

Sesión 9

Conceptos y desarrollo básico en la formulación de materiales vítreos.

- **HISTORIA DE LA MANUFACTURA DE VIDRIO**

- **Periodo inicial**

-

- **Egipto – 1º Milenio a.c.**

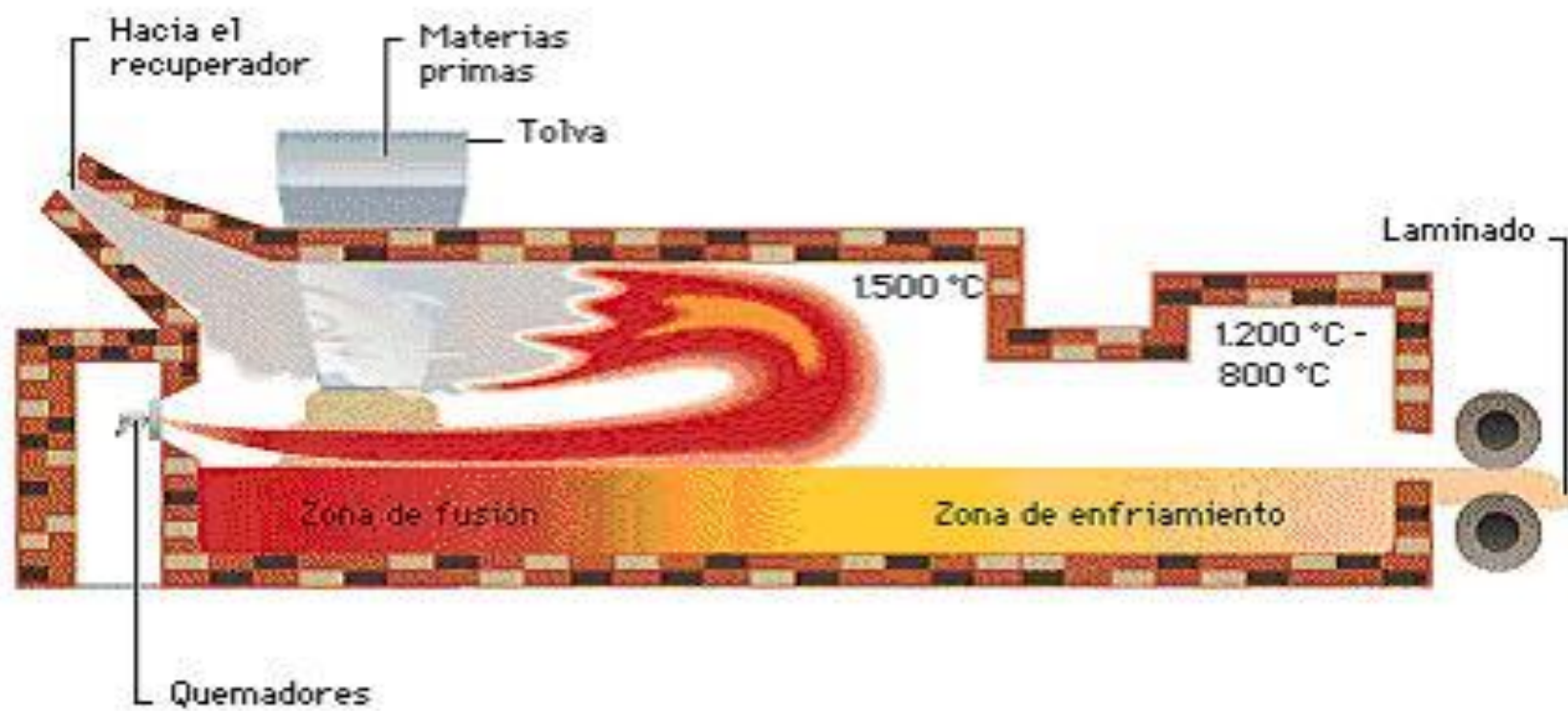
- **Roma, China - 1º Siglo a.c.**

-

-



- **Composición química similar a la tradicional**
- **(el sistema de SiO₂-MO-R₂O)**
- **(M= Ca, Mg; R=Na, K)**
- **Materias primas:**
- ***Minerales*** [CaCO₃, SiO₂, (Mg,Ca)CO₃, etc.] +
- ***Ceniza*** [Oxidos de Fe, K, Na, Mn, Co, P, etc.]
- **Práctica inicial usada para la obtención de partículas vítreas:**



