

Inclusiones en el vidrio.-I. Originadas por las materias primas de la mezcla vitrificable *

COSME MONTES LOPEZ
Laboratorio Central de Cristalería Española, S. A.
(Avilés)

RESUMEN

Se hace mención en este trabajo a una serie de inclusiones producidas en el vidrio por contaminaciones de las materias primas, bien por minerales asociados a éstas en los yacimientos o por impurezas agregadas durante la manipulación o el transporte.

Queda patente con ello el interés que reviste el conocimiento de algunos de los minerales extraños que pueden acompañar a las materias vitrificables, así como la vigilancia de los procesos que sufren éstas hasta su entrada en la fábrica donde se utilizan.

SUMMARY

This work refers to some inclusions produced in glass by batch-materials contamination, due either to minerals associated to them in the deposits or to impurities that are added during their handling and transport.

It is made patent therefore, the great interest that has the knowing of some of the foreign minerals that may come with the glass formers and also the suveying of the processes that take place before they go into the factory to be used.

RÉSUMÉ

On fait mention dans ce travail d'une série d'inclusions produites dans le verre par contaminations des matières premières, soit par des minéraux qui accompagnent à celles-ci depuis les gisements, soit par des impuretés adhérees pendant leur manipulation ou leur transport.

Tout cela met en relief l'intérêt de bien connaître quelques minéraux

* Conferencia pronunciada en la IX Reunión anual de la Sociedad Española de Cerámica, celebrada en San Sebastián del 5 al 8 de octubre de 1969.

étrangers qui peuvent être associés aux matières vitrifiables et aussi l'intérêt d'une étroite surveillance des processus subis par celles-ci jusqu'à l'arrivée à l'usine où l'on les utilise.

I. Introducción

En la terminología de los defectos del vidrio, establecida por la norma UNE 41.013, se define en el apartado 2,131 el defecto denominado "piedra", dándose tres orígenes posibles para la misma: *a)* de la mezcla vitrificable (grano no fundido); *b)* de los materiales refractarios; *c)* la desvitrificación.

La Sección de Mineralogía, Refractarios y Defectos del Laboratorio Central de Cristalería Española, S. A. ha tenido ocasión de estudiar, a lo largo de su funcionamiento, numerosos defectos de estos tipos procedentes de las más diversas fabricaciones y nos ha parecido interesante recoger, en el presente trabajo, toda nuestra experiencia, con el deseo de que pueda tener un interés práctico para los especialistas de la fabricación del vidrio.

Vamos a referirnos en lo que sigue al primero de los apartados de la norma, es decir, a las piedras producidas en el vidrio por las materias primas.

II. Infundidos de las materias primas

Es evidente que algunas de las materias que intervienen en la formación del vidrio pueden producir infundidos, como ocurre con la arena, bien por presentar una granulometría gruesa o por segregarse de los fundentes y formar aglomerados los granos, incluso de pequeños tamaños. Incidente parecido puede darse con los feldespatos u otros productos introductores de alúmina y no es habitual con el resto de las materias que entran en la composición, que funden más fácilmente.

Otro aspecto de esta cuestión es la existencia de granos no fundidos provenientes de contaminaciones de los productos vitrificables. La experiencia nos ha demostrado que es aquí donde, en ocasiones, radican las causas graves que perturban la fabricación y en torno a ellos haremos, sobre todo, nuestra exposición, describiendo cómo se presentan y los controles que muchas veces es preciso realizar sobre las materias para localizar las impurezas.

Previamente nos detendremos de forma breve en las piedras que intrínsecamente pueden producir las materias primas y, aunque son bastante conocidos, daremos no obstante las características generales de cómo aparecen en el vidrio.

INFUNDIDOS DE ARENA

Los infundidos de arena, vistos directamente al estereomicroscopio, suelen presentarse como granos aglomerados (fig. 1) y, otras veces, rodeados de abundantes formaciones de cristobalita (fig. 2).

