer School*, ICG; International Commission of Glass. International Commission on Glass (ICG).
- [36] Soda-Lime Glass. (2015). In *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5491-5\\_200244](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5491-5_200244)
- [37] Uusitalo, O. (2014). Float glass innovation in the flat glass industry. In *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06829-9>
- [38] Uusitalo, O., & Mikkola, T. (2010). Revisiting the case of float glass: Understanding the industrial revolution through the design envelope. *European Journal of Innovation Management*. <https://doi.org/10.1108/14601061011013212>
- [39] Varshneya, A. K., & Mauro, J. C. (2019). Glass compositions and structures. In *Fundamentals of Inorganic Glasses*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816225-5.00005-5>
- [40] Ledbetter, Stephen R., Andrew R Walker, and Alan P Keiller. "Structural Use of Glass." *Journal of Architectural Engineering* 12, no. September (2006): 137–49. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1076-0431\(2006\)12:3\(137\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1076-0431(2006)12:3(137)).

- [41] Kothiyal, G. P., Ananthanarayanan, A., & Dey, G. K. (2012). Glass and glass-ceramics. In *Functional Materials* (pp. 323–386). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00009-X>
- [42] M. Romero, J. Rincón, S. Musik y W. Kozhukharov, «Caracterización estructural de vidrios con altos contenidos de óxidos de hierro obtenidos a partir de un residuo de la hidrometalurgia del zinc,» *Revista metalúrgica*, pp. 317-323, 1997.
- [43] Nascimento, M. L. F. (2014). Brief history of the flat glass patent - Sixty years of the float process. *World Patent Information*, 38, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.wpi.2014.04.006>
- [44] A. J. Tamargo, «Efecto del contenido en hierro y del espesor del vidrio soporte sobre la reflectancia de los espejos utilizados en la captación de la energía solar,» *Boletines de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, pp. 387-394.
- [45] Fernández, A., Esperanza, C., & San Ildefonso, S. A. (1971). Estudio del recocido industrial. *Boletines Sociedad de Cerámica y Vidrio*. <http://boletines.secv.es/upload/197110193.pdf>
- [46] Aissou, S., Bouzidi, N., Cormier, L., Bonet-Martinez, E., & Merabet, D. (2018). Improvement of mechanical and optical properties of Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> glasses based on dune sand. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 57(6), 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.05.002>
- [47] RINCON, J., CALLEJAS, P., & CAPEL, F. (1989). Fractografía de vidrios y materiales vitrocerámicos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 28(4), 257–267. <http://boletines.secv.es/upload/198928257.pdf>
- [48] Tamayo, A., Pérez-Villar, S., Rubio, F., Rodríguez, M. A., Rubio, J., & Oteo, J. L. (2009). Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-mediante espectroscopías IR y Raman. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 48(5), 237–243. <http://boletines.secv.es/upload/2009112084018.200948237.pdf>
- [49] Müller, H., Strubel, C., & Bange, K. (2006). Characterization and identification of local defects in glass. *Scanning*, 23(1), 14–23. <https://doi.org/10.1002/sca.4950230103>
- [50] *120 Years in Glass | Glass Magazine*. (n.d.). Retrieved October 31, 2021, from <https://www.glassmagazine.com/article/120-years-glass>
- [51] Musgraves, J. D., Hu, J., & Calvez, L. (2019). *Springer Handbook of Glass* (J. D. Musgraves, J. Hu, & L. Calvez (eds.)). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>

## ANEXOS



Mexicali, B.C. a 13 de enero de 2021

### A quien corresponda:

Por medio de la presente me permito confirmar que el proyecto de investigación **“Caracterización mediante fractografía del mecanismo de falla por defectos en vidrio plano”** a cargo del alumno Jorge Anguiano Lizaola con matrícula 118942 y la Dra. Lidia Esther Vargas Osuna, de la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, tiene aplicación en la industria de vidrio plano que represento y es pertinente y con amplia aplicación en la empresa ya que se cuenta con procesos donde se puede aplicar la caracterización en muestras de vidrio con defectos como una alternativa para el estudio de materiales vitrocerámicos. Cabe destacar que este tipo de proyectos favorece la vinculación y colaboración de las instituciones de educación superior con la industria.

Sin más por el momento quedo a sus órdenes.

Atentamente

Ing. Laura Alvarez Rousse

**VIDRIERA MONTERREY, S.A. DE C.V.**  
Calzada Industrial Palaco No. 2150  
Col. Dos Div. Dos. Mexicali, B.C.  
Reg. Patronal Z3228115104  
Recursos Humanos

**Jefe de departamento laboratorio Húmedo  
Vidrio y Plano de México, S.A de C.V**



A quien corresponda:

Mediante la presente, se extiende una invitación a D. Jorge Ignacio Anguiano Lizaola, con número de pasaporte G13662015 y estudiante de Doctorado en Ciencias e Ingeniería en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, para la realización de una estancia de formación en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC en el periodo comprendido entre el 1 de octubre y el 2 de noviembre de 2018. Durante su estancia en el ICV estará adscrito al departamento de Vidrios y adquirirá conocimientos en la preparación y caracterización básica de vidrios de silicato con contenidos variables de Fe, teniendo como supervisor al Dr. Francisco Muñoz Fraile.