- **Partículas vítreas**
- ***El desarrollo de la tecnología inicial se relacionó con el desarrollo de los hornos de cerámica***
- **Desarrollos tecnológicos del periodo inicial:**
- ***Práctica de fusión en dos etapas***
- ***(preparación de fritas + fusión secundaria).***
- ***Práctica de fusión en una etapa resultando diferente contenido de componentes.***
- ***Regulación del contenido de agentes colorantes.***
- ***Practica de fusión en hornos especiales con introducción de aire.***
- ***Invención del tubo de soplar (año 100 a.c.).***



- **2. Periodo de la edad media**

- *Europa, Asia*

13-18 Siglos d.c.

- ***Desarrollo de nuevas composiciones químicas y tecnologías de fabricación de los artículos vítreos.***



3. Periodo moderno

Desarrollo de equipo de producción y de operaciones tecnológicas modernas:

Invenciones principales:

Horno regenerativo de tanque para fusión

(Siemens, 1870)

Métodos mecanizados de producción de vidrio plano

(Fourcault, 1902)

Métodos mecanizados de producción de contenedores vítreas

(Owens, Libbey, 1905)

PRODUCCIÓN DEL VIDRIO

Enfriamiento del fundido

Controlando la velocidad de enfriamiento, es posible vitrificar un gran número de sustancias.

Por ejemplo, una alta velocidad de 10^6 K/s permite obtener un vidrio metálico del sistema **Fe—Ni—P—B**.

Definición

Los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenadas, químicamente complejas y variadas.

El hecho de que los vidrios no se sometan a leyes termodinámicas ni cristalográficas y no respeten ningún tipo de compromiso estequiométrico hace mucho más difícil su estudio e impide el establecimiento de generalizaciones

CLASIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS VIDRIOS ÓXIDOS

Tipo	Óxidos formadores de vidrio
Sílice	SiO₂
Sílice-alúmina	SiO₂ - Al₂O₃
Sílice-boro	B₂O₃ - SiO₂
Sílice-boro-alúmina	SiO₂ - B₂O₃ - Al₂O₃
Fosfato-alúmina	P₂O₅ - Al₂O₃
Fosfato-alumo-boro	B₂O₃ - Al₂O₃ - P₂O₅
Sílice-fosfato-alúmina	SiO₂ - P₂O₅ - Al₂O₃
Fosfato-vanadio	P₂O₅ - V₂O₅
Sílice-zirconio	SiO₂ - ZrO₂
Sílice-plomo	SiO₂ - PbO
Sílice-titanio	SiO₂ - TiO₂
Sílice-sodio-cal	SiO₂ - CaO - Na₂O

En Español el orden de los nombres y símbolos de óxidos indica el orden de disminución de su contenido en la composición química.

En Inglés se usa lo opuesto.

CLASIFICACIÓN TÉCNICA DE LOS VIDRIOS

TIPO DE VIDRIO	PROPIEDADES ESPECIFICAS	APLICACIÓN
Esmaltes	<ul style="list-style-type: none">• Alta mojabilidad de la superficie del substrato metalito por el vidrio fundido.• Alta adhesión a un substrato metálico.• Expansión térmica acoplada al substrato metálico.• Altas durabilidad química y propiedades mecánicas.	Producción de artículos metálicos esmaltados.
Glaseados	<ul style="list-style-type: none">• Alta mojabilidad de la superficie del substrato metalito por el vidrio fundido.• Alta adhesión a un substrato cerámico.• Expansión térmica acoplada al substrato metálico.• Altas propiedades mecánicas y durabilidad química.	Manufactura de pisos, azulejos, sanitarios y vajillas cerámicos glaseados

CARACTERÍSTICAS DEL ESTADO VÍTREO

- Estructura amorfa
- Propiedades isotrópicas
- Existencia de un intervalo de temperatura de transición vítrea
- Determinación de propiedades por la velocidad del proceso de enfriamiento
- Estructura inestable

EXISTENCIA DE UN INTERVALO DE TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA

Los vidrios no tienen una temperatura de fusión (cristalización) como los materiales cristalinos

Existe un intervalo de temperatura (intervalo de transición vítrea) donde el vidrio fundido se transforma gradualmente al estado sólido

PROCESO DE TRANSICION VITREA



Tg : temperatura de transición vítrea

Tf : temperatura de fluidización

Tf – Tg : intervalo térmico de transición vítrea

Este proceso tiene lugar dentro de la misma fase vítrea

Todos los óxidos en la composición de vidrios pueden ser clasificados por:

- **Óxidos formadores de vidrio**

Pueden formar los sólidos vítreos como resultado del enfriamiento de un fundido mono-componente:

SiO₂, GeO₂, B₂O₃, As₂O₃, Sb₂O₃, P₂O₅, Ta₂O₅, Nb₂O₅.