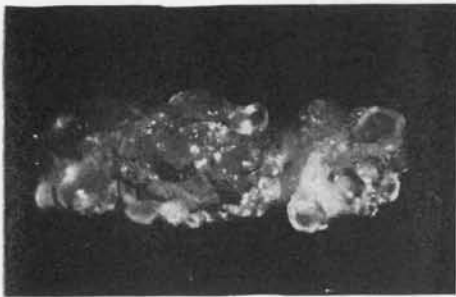


FIG. 1.—*Infundidos de arena, constituidos por granos aglomerados, vistos directamente al estereomicroscopio (20 aumentos).*

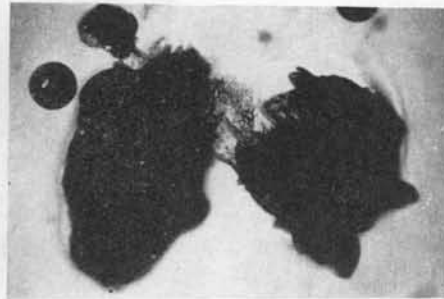


FIG. 2.—*Preparación en lámina delgada de infundidos de arena con abundantes formaciones de cristobalita (luz normal, 20 aumentos).*

El grado de transformación de los granos es función del tipo de horno y de la velocidad con que pasen por el mismo, pudiendo aparecer cuarzo sin transformar o sus correspondientes variedades alotrópicas.

INCLUSIONES ORIGINADAS POR LOS FELDESPATOS

Tales inclusiones creemos que sólo pueden manifestarse a partir de granulometrías exageradamente gruesas o por efecto de fusiones muy incompletas, como las que se presentan en las figuras 3 y 4.

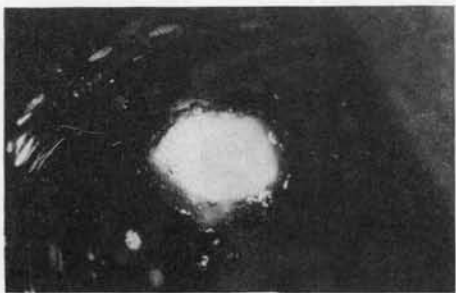


FIG. 3.—*Inclusión de feldespato vista al estereomicroscopio (20 aumentos).*

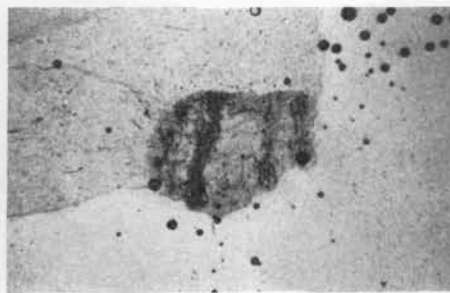


FIG. 4.—*Inclusión de feldespato (luz normal, 20 aumentos).*

ALÚMINA TÉCNICA

La alúmina técnica, normalmente en grano impalpable, puede aglomerarse por causa de la humedad y entonces da lugar a unos defectos característicos en forma de pequeñas esferas constituidas por cristales de α -alúmina (fig. 5).

Entrando ya en el segundo tipo de defectos, en los motivados por las contaminaciones, a nuestro entender de mayor interés actual, consideraremos dos casos: 1.º Defectos originados por minerales que acompañan a las materias primas en los yacimientos; y 2.º Contaminaciones de las materias, bien naturales o industriales, durante la manipulación o el transporte.

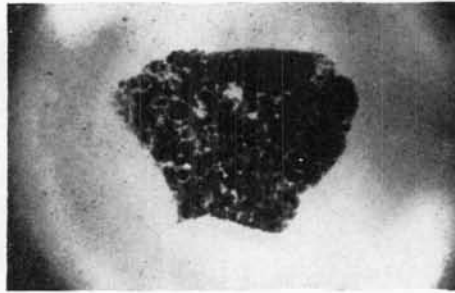


FIG. 5.—Inclusión de alúmina técnica (luz normal, 20 aumentos).

III. Defectos originados por minerales que acompañan a las materias primas en los yacimientos

Entre los minerales más conocidos y generalizados es sabido que los ricos en alúmina, tales como cianita, silimanita o andalucita y los del grupo de las bauxitas, se disuelven difícilmente en el vidrio. Los problemas originados por ellos son los que vamos a tratar en primer lugar, relacionando algunos de los incidentes de fabricación observados.

La dificultad de la disolución de los granos altamente aluminosos es función de varios factores, entre ellos su tamaño, siendo indudable que aquélla se acrecienta cuando sobrepasan las 300 μ .

