

Determinación de las curvas viscosidad-temperatura en vidrios históricos: una aproximación a la tecnología de producción

/ DOMINGO GIMENO (1*), MARIONA TARRAGO (2), SALVADOR MARTINEZ (2), MAITE GARCIA-VALLES (2)

(1) Departament de Petrologia, Geoquímica i Prospecció Geològica, Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès, s/n. 08028, Barcelona (España)

(2) Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franquès, s/n. 08028, Barcelona (España)

INTRODUCCIÓN

En general, los estudios de vidrios históricos –a diferencia de los de cerámicas antiguas– se centran en su caracterización composicional, cromática, grado de degradación, bioactividad, etc, dejando de lado sus propiedades físico-químicas, en las que se incluye su caracterización térmica y el estudio de la relación viscosidad-temperatura. Sin embargo, estos últimos son factores básicos en la determinación de las condiciones de fabricación del vidrio y de las etapas de su proceso de elaboración (fusión, afinado, acondicionamiento, recocado).

Bingham y Jackson (2008) en su caracterización de vidrios romanos incluyen un estudio de la viscosidad utilizando un modelo teórico a partir de la determinación de su composición química. Mediante estos resultados llegan a conclusiones sobre las temperaturas alcanzadas en la fabricación de los vidrios.

Este trabajo trata de profundizar en aspectos de la tecnología de producción de dos vidrios históricos en relación con las características del proceso de fusión, así como en las condiciones de trabajo del mismo, además de compararlas con las de un vidrio industrial. Se trabaja con las medidas experimentales y se comparan con un modelo teórico.

MATERIALES Y METODOS

Se han estudiado tres vidrios. Vi-9 y Vi-10 corresponden a los denominados *históricos*, del ábside de la iglesia gótica del monasterio de Santa María de Pedralbes en Barcelona, (Gimeno y Pugès, 2002) atribuibles al final de la primera mitad del siglo XIV. El Vi-9 es un vidrio rojo *plaqué*, constituido por un triplete: una capa incolora, una coloreada de rojo (~125 µm) y otra

incolora; el aspecto general del vidrio es de color rojo uniforme. El vidrio Vi-10 es de color amarillo oscuro. La muestra V-3 corresponde a un vidrio industrial moderno (vidrio de ventana).

La composición química de los vidrios se ha obtenido mediante microsonda electrónica (Electron Microprobe Analyzer, EMPA), utilizando una CAMECA Camebax SX-50, con 4 espectrómetros verticales. Las condiciones analíticas han sido las expuestas en Gimeno y Pugès (2002) y Garcia-Valles et al. (2003). Para ello, se han elaborado una probeta por muestra, en la que se incluyen fragmentos de los vidrios, trazándose secciones en diferentes direcciones, sobre las que se han realizado las medidas y promediado los resultados.

Las temperaturas de transición vítrea (Tg) de cada uno de los vidrios se han determinado con un dilatómetro Linseis L76/1550, calentando a 10°C/min en atmósfera de aire, utilizando probetas de 5x5x30 mm.

Las curvas viscosidad-temperatura experimentales se han construido, siguiendo el protocolo especificado en Garcia-Valles et al. (2013), a partir de los puntos fijos obtenidos mediante microscopía de calefacción (Hot-Stage Microscopy, HSM) utilizando un prototipo de HSM, y calculando la Tg por dilatometría, según la norma DIN 51730 (1976).

Estas curvas se han comparado con las obtenidas a partir del modelo de Fluegel (2007), basadas en el cálculo teórico a partir de la composición química experimental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se han caracterizado químicamente los tres vidrios, tal y

como se muestra en la Tabla 1. Se trata de vidrios de sílice, con distintos óxidos modificadores los cuales permiten su clasificación. Vi-10 y V-3 corresponden a vidrios sódicos o sódico-cálcicos, donde el Na₂O es el óxido modificador principal. El vidrio Vi-9 es de naturaleza potásico-cálcica.

