

Estudio y caracterización de la fase vítrea en muestras de vidrio colombiano

Study and Characterization of Vitreous Phase in Colombian Glass Samples

Carlos Arturo Parra Vargas^{a,*}
Iván Supelano García^b
Jaime Rodríguez Lara^c
Ovidio Almanza^d

Recepción: 15-oct-12
Aceptación: 10-dic-12

Resumen

En este artículo se estudian y analizan las propiedades físicas superficiales en muestras de vidrio plano colombiano, específicamente de vidrio sodo-cálcico, por medio de técnicas experimentales como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y análisis térmico diferencial (DTA). Con SEM se detectaron incrustaciones superficiales de Ti y Co y de infundidos cuyo análisis químico indicó que en más del 92 % corresponden a SiO_2 . La rugosidad microscópica, analizada mediante AFM, se relacionó con el tiempo de envejecimiento de la muestra. Se observó la influencia de cemento diluido sobre las propiedades de la superficie. El análisis termodiferencial (DTA) permitió detectar cambios relacionados con la absorción de agua molecular y, a altas temperaturas, la eliminación de agua ligada.

Palabras clave: vidrio, composición, rugosidad, envejecimiento.

Abstract

In this article we study and analyze the surface physical properties in samples of Colombian flat glass, specifically soda-lime glass, by scanning electronic microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and differential thermal analysis (DTA). The SEM results detected surface deposits of Ti and Co and infused whose chemical analysis indicated that over 92 % is SiO_2 . The microscopic roughness, analyzed by AFM, was associated with the aging time of the sample. It was observed the influence of diluted cement on surface properties. DTA allowed detect changes related to absorption of molecular water and, at high temperatures, the removal of bound water.

Key words: glass, composition, roughness, aging.

^aDoctor y docente de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

* Correo electrónico: capava@gmail.com

^bFísico de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Joven investigador del Grupo Superficies Electroquímica y Corrosión.

^cAcademia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales ACCEFYN.

^dDepartamento de Física, Grupo de Física Aplicada, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

1. Introducción

Además del papel que ha desempeñado en la vida cotidiana, el vidrio ha tenido una trascendental participación en el desarrollo de la tecnología y de nuestra concepción de la naturaleza. La variedad de usos que se le ha encontrado está limitada solamente por la capacidad y el ingenio del hombre; su versatilidad es difícilmente sustituible, por lo que su estudio se vuelve más interesante.

La composición y ciertas propiedades físicas de la superficie del vidrio difieren, en la mayoría de los casos, de las del material en bloque. Dicha diferencia es, sin duda, consecuencia de la interacción de la superficie del vidrio original con el medio ambiente que lo rodea, lo cual genera una serie de reacciones, determinadas por variables (historia térmica, tiempo de envejecimiento, etc.) que caracterizarán finalmente la superficie formada.

Los cambios morfológicos superficiales sufridos en el vidrio sodo-cálcico se evalúan mediante microscopía de fuerza atómica, en función de la edad de las muestras. Los resultados indican un deterioro progresivo, pues en el nivel microscópico se presenta una topografía notablemente alterada por pequeñas incrustaciones de elementos como infundidos de SiO_2 , y por la acción de agentes presentes en el medio ambiente del vidrio, en particular de la humedad. La superficie del vidrio sodo-cálcico común muestra una rugosidad media de hasta $18.1 \text{ \AA}$ en la cara más expuesta a la atmósfera exterior. Esta rugosidad se incrementa apreciablemente con el tiempo de envejecimiento de la muestra vítrea.

La identificación de la composición química de las incrustaciones superficiales se efectuó mediante técnicas de SEM y EDAX, que evidenciaron infundidos de sílice, los cuales, debido a su tamaño y a su escasa concentración, prácticamente no alteran las propiedades macroscópicas de los vidrios.

2. Metodología

2.1. Técnicas utilizadas

Se seleccionaron muestras de vidrio sodo-cálcico de una misma casa productora, que estuviesen en uso y en contacto con un medio ambiente común. El parámetro que se estudió fue el tiempo de exposición a condiciones ambiente. La tabla 1 registra la edad de las muestras, la descripción del vidrio y la nomenclatura utilizada.

Las muestras se sometieron a un proceso de limpieza física, y, posteriormente, a un secado de la superficie, con soluciones comerciales de limpiavidrios y enjuague con agua desmineralizada. Para el análisis por SEM y AFM, se recurrió a limpieza ultrasónica.