- **Óxidos formadores de red vítrea**

Pueden formar los sólidos vítreos solamente al ser mezclados con otros óxidos del 1º o 2º grupos:

TeO₂, TiO₂, SeO₂, MoO₃, WO₃, Bi₂O₃, Al₂O₃, PbO, Ga₂O₃, ZrO₂, V₂O₅, Be₂O₃, ZnO, Fe₂O₃.

- **Óxidos modificadores de red vítrea**

No pueden formar los sólidos vítreos sin óxidos de 1º y 2º grupos:

Otros óxidos:

CaO, MgO, SrO, BaO, Li₂O, Na₂O, K₂O, etc.

CONCEPTOS BASICOS PARA LA FORMULACION DE VIDRIOS

La formulación de la composición química del vidrio es una tarea de optimización del contenido de todos componentes para obtener un material con propiedades aceptables.

PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS

importantes para formulación de la composición química de fritas

- **Propiedades tecnológicas**

(relacionan a los procesos de fusión y formación de recubrimiento sobre diferentes sustratos)

- **Temperatura de transición vítrea**

- **Viscosidad**

- **Tensión superficial**

- **Coefficiente de expansión térmica**

De acuerdo con la práctica industrial:

Los esmaltes y glaseados de relativamente baja temperatura de madurado

(1050 °C o menor)

contienen 1-2 partes (e.p.) de SiO₂ por 1 parte de los otros óxidos.

Los esmaltes y glaseados de relativamente alta temperatura de madurado

(1250°C o mayor)

contienen 3-5 partes (e.p.) de SiO₂ por 1 parte de los otros óxidos.

La selección del tipo y de la cantidad de los óxidos adicionales depende de los siguientes factores principales cuales determinan las propiedades tecnológicas:

- Su influencia sobre la temperatura de fusión del vidrio**
- Su influencia sobre la temperatura de maduración de esmaltes**
- Su influencia sobre la viscosidad de fundidos a temperaturas de maduración.**
- Su influencia sobre la tensión superficial del vidrio.**
- Su influencia sobre el coeficiente de expansión térmica del vidrio**

COMO ESTIMAR LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA DEL VIDRIO SOBRE ESTOS FACTORES TECNOLOGICOS

- **La temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea usualmente están determinados por la composición básica del sistema.**
- **La influencia de la variación en el contenido de algunos componentes sobre la viscosidad de fundidos, tensión superficial y coeficiente de expansión térmica puede ser muy fuerte.**
- **Si se conoce la composición química del vidrio (contenido de los óxidos) se pueden usar cálculos que permitan estimar el efecto obtenido por la variación de la composición química.**