PIEDRAS DE CIANITA, SILIMANITA Y ANDALUCITA

En determinado momento aparecen en el vidrio cristales que presentan las características típicas de la cianita o distena, tales como exfoliación, ex-

tinción oblicua, cambios en escalera de los colores de interferencia, etc. (figuras 6 y 7) y además una fuerte mullitización en los bordes (fig. 8).

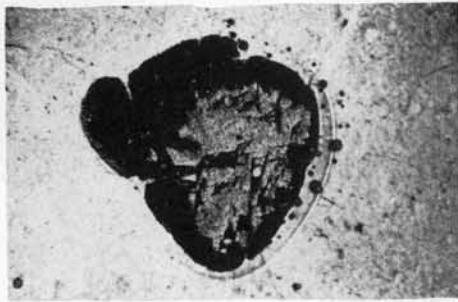


FIG. 6.—Inclusión de distena (luz normal, 20 aumentos).

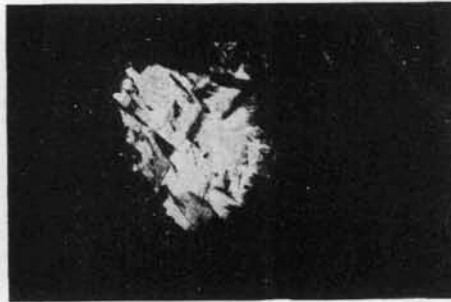


FIG. 7.—Inclusión de distena (luz polarizada, 20 aumentos).



FIG. 8.—Inclusión de distena con una marcada mullitización en sus bordes (luz normal, 60 aumentos).

Se investigaron las materias que formaban la composición sin que en ninguna de ellas se detectaran minerales de este tipo; finalmente fueron hallados en una chatarra de vidrio procedente de otra fábrica, que efectivamente estaba empleando una arena contaminada con distena, para una fabricación menos delicada. Es sorprendente que los cristales resistieran dos fusiones consecutivas sin transformarse apenas, lo que prueba la gran infusibilidad de este mineral en el vidrio.

Otras anomalías han sido producidas también por andalucita y silimanita, que asimismo provienen de los minerales pesados que forman parte de las arenas de ciertas regiones. En la figura 9 se ve un grano de silimanita natural que no ha sufrido transformación alguna conservando su estructura fibrosa.

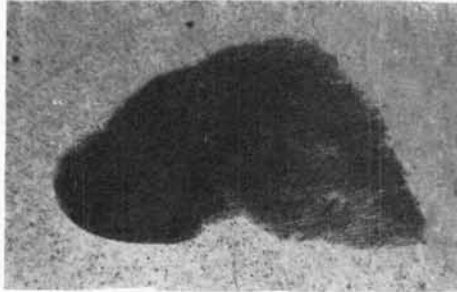


FIG. 9.—Grano de silimanita (luz normal, 20 aumentos).

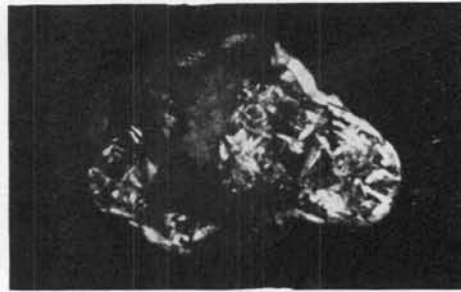


FIG. 10.—Grano de silimanita transformado en el interior del vidrio (luz polarizada, 20 aumentos).

En la fig. 10, por el contrario, se muestra un grano completamente transformado dentro del vidrio y observado entre polaroides cruzados. En las zonas interiores hay cristales de corindón y la periferia está delimitada por nefelina, silicato doble de aluminio y sodio formado al reaccionar el mineral con el vidrio circundante.

PIEDRAS DE CORINDÓN

Las inclusiones formadas por aglomerados de cristalitos de corindón con algunos feldespatoides en sus bordes (fig. 11) son también perturbadoras de la calidad del vidrio. En principio se atribuyeron a la alúmina técnica que en pequeñas cantidades se introduce en la composición. Una vez descartado en absoluto dicho producto sintético, se examinaron las nueve materias restantes de la mezcla, descubriéndose en una dolomita minerales de bauxita (figura 12), que ensayados con microfusiones en el laboratorio, reprodujeron el mismo defecto visto en el vidrio.