Tabla 1. Muestras seleccionadas y nomenclatura utilizada.

Muestra	Descripción	Nomenclatura utilizada
Vidrio nuevo	Vidrio plano	Vidrio N
Vidrio 5 meses	Vidrio plano	Vidrio 5 M
Vidrio 10 meses	Vidrio plano	Vidrio 10 M
Vidrio 3 años	Vidrio plano	Vidrio 3 A
Vidrio 2 años	Vidrio plano	Vidrio 2 A
Vidrio 4 años	Vidrio plano	Vidrio 4 A
Vidrio 5 años	Vidrio plano	Vidrio 5 A
Vidrio 9 años	Vidrio plano	Vidrio 9 A

El estudio superficial de las incrustaciones fue efectuado por microscopía electrónica de barrido, con un MEB LEO 430 de Oxford Instrument, LINK ISIS serie 300. El estudio y la medición de la rugosidad superficial, se realizaron con un microscopio de fuerza atómica modelo Auto Provec, de Park Scientific Instruments, modo de fuerza atómica en contacto, punta tipo *microlever* A, con $2000 \text{ \AA}$ de radio de curvatura, sistema de piezo barrido de $5 \times 5 \text{ m}$.

El examen del amorfismo de las muestras, se hizo con un equipo de difracción, Brucker D500, equipado con un goniómetro marca Code 512, de reflexión rotación. Para el análisis térmico se utilizó un equipo DSC/DTA marca Universal V2.5H TA Instruments, modelo DTA 1600, el cual se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Las condiciones experimentales de medición se dieron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 77 mL/min , el peso de las muestras fue de 9 mg , el rango de temperatura empleado fue de 20 a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, a razón de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

La densidad se estableció por el método de Arquímedes, según norma ASTM C-693, basada en la determinación del empuje hidrostático. La medida del índice de transmitancia se realizó de acuerdo con la norma ASTM C1036-91, por medio de un piranómetro Black and White de 180° , radial plateado, con segmentos negros cubiertos con negro 3M y blanco de sulfato de bario. La sensibilidad fue de $11 \text{ microvolts/watt m}^{-2}$. El índice de refracción se midió utilizando el método Duc de Chaulnes. El análisis

químico se hizo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, método de la perla.

3. Resultados y discusión

Para el estudio de las características superficiales de las muestras, se tuvieron en cuenta aspectos tales como: las incrustaciones en la masa, la rugosidad de la superficie y la composición química superficial y de masa.

3.1. Incrustaciones macroscópicas

En el vidrio plano, pueden considerarse como defectos aquellas manifestaciones que, surgidas de manera accidental, alteren su naturaleza o propiedades. Estos defectos pueden estimarse en su mayoría como faltas de homogeneidad, de naturaleza química o de carácter físico [1].

De las incrustaciones detectadas en las muestras se pueden resaltar los infundidos por impurezas y los infundidos de sílice. Algunas de las impurezas corresponden a incrustaciones de titanio y cromo, provenientes de pedazos del material refractario usado en el proceso de fusión.

3.2. Infundidos de sílice

En la figura 1 se observan infundidos sobre el vidrio, los cuales se representan con las letras a, b, c y d, y aparecen con más frecuencia en la superficie. Los infundidos se presentan en forma aleatoria; sus tamaños oscilan entre los $0,1\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$, con una composición química de sílice de un 92,7 a 98,6 %. Son ocasionados en el proceso de producción, pero microscópicamente no son considerados defectos importantes, por su tamaño y poca población por área, como se puede apreciar en la figura 2.

La causa principal de la formación de estos infundidos es el empleo, en la producción del vidrio, de materias primas con una granulometría inadecuada. Si los granos de arena son demasiado gruesos, las condiciones de fusión pueden resultar insuficientes para su completa incorporación al vidrio. Si son granos de tamaño muy fino, se originan aún más infundidos, pues reaccionan demasiado aprisa formando prematuramente una masa vítrea heterogénea muy enriquecida en sílice y, por lo tanto, muy viscosa y difícil de homogeneizar [1].