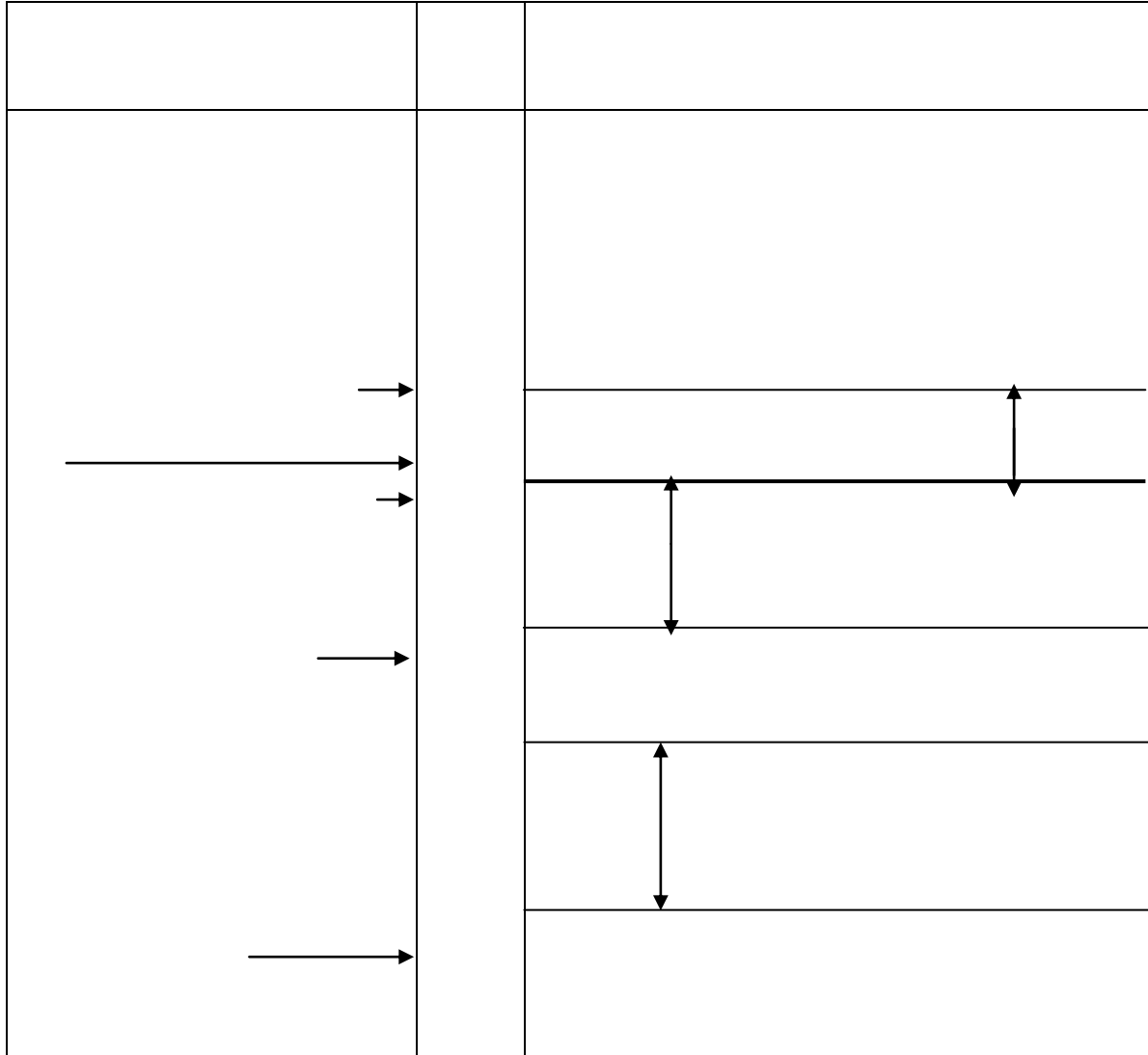
Oxido	Propiedades							
	T _f	Viscosidad	Propiedades de cristalización	Tensión superficial	Propiedades mecánicas	Durabilidad química	Expansión térmica	Resistencia térmica
SiO₂	+	+	+	+	+	+	-	+
Li₂O	-	-	+	-	-	-	+	-
K₂O	-	-	-	-	-	-	+	-
Na₂O	-	-	-	-	-	-	+	-
CaO	-	-	+	+	+	+	+	-
MgO	±	±	±	+	-	-	+	-
BaO	-	-	-	+	-	-	+	-
ZnO	-	-	+	+	+	+	-	+
PbO	-	-	-	-	-	-	+	-
Al₂O₃	+	+	-	+	+	+	-	+
B₂O₃	-	-	-	-	+	+	-	+
ZrO₂	+	+	+	+	+	+	-	+
TiO₂	-	-	-	-	+	+	-	+
P₂O₅	+	±	-	-	+	-	+	-

La viscosidad del liquido se representa por la ecuación de Newton

$$F = \eta * S * (dV / dx)$$

η - viscosidad dinámica, Pa·s;

S – área del contacto de las capas de liquido que mueven con la velocidad relativa dV;



DEPENDENCIA DE LA VISCOSIDAD CON RESPECTO DE COMPOSICION QUIMICA DE LOS VIDRIOS

Además de la influencia general (presentada en la Tabla anterior) se puede calcular