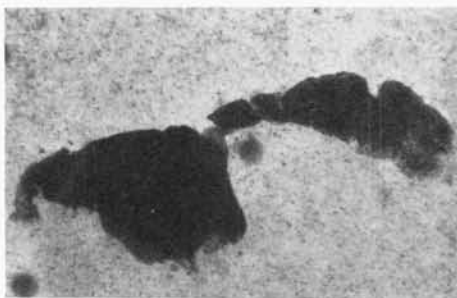


FIG. 11.—Inclusiones de cristalitos de corindón con feldespatoides en sus bordes (luz normal, 20 aumentos).

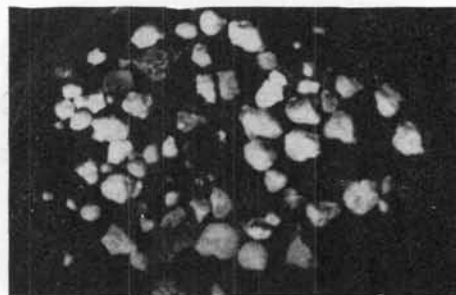


FIG. 12.—Minerales de bauxita presentes en una dolomita (6 aumentos).

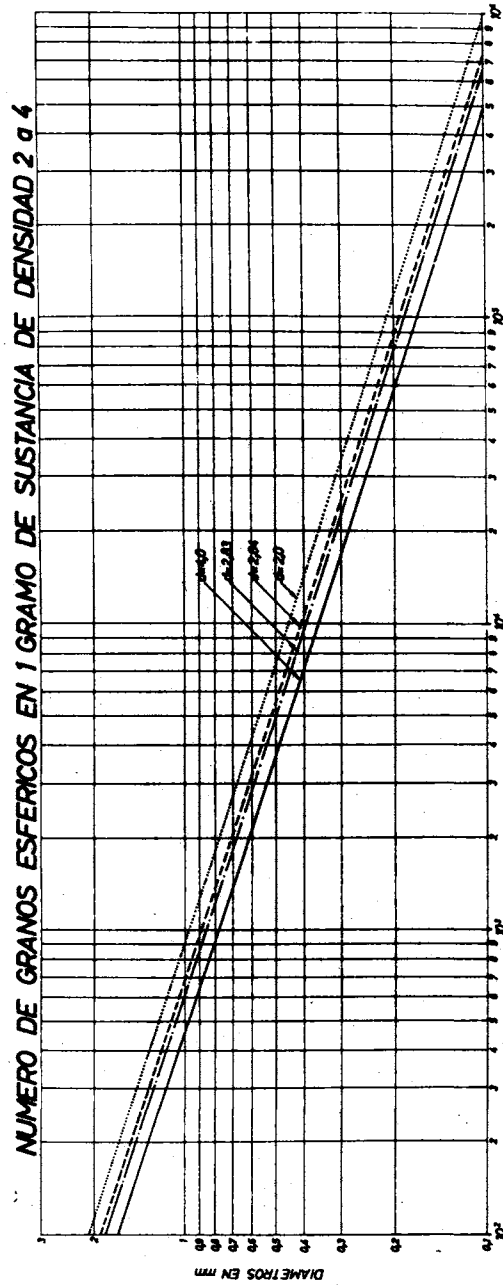


FIG. 13.

La posible presencia de bauxitas y corindón en los yacimientos de dolomita es señalada en algunos textos de mineralogía.

Queremos hacer notar que el estudio de las materias primas para llegar a descubrir en ellas impurezas como las descritas, requiere operaciones laboriosas, puesto que existen solamente en cantidades pequeñas. El problema estriba no en sus porcentajes en peso, que relativamente son pequeños, sino en el número de granos, ya que cada uno de ellos puede inutilizar un objeto o superficie de vidrio acabado. El siguiente ábaco (fig. 13), debido a A. TARDIEU, muestra gráficamente cuanto se acaba de exponer.

PIEDRAS DE CROMITA

Los minerales de cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), si bien no con mucha intensidad, se detectan con cierta frecuencia en el vidrio. Normalmente, sólo aparece el esqueleto de los cristales de Cr_2O_3 , habiéndose extraído todo el hierro (figura 14). Este es un defecto engorroso de eliminar, porque, aún bastante tiempo después de introducidos en el horno, salen los cristales sin haber sufrido más que la transformación indicada.