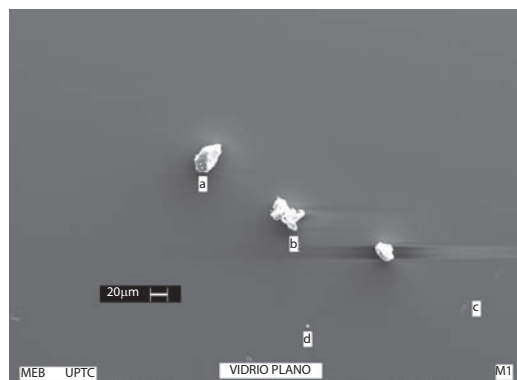


Figura 1. Infundidos presentes en el vidrio sodo-cálcico.

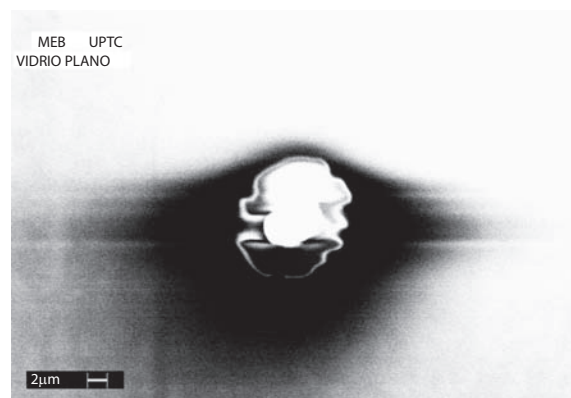


Figura 2. Infundido de sílice.

Rugosidad superficial. Los análisis por SEM y por AFM, demuestran que la rugosidad del vidrio se incrementa con el tiempo de envejecimiento de la muestra. En la figura 3 se observa, a la izquierda, el vidrio 5M sin envejecer, y, al lado derecho, envejecido. La diferencia de la topografía es evidente en estas muestras. Además de dicha rugosidad, se detectó un incremento de las incrustaciones presentes en la superficie y un desgaste producido por el tiempo de envejecimiento.

Se midieron la rugosidad media (Rms) y el promedio de la rugosidad (Ave) [3, 4]. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 2, tanto de la cara en contacto con la atmósfera (cara A), como de la cara interna de las muestras (cara B) [3]. Cada muestra se analizó para una misma área. Se puede inferir que existe una relación entre la rugosidad media y el tiempo de envejecimiento de las muestras (figuras 4 y 5).

Ataque de la superficie de las muestras con cemento. Las muestras se sometieron al ataque con cemento, Portland tipo I, diluido en agua (90 % cemento-10 % agua), esparcido sobre la superficie de las

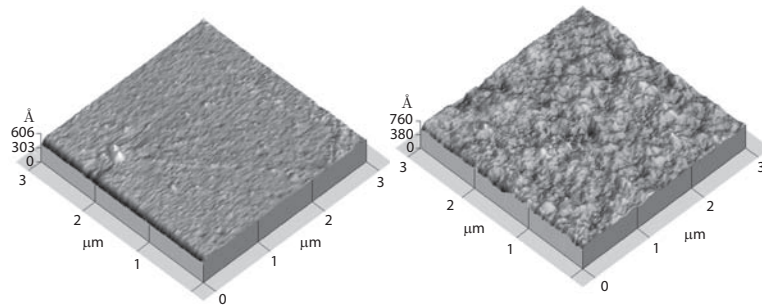


Figura 3. Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las muestras de vidrio 5M, (izquierda) y vidrio 2A (derecha) cara A.

Tabla 2. Medida de la rugosidad de las muestras.

Muestra	Cara	Ave (Å)	R_{ms} (Å)	Area (Å ²)
Vidrio N	Cara A	4,64	6,94	4,497
Vidrio N	Cara B	3,36	4,32	4,376
Vidrio 5 M	Cara A	6,55	8,74	4,323
Vidrio 5 M	Cara B	2,39	3,07	4,420
Vidrio 10 M	Cara A	5,38	6,64	4,411
Vidrio 10 M	Cara B	3,69	4,68	4,480
Vidrio 1 A	Cara A	8,33	11,90	4,405
Vidrio 1 A	Cara B	8,20	11,77	4,439
Vidrio 2 A	Cara A	9,94	12,60	4,318
Vidrio 2 A	Cara B	17,10	21,80	4,318
Vidrio 3 A	Cara A	10,70	13,90	4,326
Vidrio 3 A	Cara B	11,30	14,30	4,452