	VI-9	VI-10	V-3
SiO ₂	55,25	64,89	71,00
Al ₂ O ₃	2,34	1,98	0,40
CaO	14,43	6,06	8,70
Na ₂ O	0,49	17,38	14,10
K ₂ O	17,26	2,78	0,44
MgO	3,57	3,69	3,71
Fe ₂ O ₃	0,49	0,76	0,64
P ₂ O ₅	4,44	0,05	0,10
MnO	0,92	0,15	-
TiO ₂	0,17	0,08	-
CuO ₂	0,04	0,01	-
PbO	0,01	0,01	-
Cl	0,47	1,94	-

Tabla 1. Composición química porcentual de los vidrios históricos (Vi-9 y Vi-10) y el industrial (V-3).

El vidrio histórico (Vi-10) es un vidrio mediterráneo, mientras que el vidrio rojo *plaqué* (Vi-9) se atribuye a una importación de Centroeuropa (Gimeno y Pugès, 2002). La disminución de la sílice como elemento vitrificante en las muestras históricas es compensada por un aumento de la alúmina del orden del 2% en peso. Esta disminución de la sílice es también en parte atribuible a la mayor presencia de elementos fundentes, aportados en mayor porcentaje en los vidrios potásico-cálcicos en forma de cenizas de árboles caducifolios. En el caso de los vidrios sódicos el carbonato alcalino procede, en esa época y en el área mediterránea, de cenizas de plantas arbustivas salicornáceas propias de ambiente salobre de marisma. Los elementos cromóforos son: en el vidrio rojo Vi-9 la presencia de un fino estrato intercalado

entre el vidrio blanco con dispersión de microcristales de CuO₂ (García-Valles et al., 2003); en el caso del vidrio amarillo Vi-10, el color corresponde a una sal de Mg de posible origen marino, hecho que sería corroborado por el conjunto de elementos traza acompañantes en elevados valores, y singularmente el Li (Gimeno y Pugès, 2002). Se trata de una receta de color relativamente rara pero que también ha sido localizada recientemente en otros vidrios medievales de origen mediterráneo (Bazzocchi, 2012).

Las curvas dilatométricas de los tres vidrios se observan en la Fig. 1. A la T_g le corresponde una viscosidad fija de 10^{12.3} Pas (Engels y Link, 2006).

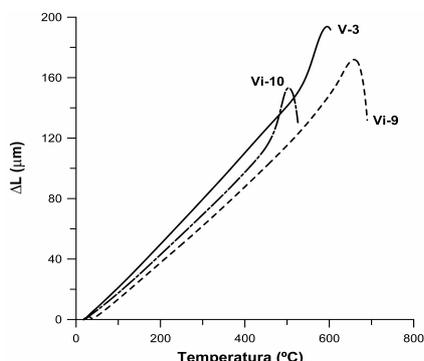


fig 1. Curvas dilatométricas de los vidrios.

La T_g de los vidrios sódico-cálcicos (Tabla 2, Fig. 2) es de 464°C para Vi-10 y 532°C para el V-3. En el caso del vidrio potásico esta temperatura es más alta, 586°C. El Na actúa de elemento modificador de la red vítrea rebajando la temperatura de fusión.

A partir del procesado de las imágenes obtenidas con el HSM y la T_g se han establecido y determinado las temperaturas correspondientes a cada uno de los puntos característicos de viscosidad. Estos valores se muestran en la Tabla 2. El vidrio Vi-9 potásico presenta las temperaturas más altas respecto a los otros dos en cada uno de los puntos fijos. Las curvas viscosidad-temperatura experimentales y las calculadas a partir de la composición química según el modelo de Fluegel (2007) se presentan en la fig. 2. Las curvas experimentales presentan un buen ajuste a la ecuación de Vögel-Fulcher-Tammann (VFT) (1):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (1)$$

Con coeficientes de determinación R²=0.99. Mientras que la correlación entre las curvas experimentales y las

Punto característico / η (Pas)	VI-9	VI-10	V-3
Transición vítrea (T _g) / 10 ^{12.3}	586	464	532
Primera contracción / 10 ⁹	702	614	625
Máxima contracción / 10 ^{7.2}	789	738	688
Reblandecimiento / 10 ^{5.1}	980	907	820
Esfera / 10 ^{4.4}	1117	992	942
Semiesfera / 10 ^{3.6}	1184	1110	1049
Flujo / 10 ^{3.1}	1236	1212	1113
Punto inferior de recocido / 10 ^{13.5}	558	425	511
Punto superior de recocido / 10 ¹²	597	476	538
Intervalo de conformación / 10 ⁸ - 10 ³	755 - 1291	673 - 1218	656 - 1154
Intervalo de acondicionamiento / 10 ³ - 10 ²	1291 - 1548	1218 - 1429	1154 - 1469
Intervalo de fusión y afinado / 10 ² - 10 ¹	>1548	>1429	>1469

Tabla 2. Valores de los puntos e intervalos característicos de viscosidad con su temperatura correspondiente en °C.