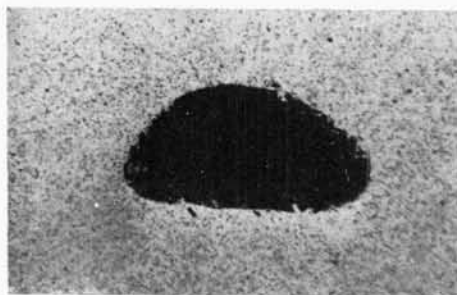


FIG. 14.—Inclusión de Cr_2O_3 , debida a impurificaciones de cromita (luz normal, 45 aumentos).

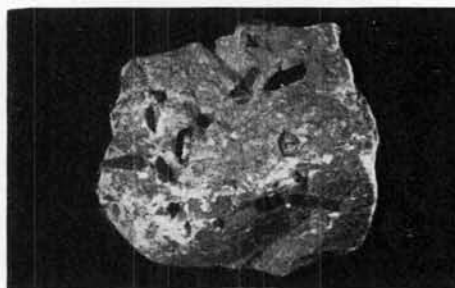


FIG. 15.—Cristales de cuarzo ahumado.

La cromita puede encontrarse entre los minerales de la arena, aunque en cantidades pequeñas. Hemos estudiado sin embargo un caso en el que, en una arena transportada neumáticamente, se han ido concentrando en algunos puntos del circuito los minerales pesados, entre ellos la cromita y, cuando, por alguna circunstancia, estos minerales han sido arrastrados e incorporados a la composición, han dado lugar a inclusiones en cantidad importante.

PIEDRAS DE CUARZO

La tendencia actual a emplear granulometrías gruesas en la caliza entraña el peligro de que, como a veces ésta lleva incluidos cristales de cuarzo ahumado (fig. 15), si no son descubiertos antes de la molienda y separadas las partes que los contengan, aquéllos o sus fragmentos irán a parar a la composición causando los correspondientes infundidos. La detección del origen del defecto es particularmente difícil, ya que se presta a confusión con los motivados por la arena.

OTROS DEFECTOS

En la bibliografía se hace mención a la posibilidad de que se produzcan en el vidrio infundidos de circón procedentes de materias primas, si existen en tamaños grandes. No han sido observados por nosotros; en cambio, hemos podido identificar, aunque de forma esporádica, algún ejemplar de granate, variedad almandino ($\text{SiO}_4\text{Al}_2\text{Fe}_3$), con bastante nefelina en la periferia, pero conservando en el conjunto su isotropismo (figs. 16 y 17).

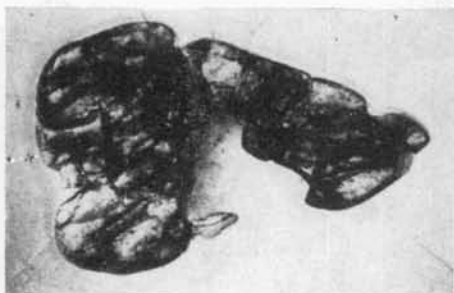


FIG. 16.—Granate, variedad almandino, con nefelina en su periferia (luz normal, 45 aumentos).



FIG. 17.—Granate, variedad almandino, con nefelina en su periferia (luz polarizada, 45 aumentos).

IV. Contaminaciones de las materias primas, bien naturales o industriales, durante la manipulación o el transporte

Nunca es poca la atención que pueda prestarse al tratamiento de las materias primas desde su origen hasta el empleo en fábrica y siempre cabe esperar las mayores sorpresas, como puede deducirse de algunos de los ejemplos que vamos a exponer.

CONTAMINACIÓN DE CORINDÓN

Se produjo en la fabricación un incidente por una invasión de piedras que presentaban las siguientes características. Al estereomicroscopio aparecían granos bien diferenciados, con los bordes redondeados y color azul, observándose también algunas zonas marrones e inclusiones carbonosas. Estudiados en lámina delgada con luz transparente, mostraban índice de refracción elevado, birrefringencia moderada y extinción paralela, viéndose también en algunos casos formación de feldespatoïdes en los bordes y algo de pleocroísmo (figura 18). Daban asimismo origen a fuertes tensiones a su alrededor, produciéndose petaduras y las consiguientes roturas (fig. 19).