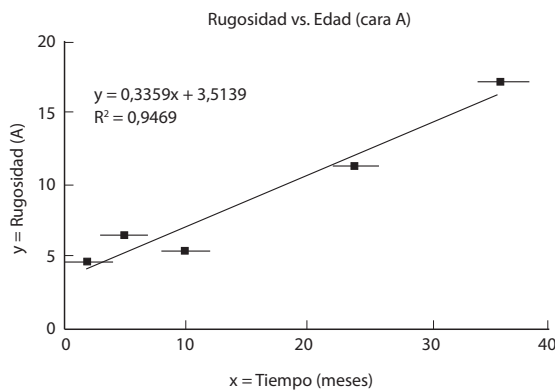


Figura 4. Rugosidad medida en función del tiempo de envejecimiento (cara A).

muestras a temperatura ambiente durante dos tiempos continuos diferentes: cinco meses y un año, luego se hizo un análisis por SEM, bajo las mismas condiciones, con su correspondiente análisis químico.

De la observación de las micrografías se puede concluir que el cemento altera las características topográficas superficiales del vidrio, y que estas alteraciones aumentan conforme se incrementa el tiempo

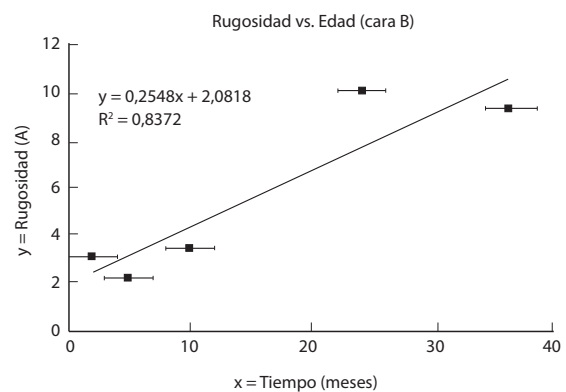


Figura 5. Rugosidad medida en función del tiempo de envejecimiento (cara B).

de ataque. Estas imperfecciones se evidencian por manchas oscuras presentes sobre la superficie de la muestra (figura 6).

3.3. Amorfismo

La aparición de bandas difusas, con ausencia de líneas de interferencia, en los diagramas de difracción de rayos X, excluye la existencia de una rigurosa ordenación periódica geométrica y conduce a la idea del amorfismo (característico para el vidrio sodocálcico) [5] (figura 7).

3.4. Densidad

Se determinó según norma ASTM [6], a partir de la pendiente de las rectas obtenidas al graficar la masa (con una precisión de 0.01), contra el volumen (con una precisión de 0.01). La incertidumbre de la medición de la densidad es de 3 %, para una de las muestras utilizadas.

En la figura 8 se registran los datos obtenidos para la densidad y la edad de las muestras. Se aprecia un comportamiento inicial creciente que evoluciona

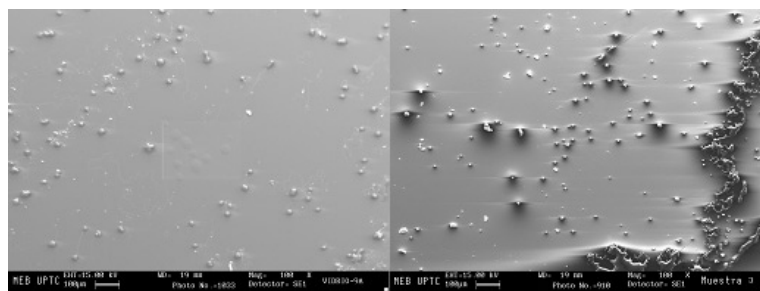


Figura 6. Superficie de vidrio sin ataque con cemento (izquierda) y atacada con cemento (derecha).

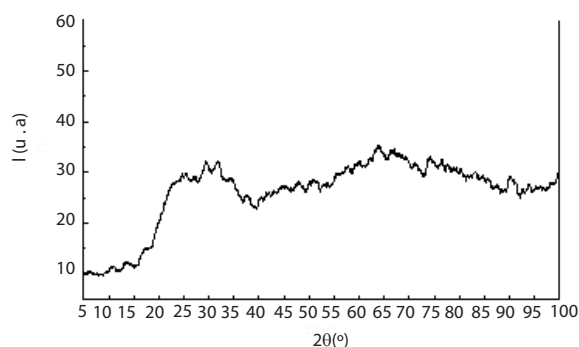


Figura 7. Espectro de DRX para el vidrio.

hacia un valor constante, específicamente durante los primeros años del material. Este comportamiento, se puede atribuir al fenómeno de reordenamiento de las componentes, particularmente de la configuración geométrica de las estructuras SiO_2 .