Esta invitación no implica en ningún caso compromiso económico ni contractual con el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, de tal manera que los gastos de desplazamiento, alojamiento y manutención correrán a cargo del estudiante.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo la presente

En Madrid, a 18 de mayo de 2018



Fausto Rubio Alonso

Director del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

A la atención de D. Jorge Anguiano Lizaola,

A quien corresponda,

Mediante el presente documento se certifica que D. Jorge Anguiano Lizaola, con número de pasaporte G13662015 y estudiante de doctorado en Ciencias e Ingeniería en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Baja California, ha completado una estancia de formación en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC desde el 1 de octubre al 2 de noviembre del presente año. Durante dicho periodo, se han preparado vidrios de silicato sodo-cálcicos conteniendo hierro y se ha llevado a cabo su caracterización mediante dilatometría, análisis químico y espectroscopia UV-visible, y se han preparado muestras sobre las que el estudiante continuará con los estudios de propiedades mecánicas y su modelización.

Y para que conste a los efectos oportunos, se firma la presente en Madrid,

a 5 de noviembre de 2018.

VºBº EL DIRECTOR



D. Fausto Rubio Alonso

El responsable de la estancia



D. Francisco Muñoz Fraile



August 2019

**TO WHOM IT MAY CONCERN**

P r e s e n t

This is to certify that *Jorge Ignacio Anguiano Lizaola, Lidia Vargas Osuna, Eduardo Cabrera Cordoba, Virgina Garcia Angel, Cesar Sanchez Ocampo* presented the contribution: **DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE VIDRIO SILICATO DE APLICACIÓN INDUSTRIAL** as **Oral** modality, in the Innovation and Technology Transfer Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

**Heberto Balmori Ramirez**  
*President*



SF1-0019





El Instituto de Cerámica y Vidrio  
otorga el siguiente certificado  
a:

***D. Jorge Anguiano Lizaola***

por su asistencia al 3<sup>er</sup> curso de  
**“Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido”**  
con una duración de 20 horas  
celebrado del 23 al 25 de octubre de 2017

Madrid a 25 de octubre de 2017  
Director del ICI



|                                                                                                       |                                                                                                                                            |                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <br>RESEARCH ARTICLE | METHOD FOR MANUFACTURING SILICATE GLASSES ON A SMALL SCALE AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION                                                 | NUCLEONICS<br><br>Particle accelerators |
|                                                                                                       | Jorge Anguiano Lizaola, Lidia Vargas Osuna, Eduardo Cabrera Córdoba, Jesús Mora Ramírez, Virginia Ángel García, Miriam Siqueiros Hernández |                                         |

## METHOD FOR MANUFACTURING SILICATE GLASSES ON A SMALL SCALE AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

Jorge Anguiano-Lizaola<sup>1</sup>, Lidia Vargas-Osuna<sup>1</sup>, Eduardo Cabrera-Córdoba<sup>1</sup>, Jesús Mora-Ramírez<sup>2</sup>, Virginia Ángel-García<sup>1</sup>, Miriam Siqueiros-Hernández<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez, s/n - 21600 Mexicali, Baja California (México)

<sup>2</sup> Centro de Enseñanza Técnica y Superior. Calz. Cety, s/n - 212 59 Mexicali, Baja California (México)

Received: 31/mar/2021 • Reviewing: 05/apr/2021 • Accepted: 08/aug/2022, DOI: <https://doi.org/10.6036/10543>

TO CITE ARTICLE:

ANGUIANO-LIZAOLA, Jorge; VARGAS-OSUNA, Lidia; CABRERA-CORDOBA, Eduardo et al. METHOD FOR MANUFACTURING SILICATE GLASSES ON A SMALL SCALE AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION. DYNA Vol. 0 2022. DOI: <https://doi.org/10.6036/10543>

### ABSTRACT:

The glass industry is widely diverse regarding its applications, processes, and manufacturing techniques. The quality of raw materials and parameters in the production process is essential to optimize resources and reduce defects to a minimum. In this manner, getting data on the microstructural characterization of glass is decisive when needed to improve these considerations promptly to avoid waste during glass manufacturing. This work presents a method to replicate in the laboratory under controlled conditions: the float glass melting process of the flat glass industry. The aim is to establish a specific procedure, including conditions and times in an air-gas furnace having a slightly oxidizing melting-controlled atmosphere. Thus, samples of silicate glass with iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were formulated using analytical grade ingredients and then were subjected to a characterization flow to discard impurities or defects. Microanalytical techniques including polariscope, dilatometry, XRF, UV-Vis spectroscopy, and SEM/EDX were used to determine residual stresses, thermal expansion, chemical composition, oxidation state, and microstructure. The residual stress was significantly reduced by controlling critical parameters during the formulation and the glass fusion step. The procedure was developed to be replicable using different parameter recipes and formulations.

**Keywords:** Microstructural characterization, controlled conditions, silicate glass, float glass, residual stress.

## 1. INTRODUCTION

Glass manufacturing represents one of the most important economic activities since it provides a wide variety of products that satisfy the industry's needs and our daily lives. The glass industry generates annual profits of 75 billion dollars. The main exporting countries of glass and ceramics are the USA, France, Japan, China, India, and Germany. Common products include fiberglass, flat glass, glass containers, and specialized products such as lenses, optical fibers, mirrors, glassware, television tubes, and vaccine containers. [1,2].

Whereas glass-making techniques have been known since ancient times and are based on well-established principles, emerging innovations provide new applications. The sectors with the highest demand for glass worldwide are container glass and the flat glass industry, especially in the automotive and construction fields. Over the years, the demand for flat glass has paralleled the growth of the global economy.