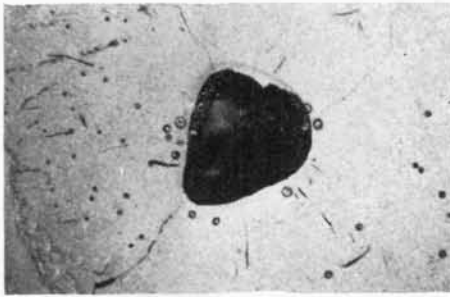


FIG. 18.—Grano de corindón con formación de feldespatoïdes en sus bordes (luz normal, 20 aumentos).

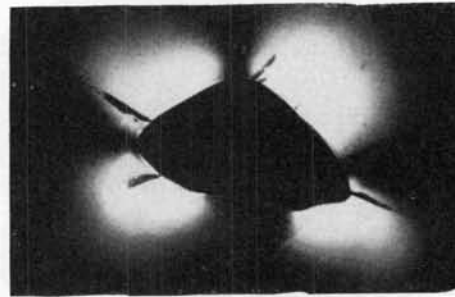


FIG. 19.—Grano de corindón con fuertes tensiones a su alrededor (luz polarizada, 20 aumentos).

Estos granos fueron identificados como corindón y tras confirmar que ninguno de los materiales del horno contenía este producto, hubo que pasar examen a las materias vitrificables.

La contaminación procedía de un sulfato sódico, resultado en principio desconcertante porque esta materia, muy pura, se obtenía a partir de la thenardita (SO_4Na_2) y llegaba a fábrica en sacos precintados.

Hubo que visitar los yacimientos de dicho mineral y la instalación de purificación del sulfato, encontrándose el corindón en los evaporadores Ketsner, en los que este material había sido empleado como abrasivo en lugar de chorro de arena, antes de aplicar la pintura plástica de revestimiento.

CONTAMINACIÓN DE CAOLÍN

Esta dio lugar a un defecto originado por piedras que se identificaban como un material silico-aluminoso de 40-42 % de Al_2O_3 , constituido por mullita

microcristalina y con formaciones secundarias de corindón y nefelina (figuras 20 y 21).

El convencimiento de que esta perturbación provenía de un refractario, debido a su forma de presentarse, era tal que, hasta que no se agotaron las últimas posibilidades de investigación en este sentido, no se sospechó de las materias primas.

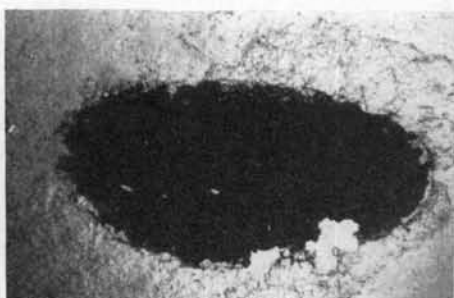


FIG. 20.—Inclusión de mullita microcristalina con formaciones secundarias de corindón y nefelina (luz normal, 45 aumentos).

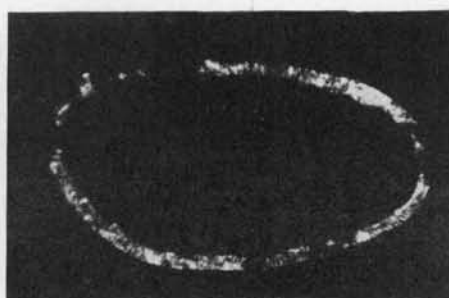


FIG. 21.—Inclusión de mullita microcristalina con formaciones secundarias de corindón y nefelina (luz normal, 20 aumentos).

Después de un largo y meticuloso control de éstas, se consiguió descubrir trozos de caolín entre la dolomita y, siguiendo el itinerario de su transporte a la fábrica, se comprobó que, sobre el muelle donde estuvo descargada, había sido depositado anteriormente un cargamento de caolín. Sucedió, por lo tanto, que los trozos del material arcilloso eran molidos juntamente con la dolomita en el taller de composición y, una vez en el horno, se convertían en chamota, con la consiguiente transformación en micromullita, es decir, en un refractario sílico-aluminoso de la riqueza correspondiente al 40 % de Al_2O_3 .