Para vidrios que contienen los óxidos de Si, Al, Ca, Mg, Na la temperatura correspondiente a una viscosidad determinada puede ser estimada por la ecuación

$$T (^{\circ}\text{C}) = ax + by + cz + d$$

x – fracción de Na_2O (en % e.p.)

y – fracción de $\text{CaO} + \text{MgO}$ (en % e.p.)

z – fracción de Al_2O_3 (en % e.p.)

log η	a	b	c	d
2	-22.87	-16.1	+6.5	+1700.4
3	-17.49	-9.95	+5.9	+1381.4
4	-15.37	-6.25	+5.0	+1194.27
5.5	-12.19	-2.19	+4.58	+980.72
6	-10.36	-1.18	+4.35	+910.96
7	-8.71	+0.47	+4.24	+815.89
8	-8.65	+2.3	+3.6	+756.75
9	-8.61	+2.64	+3.56	+715.46
10	-7.99	+3.34	+3.39	+669.41
11	-7.43	+3.2	+3.52	+637.27
12	-6.14	+3.15	+3.78	+598.03

La corrección de los datos de temperatura en caso del cambio de 3% de MgO por 1 % CaO para cada 1% de MgO (ZnO)

lg η	2	3	4	5.5	6	7	8	9	10	11	12
$\Delta T, ^\circ C$	9	6	5	3.5	2.6	1.4	0	-1	-2	-3	-4

- **EJEMPLO DEL CÁLCULO**

- **Es necesario calcular la temperatura del vidrio con la siguiente composición química (% en peso) que corresponda a la viscosidad 10^7 Pa·s:**

**SiO₂ – 73, Na₂O – 15, CaO – 9,
MgO – 1, Al₂O₃ – 2**

- **Calculo de T en la ecuación básica:**

$$T1(^{\circ}\text{C}) = -8.71 * 15 + 0.47 * 10 + 4.24 * 2 + 815.89 = 698.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

- **Introducción de la corrección por el cambio de 2% CaO a 2% de MgO (corrección negativa)**

$$\Delta T(^{\circ}\text{C}) = -1.4 * 2 = - 2.8 ^{\circ}\text{C}$$

(menos es usado si [MgO]<3 % , más si [MgO]>3 %)

- Corrección de la temperatura

$$T(^{\circ}\text{C}) = T_1(^{\circ}\text{C}) + \Delta T(^{\circ}\text{C}) = 698.6 - 2.8 = 695.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

FORMULACION DEL BATCH

1. Seleccionar la composición química
por ejemplo (en % mol. = mi):

Oxido	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
Contenido (m _i)	3.7	1.2	11.0	1.7	3.1	3.4	6.7	64.8	4.4

2. Recalcular la composición en % en peso (p_i):

$$p_i = 100 \cdot (m_i \cdot M_i) / (\sum m_i \cdot M_i)$$

donde: M_i – masa molar del óxido (g/mol)

Oxido	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
Contenido (m _i)	3.7	1.2	11.0	1.7	3.1	3.4	6.7	64.8	4.4
Masa molar (M _i)	62	94	56	104	81	70	102	60	123
M _i ·m _i	229.4	112.8	616	176.8	251.1	238	683.4	3888	541.2
Contenido (p _i)	3.4	1.7	9.1	2.6	3.7	3.5	10.1	57.7	8.0

3. Seleccionar las materias primas

por ejemplo:

- Sílica: SiO_2
- Feldespato sodico: $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$
- Kaolín: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Calcita: CaCO_3
- Borax ($\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3$)
- ZnO
- SrCO_3
- Zircón: ZrSiO_4
- Al_2O_3
- Potasa (K_2CO_3)

- **4. Analizar la composición química de cada una materia prima o usar sus formulas químicas.**

La primer variante es preferible porque los minerales siempre contienen las contaminaciones (arena, calcita, dolomita) o tienen la composición química variable (feldespatos, dolomita).