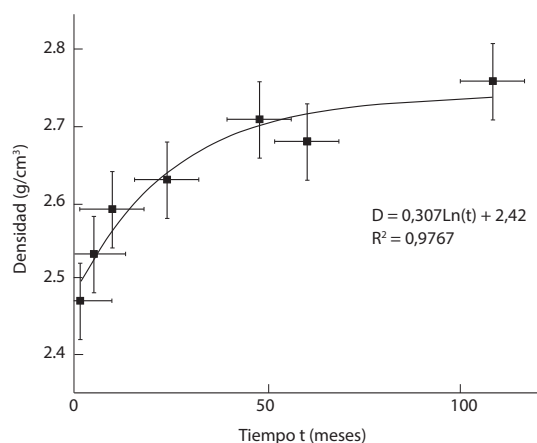


Figura 8. Comportamiento de la densidad con el tiempo.

Medida de transmitancia e índice de refracción. En la tabla 3 se registran los resultados del índice de transmitancia, cuando la luz blanca incide por ambas caras.

Estos resultados se encuentran dentro de un rango de 80-90 % de transmitancia, que corresponde en

gran medida a lo establecido por la norma ASTM C1036-91. En la tabla se destaca la correspondencia entre el índice de transmitancia obtenido y lo establecido por la norma ASTM para este tipo de vidrio (1.5 para el índice de refracción y 0.85 para el índice de transmitancia).

Tabla 3. Índice de refracción medido.

Muestra	Índice de refracción	Índice de transmitancia
Vidrio N	1,51	0,86
Vidrio 5M	1,53	0,86
Vidrio 10M	1,53	0,88
Vidrio 3 A	1,51	0,86
Vidrio 2 A	1,51	0,87
Vidrio 4 A	1,53	0,86
Vidrio 9 A	1,52	0,87

3.5. Análisis térmico-diferencial

Del estudio de los termogramas (figura 9), se puede concluir que las muestras presentan un pico endotérmico entre 140 y 200 °C, que se atribuye a la pérdida de agua molecularmente adsorbida [7].

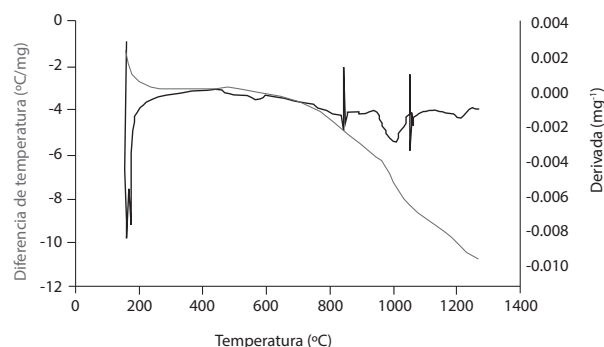


Figura 9. Diagrama DTA en muestra de vidrio.

Todas las muestras presentan otro pico endotérmico entre 500-600 °C. En este caso, los cambios producidos se atribuyen a la eliminación de agua químicamente enlazada en forma de grupos silanoles. Posteriormente se presenta una pequeña

estabilización, seguida por uno o dos picos endotérmicos entre 720-1000 °C, que corresponde a la fusión del material. Esta temperatura depende directamente de la presencia de sílice en la muestra. A partir de los 1000 °C, como se observa en los diagramas, se presentan picos endotérmicos pequeños; dichos picos aumentan su intensidad con la edad de la muestra.

Se aprecia que la temperatura correspondiente al punto de fusión se incrementa con la disminución porcentual de sílice pura, presente en las muestras.

Tabla 4. Temperaturas características del DTA para las muestras de vidrio.

Muestra	Agua adsorbida °C	Agua quimi-sorbida °C	Punto de fusión °C	SiO ₂ %
Vidrio 10M	174,48	561,17	848,40	61,15
Vidrio 1A	167,82	575,91	940,30	62,20
Vidrio 2A	166,23	561,71	912,50	62,06
Vidrio 4A	218,91	572,03	944,92	62,55
Vidrio 9A	*	555,61	1000,00	65,69