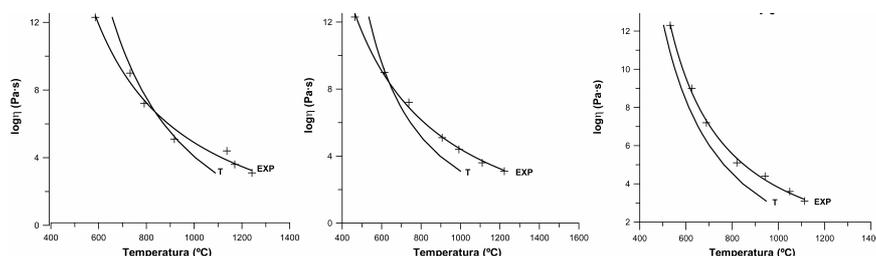


fig 2. Curvas viscosidad en función de la temperatura para los vidrios Vi-9, Vi-10 y V-3. Para cada caso se representan la curva experimental y la teórica calculada mediante Fluegel (2007).

calculadas a partir de la composición es bastante buena para el vidrio industrial, en el caso de los vidrios históricos, su curva viscosidad-temperatura no se correlaciona (Fig. 2). En general, el ajuste entre ambas curvas es mejor a bajas temperaturas (600-800°C) que a elevadas temperaturas (> 1000°C).

A partir de las soluciones de la ecuación VFT obtenidas en el análisis experimental de cada vidrio, se calculan las temperaturas de los puntos de trabajo (Tabla 2). Analizando estos resultados se observa que los vidrios sódicos en general presentan temperaturas de procesado más bajas que los potásicos. En el industrial las temperaturas de interés en su manufacturación son intermedias a las de los vidrios históricos en viscosidades elevadas; mientras que son inferiores en viscosidades bajas. Se concluye que las temperaturas de fusión de la materia prima para la fabricación de Vi-9 y Vi-10 se debieron situar alrededor de 1400°C, la de conformación entre 755 y 1291°C para el vidrio potásico y entre 673 y 1218°C para el vidrio sódico. La temperatura inferior de recocido es respectivamente de 558 y 425°C.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco de los Grupos Consolidados de Investigación 2014SGR-1661 y SGR2014-1298.

REFERENCIAS

Bazzocchi, F. (2012) *Las vidrieras góticas mediterráneas: composición química, técnica y estilo. El caso concreto de Barcelona y Siena en el siglo XIV*. Tesis doctoral. Universitat de Barcelona, 727 p.

Bingham PA & Jackson, CM. (2008): *Roman blue-green bottle glass: chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling*. *Journal of Archaeological Science* **35**, 302-309

DIN 51730 (1976): *Determination of Ash Fusion Behavior*, German Standard, DIN 51730.

Engels M. & Link S. (2006): *Bubble control in ceramic glazes*. *Interceram*, **3**, 152-6

Fluegel A. (2007): *Glass Viscosity Calculation based on a Global Statistical Modeling Approach*. *Glass Technol.: Europ. J. Glass Sci. Technol. A*, **48**, 1, 13-30.

García-Valles M, Gimeno D, Martínez S, Fernández-Turiel JL (2003): *Medieval stained glass under a mediterranean climate: typology, weathering and glass decay and associated biomineralization processes and products*. *American Mineralogist*, **88**, 1996-2006.

— Hafez H, Cruz-Matías I, Vergés E, Aly MH, Nogués JM, Ayala, D, Martínez S (2013): *Calculation of viscosity-temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt*. *J. Therm. Anal. Calorim*, **111**, 107-114

Gimeno D & Pugès, M. (2002): *Caracterización química de la vidriera histórica de Sant Pere i Sant Jaume (Monestir de Pedralbes, Barcelona)*. *Boletín de la Sociedad Española de la Cerámica y el Vidrio*, **41**, 13-20.