5. Determinar los coeficientes de introducción de cada óxido en la composición del vidrio con diferentes materias primas

Materia prima	Parte de introducción								
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	ZnO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
Silica								1.000	
Feldespatos	0.067	0.045	0.016				0.189	0.682	
Calcita			0.560						
Borax	0.162					0.366			
ZnO					1.000				
SrCO ₃				0.703					
Zircon								0.316	0.672
Kaolin							0.396	0.470	
Potas		0.680							
Contenido necesario (p _i)	3.4	1.7	9.1	2.6	3.7	3.5	10.1	57.7	8.0

- **Los coeficientes de introducción del óxido toman en cuenta el contenido real del óxido en la composición de materia prima y pérdidas en peso por volatilización de los componentes gaseosos.**

6. Preparar las ecuaciones para el cálculo de la composición del batch

Si se marca el contenido de materia prima en el batch como X y se toma en cuenta el contenido de óxido necesario en el vidrio (última fila en la Tabla del punto 5), tenemos el siguiente sistema de NUEVE ecuaciones que permite calcular la cantidad (en kilos) de materias primas necesarias para producir 100 kg del vidrio :

(1) Ecuación del balance de SiO₂:

$$X(\text{silica}) \cdot 1.000 + X(\text{feldespato}) \cdot 0.682 + X(\text{zircón}) \cdot 0.316 + X(\text{kaolin}) \cdot 0.470 = 57.7$$

(2) Ecuación del balance de Al₂O₃:

$$X(\text{feldespato}) \cdot 0.189 + X(\text{kaolin}) \cdot 0.396 = 10.1$$

(3) Ecuación del balance de ZrO₂:

$$X(\text{zircón}) \cdot 0.672 = 8.0$$

(4) Ecuación del balance de SrO:

$$X(\text{SrCO}_3) \cdot 0.703 = 2.6$$

(5) Ecuación del balance de B₂O₃:

$$X(\text{borax}) \cdot 0.366 = 3.5$$

(6) Ecuación del balance de ZnO:

$$X(\text{ZnO}) \cdot 1.000 = 3.7$$

(7) Ecuación del balance de CaO:

$$X(\text{calcita}) \cdot 0.560 + X(\text{feldespato}) \cdot 0.016 = 9.1$$

(8) Ecuación del balance de Na₂O:

$$X(\text{feldespato}) \cdot 0.067 + X(\text{borax}) \cdot 0.162 = 3.4$$

(9) Ecuación del balance de K₂O:

$$X(\text{feldespato}) \cdot 0.045 + X(\text{potasa}) \cdot 0.680 = 1.7$$

Las ecuaciones simples (3, 4, 5, 6) permiten estimar el contenido en el batch de los siguientes componentes:

$X(\text{ZnO}) = 3.7 \text{ kg}$

$X(\text{SrCO}_3) = 3.7 \text{ kg}$

$X(\text{zircón}) = 11.9 \text{ kg}$

$X(\text{borax}) = 9.56 \text{ kg}$

Lo último permite estimar el contenido de feldespato

$$X(\text{feldespato}) = (3.4 - X(\text{borax}) \cdot 0.162) / 0.067 = 21.94 \text{ kg}$$

De acuerdo con la ecuación (7)

$$X(\text{calcita}) = (9.1 - X(\text{feldespato}) \cdot 0.016) / 0.56 = 15.63 \text{ kg}$$

De acuerdo con la ecuación (9)

$$X(\text{potas}) = (1.7 - X(\text{feldespato}) \cdot 0.045) / 0.68 = 1.04 \text{ kg}$$

De acuerdo con la ecuación (2)

$$X(\text{kaolin}) = (10.1 - X(\text{feldespato}) \cdot 0.189) / 0.396 = 15.03 \text{ kg}$$

Finalmente, de acuerdo con la ecuación (1):

$$X(\text{silica}) = 57.7 - X(\text{feldespato}) \cdot 0.682 - X(\text{zircón}) \cdot 0.316 - X(\text{kaolin}) \cdot 0.470 = 31.89 \text{ kg}$$

Materia prima	Cantidad de materia prima (en kg) para producir 100 kg del vidrio	Contenido de materia prima en el batch (% e.p.)
Silica	31.89	27.88
Feldespatos	21.94	19.18
Calcita	15.63	13.66
Borax	9.56	8.36
ZnO	3.70	3.23
SrCO₃	3.70	3.23
Zircón	11.90	10.40
Caolín	15.03	13.14
Potas	1.04	0.91
Peso del batch necesario para producir 100 kg del vidrio	114.39	

Si tenemos la composición química del vidrio en % en peso (p_i) y se necesita recalcular esta composición en la forma de % molar (m_i) se puede usar la ecuación:

$$m_i = 100 \cdot (p_i / M_i) / (\sum p_i / M_i)$$

Este cálculo se basa en los datos de la composición química de materias primas, tomando en cuenta la introducción de los óxidos en la composición del vidrio con cada tipo de materias primas usadas.