4. Conclusiones

La superficie aparentemente lisa de las muestras de vidrio plano presenta, en el nivel microscópico, una topografía notablemente alterada por pequeñas incrustaciones de algunos elementos como infundidos de SiO₂, y por la acción de agentes presentes en el medio ambiente del vidrio, en particular de la humedad, del oxígeno y de otros. Estas alteraciones topográficas se visualizaron mediante el uso del AFM, técnica que permitió determinar para el vidrio sodo-cálcico una rugosidad media de hasta 18.1 Å, en la cara más expuesta a la atmósfera exterior. Esta rugosidad se incrementa apreciablemente con el tiempo de envejecimiento de la muestra vítrea. La identificación de la composición química de las incrustaciones superficiales se efectuó por SEM; se evidenció la presencia de infundidos de sílice provenientes tal vez de la materia prima durante la fabricación del vidrio, y de la inhomogeneidad en el tamaño de los granos de la arena utilizada en dicho proceso. Debido a su tamaño y a su escasa concentración, estas incrustaciones prácticamente no alteran las propiedades macroscópicas de los vidrios.

Los elementos determinados en diferentes puntos de las superficies de las muestras no coincidentes con las posiciones de las incrustaciones, corresponden a la composición química estándar para el tipo

de vidrio sodo-cálcico doméstico estudiado. Los pequeños cambios observados están ligados a las alteraciones superficiales señaladas en el literal anterior. Se puede complementar el análisis de estos cambios recurriendo al uso de otras técnicas, entre ellas a la espectroscopia de reflexión infrarroja [8-9].

Teniendo en cuenta que a menudo las superficies de los vidrios de los edificios y las casas están en contacto con el cemento, se examinó la acción de este agente sobre dichas superficies. En las imágenes obtenidas por SEM, se observaron manchas oscuras, cuyo tamaño se incrementa con el tiempo de ataque y envejecimiento de las muestras vítreas. Se caracterizó también el envejecimiento de los vidrios planos, por los valores de la rugosidad superficial microscópica.

Los valores de la transmitancia y del índice de refracción del vidrio sodo-cálcico, determinados por las técnicas mencionadas en el trabajo, corresponden apropiadamente a lo establecido por las normas internacionales [6]. Estos valores no se ven afectados por la rugosidad superficial, ya que la magnitud máxima de las variaciones topográficas es del orden de los Angstroms, que son mucho más pequeñas que el de la longitud de onda de la luz visible (4000-7000 Å).

Las normas técnicas colombianas establecen criterios de definición, manipulación, clase de vidrio y su uso, de acuerdo con el espesor, pero no especifican los criterios de medición de la densidad, la viscosidad, el índice de refracción y la transmitancia, entre otras propiedades. De ahí la necesidad de resaltar la importancia del uso de técnicas modernas como las utilizadas en el presente trabajo, las cuales permitirán desarrollar metodologías más exigentes en cuanto al control de calidad de los vidrios. Esas metodologías mostrarán la importancia del estudio de los vidrios a escala microscópica.

Referencias

- [1] J. M. Fernández, Constitución de los vidrios, en *El vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, pp. 44-120.
- [2] J. M. Vidal, Los vidrios. La transición vítrea, en *Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona*. Barcelona: editorial, 1988, pp. 227-256.

- [3] M. Melo y A. Reyes, La rugosidad de las superficies: topometría, *Ingenierías*, vol. IV, no. 11, pp. 27-33, abril-junio, 2001.
- [4] O.W. Sosa, M. Sierra, C.A. Parra y L.A. Salcedo, Analisis de rugosidad por microscopia de fuerza atomica (afm) y software spip aplicado a superficies vitreas, *Revista Colombiana de Física*, vol. 38, no. 2, pp. 826-829, 2006.
- [5] J. A. Saja, Sólidos no cristalinos: el estado amorfo, en *Introducción a la física de materiales*. Valladolid, España: Universidad de Valladolid, 2000. pp. 140-255.
- [6] Annual Book of ASTM Standards 15.02 (Glass; Ceramic Whitewares), C-14 (on Glass and Glass Products). General Products, Chemical Specialties, and End Use Products. 1992.
- [7] M. Villegas y J. M. Fernández, Preparación y caracterización de vidrio del sistema CaO-SiO₂ por el procedimiento sol-gel, *Rev. Cerámica y Vidrio*. Instituto de Cerámica y Vidrio Madrid, pp. 349-357, noviembre-diciembre, 1988.
- [8] A. Paul, *Chemistry of Glasses*. London New York: Chapman and Hall, 1982, pp.
- [9] J.A. Hernández, F.J. Gómez y M.A. Rodríguez. Métodos instrumentales para el estudio de las superficies vítreas, *Rev. Cerámica y Vidrio*. Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, pp. 219-230, julio-agosto, 1984.