Algunos fenómenos más, como los descritos, se han observado en distintas ocasiones y en todos ellos ha sido preciso recurrir, aparte de la técnica científica, a lo que pudiéramos llamar, en cierto modo, técnicas policíacas para averiguar las causas y corregirlos.

V. Cristalizaciones de noseana

Queremos señalar, como complemento de este estudio, que la presencia en las inclusiones, de la especie cristalina denominada noseana, feldespatoide de fórmula $Si_3Al_3O_{12}Na_4 \cdot SO_4$, puede constituir, en ciertos casos, una pista de

importancia para dictaminar si, con la composición, se han introducido en el horno piedras de naturaleza aluminosa.

Concretamente, una bauxita que contaminaba un sulfato sódico, por haber sido molidos ambos en el mismo molino, fue detectada de esta manera, ya que, al existir una unión íntima entre ambas materias, se favorecía la formación del feldespatoide mencionado (figs. 22 y 23). Hay que advertir, sin embargo, que, en condiciones muy particulares, estas cristalizaciones pueden formarse también sobre un refractario aluminoso.

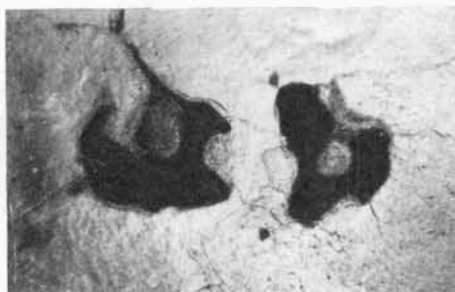


FIG. 22.—Inclusión con noseana en la periferia (luz normal, 20 aumentos).

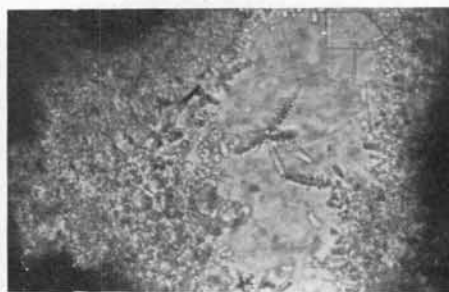


FIG. 23.—Detalle de la noseana de la figura anterior (luz normal, 200 aumentos).

La especie noseana fue identificada, por primera vez en inclusiones del vidrio, por Nina Köppen (6). Características de estos cristales son el pertenecer al sistema cúbico y el poseer un índice de refracción bajo, menor que el del vidrio. El examen ha dado $1,487 < n < 1,500$. Para la noseana natural es $n = 1,495$. El índice es, por lo tanto, muy próximo al de la cristobalita (1,484-1,487), diferenciándose de ésta porque la birrefringencia es nula, mientras que en la cristobalita, aunque débil, existe.

El hábito en dendritas hace posible, por otra parte, que ambas especies se confundan, error que, como afirma el autor mencionado, puede cometerse fácilmente.

VI. Conclusiones

Con todo lo expuesto creemos dejar bien patente la importancia que encierran determinadas contaminaciones de las materias vitrificables, pues, aunque como decimos, su porcentaje en peso sea mínimo, el número de granos suele ser tal, que ocasionan pérdidas sensibles en la producción.

C. MONTES LÓPEZ

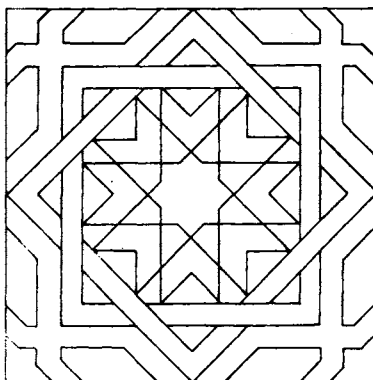
Los trabajos para descubrirlas, así como para evitarlas, exigen una vigilancia frecuente de las instalaciones donde se preparan las materias y de los medios de transporte, y, si bien son laboriosos y quizás considerados costosos económicamente en una primera apreciación, son en definitiva rentables, como es fácil deducir, si con ellos se ha conseguido acortar o eliminar una perturbación en la fabricación.