APLICACION DE VIDRIO DE DESECHO (CULLET)

Las pérdidas del vidrio por ruptura se usan como un componente importante y a veces el principal de las mezclas de materias primas.

El cullet permite:

La intensificación de los procesos de fusión (tomando en cuenta que los procesos de formación de red vítrea en los fragmentos de vidrio han finalizado);

Ahorro de energía durante la fusión del vidrio (un 10 % de cullet en la mezcla permite un ahorro del 2.5% de energía);

Ahorro de recursos materiales (materias primas).

Durante la producción de diferentes tipos de vidrio es posible usar de 10 a 80 % de vidrio de desecho.

La aplicación de cullet es especialmente típica en la producción de contenedores de vidrio (50-80 % de materias primas).

El tamaño de los fragmentos de vidrio usados para preparar la mezcla debe ser menor que 30-60 mm.

FUSION DE VIDRIOS

El proceso de fusión del batch es el proceso físico-químico de formación del vidrio fundido homogéneo en la etapa final.

Etapa	Procesos	Resultado
1. Procesos preliminares. Formación de los silicatos 20 – 950...1150°C	Descomposición de las sales. Formación de los fundidos iniciales (eutécticos) Formación de diferentes silicatos	Cerámico sólido poroso
2. Formación del vidrio 1200-1250°C	Fusión de silicatos formados en la etapa 1 y disolución del cuarzo en estos fundidos	Fundido inhomogéneo con muchas burbujas
3. Refinación 1500-1600°C	Eliminación de burbujas del fundido	Fundido inhomogéneo sin burbujas
4. Homogenización 1500-1600°C	Mezclado de fundido	Fundido homogéneo
5. Preparación del proceso de fabricación 1100-1200°C	Enfriamiento del fundido a la temperatura de viscosidad optima	Fundido de fabricación

- **En la práctica industrial solamente los procesos 1 y 5 tienen lugar separadamente en diferentes áreas del tanque del horno.**
- Las etapas 2-4 tienen lugar como una combinación de diferentes procesos.

LOS PROCESOS FISICOS Y QUIMICOS DURANTE LA FUSION DEL VIDRIO

Se puede considerar los siguientes procesos durante la fusión (por Turner) :

PROCESOS FISICOS:

- Calentamiento del batch**
- Vaporización de agua**
- Fusión de los componentes del batch**
- Disolución de los componentes del batch en el fundido inicial**
- Conversiones polimorfas**
- Vaporización de algunos componentes**

PROCESOS QUIMICOS:

- **Disociación de los hidratos**
- **Disociación de los carbonatos**
- **Disociación de los sulfatos y nitratos**
- **Interacción química de los componentes acompañada de la formación de diferentes silicatos.**

Todos estos procesos tienen lugar paralelamente pero con diferentes velocidades en diferentes intervalos de temperatura.

- **En la etapa inicial de calentamiento los procesos de disociación son acompañados por la interacción química entre los componentes sólidos del batch. La aglomeración de las partículas tiene lugar.**
- **El incremento de temperatura promueve la formación de los fundidos iniciales (eutécticos) y acelera las interacciones químicas.**
- **El calentamiento continuo aumenta el contenido de la fase líquida y formación de diferentes silicatos así como también la disolución del cuarzo en el fundido.**

CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

Requerimientos generales de las materias primas:

- **Composición química de materias primas optima**
(obtención de los vidrios con las optimas propiedades tecnológicas y finales)
- **Composición granulométrica optima**
(Partículas del tamaño pequeño promueven la homogeneidad alta del vidrio y ahorro de energía durante la fusión, pero aumentan el problema de perdidas de materias primas en polvo y presencia de burbujas en el vidrio fundido)
(Tamaño optimo: 0.05-0.50 mm)

- **Precios óptimos**

(Limitación de los costos de transportación,
transportación optima para distancias no mayores que 100-
200 km)

- **Composición química estable**

(El cambio de composición influye las propiedades
tecnológicas del vidrio)

Entre las características mas importantes se puede notar las siguientes:

Composición química

Fracción de partículas

**Así también, es muy importante utilizar materias primas sin
contaminaciones con el oxido de hierro que provee la coloración verde.**