Es preciso formar la mentalidad de los suministradores haciéndoles comprender la importancia del escogido tratamiento y transporte de nuestras materias primas, con los máximos cuidados, para evitar toda contaminación peligrosa en los procesos de fabricación a que vayan destinadas.

Creemos que su espíritu de colaboración, en general lleno de la mejor voluntad, quedará acrecentado con el conocimiento de los problemas originados por las materias, que aquí hemos expuesto. Es seguro que en muchos casos habrían podido ser evitados los incidentes con una mayor vigilancia de los productos.

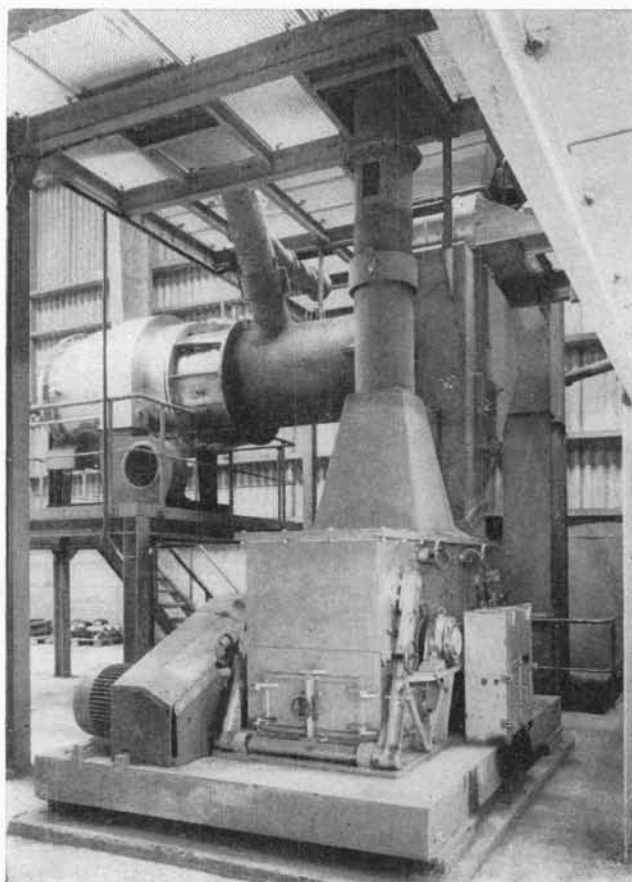
BIBLIOGRAFIA

1. KERR, P. F.: "Mineralogía óptica", 1965.
2. KLOCKMANN, F. y RAMDOHR, P.: "Tratado de Mineralogía", 1945.
3. PÉREZ MATEOS, J.: "Análisis mineralógico de arenas", 1965.
4. WOSINSKI, J. F.: "Identification and Control of Solid Inclusions in Glass", *Glass Ind.*, 47 [7], 379-382 (1966).
5. YOSHIDA, N. y FOKONAGA, J.: "Mineralogical Study of Stones in Glass", *Jour. Ceram. Assoc. Japan*, 72 [11], 197-203 (1964).
6. KÖPPEN, N.: "Noseanbildung bei Schamotte-Steinchen", *Glast. Ber.*, 29 [1], 16-17 (1956).



**Instalaciones
molturadoras-
secadoras**

HAZEMAG



ARCILLA: En la industria cerámica, la molienda y desecación de las materias primas en el molino NOVOROTOR HAZEMAG garantizan productos de óptima calidad, aun partiendo de arcillas difíciles de manipular, húmedas y con inclusiones de impurezas de cal, yeso, pirita, etc. Los inconvenientes de estas impurezas quedan eliminados, gracias al grado de finura del producto molido.

CAOLIN: Las instalaciones molturadoras-secadoras HAZEMAG manipulan, por ejemplo, tortas de filtración de caolín con una humedad del orden del 30 %, aproximadamente, reduciéndolas a la finura de uso comercial (40 micras) y secándolas a una humedad residual inferior al 1 %.



HAZEMAG m. b. G.

44 Münster/Alemania Occ.
Postfach 3447
Teléf. 60 795. Telex 089 27 14.

Representante para España:

MAQUIOBRAS

Manuel González Longoria, 12
MADRID-10
Teléfono 257 06 00 *
Telex 22 610 mmosa e.