

Propiedades y caracterización estructural de vidrios del sistema $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

M. A. VILLEGAS, A. DE PABLOS, J. M. FERNANDEZ NAVARRO

Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C). Arganda del Rey, Madrid

Se han preparado tres vidrios del sistema cuaternario $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y se han caracterizado determinando su densidad, índice de refracción, coeficiente de dilatación, microdureza, tenacidad y resistencia alcalina. La estructura y microestructura de las muestras se estudió por espectroscopía de absorción infrarroja y por microscopía electrónica de transmisión, respectivamente.

Se ha podido comprobar que el TiO_2 se incorpora en posiciones de modificador de red y que aparece un fenómeno de separación de fases, también favorecido por la alúmina. La introducción de TiO_2 aumenta el índice de refracción de los vidrios y, conjuntamente con la alúmina, mejora notablemente sus propiedades mecánicas. Por otro lado, la incorporación de TiO_2 sólo permite rebajar moderadamente los coeficientes de dilatación y, al igual que la alúmina, reduce la atacabilidad alcalina de los vidrios estudiados.

Palabras clave: vidrios silicotitanato, propiedades, estructura, separación de fases.

Properties and structural characterization of glasses in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system.

Three glasses in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ quaternary system have been prepared and characterized. Their density, refractive index, thermal expansion coefficient, microhardness, toughness and alkaline resistance were determined. The structure and microstructure of the samples were studied by IR absorption spectroscopy and transmission electron microscopy, respectively.

Titanium oxide is incorporated in positions of network modifier. In addition a phase separation phenomenon appears, also favoured by Al_2O_3 . TiO_2 introduction increases refractive index of glasses and both TiO_2 and Al_2O_3 enhance their mechanical properties. On the other hand, TiO_2 moderately diminishes thermal expansion coefficient in the glasses studied. Finally, as Al_2O_3 do, TiO_2 reduces the alkaline attack.

Key words: silicotitanate glasses, properties, structure, phase separation.

1. INTRODUCCION

La incorporación de TiO_2 a vidrios de silicato da lugar a materiales muy interesantes, especialmente por sus bajos coeficientes de dilatación cuando se trata de vidrios del sistema binario $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (1). En general, la adición de TiO_2 afecta a una serie de propiedades como el índice de refracción, la densidad, el coeficiente de dilatación, etc. (2). Los vidrios que se obtienen presentan estructuras más compactas en las cuales los iones Ti^{4+} pueden localizarse en entornos tetraédricos [TiO_4], actuando como formadores de red, o bien adoptar coordinaciones octaédricas [TiO_6] si desempeñan el papel de modificadores de red. Todo ello depende de la proporción de TiO_2 y de la naturaleza de los otros óxidos presentes en el vidrio (3).

La influencia del óxido de titanio en la cristalización de los vidrios es muy importante (4). Incluso en ausencia total de agua, la presencia de TiO_2 reduce el tiempo de inducción cristalina y aumenta la velocidad de crecimiento de núcleos cristalinos (1), por lo que dicho óxido se usa comúnmente como agente nucleante en materiales vitrocerámicos (5).

En vidrios del sistema binario $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se ha confirmado una separación de fases de tipo espinodal a partir de contenidos de

aproximadamente 15 % en peso de TiO_2 (1,6). En materiales vitrocerámicos del sistema $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, utilizados para inmovilización de residuos radiactivos, se han estudiado fases de tipo perovskita y esfena entre otras, que proceden de las fases separadas de los correspondientes vidrios (7,8). En general, los vidrios de silicotitanato alcalino presentan inmiscibilidad líquida y en ocasiones desvitrifican dependiendo de la naturaleza del óxido alcalino y del contenido de TiO_2 (9,10).

Los vidrios de silicotitanato con unidades estructurales [TiO_6] presentan constantes dieléctricas altas debidas a la estructura especialmente reforzada que proporciona la incorporación de los iones Ti^{4+} de pequeño radio iónico y elevada carga (5).

En cuanto a las propiedades químicas, los materiales vitrocerámicos de silicotitanato resisten bien el ataque hidrolítico y alcalino, debido a la pequeña solubilidad en tales medios del TiO_2 (11,12). La dureza de los vidrios en los que está presente el óxido de titanio es superior a la de los correspondientes vidrios sin titanio debido al tipo de red vítrea a que da lugar dicho óxido.

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar el modo de incorporación del TiO_2 a vidrios del sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y analizar su influencia determinando algunas de sus propiedades físicas y químicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La formación de vidrios en el sistema $\text{CaO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se estudió en composiciones con porcentajes de TiO_2 variables entre 10 y 35 % molar. En las composiciones con contenidos de TiO_2 mayores de un 20 % molar, se comprobó que no se forma vidrio.

Las composiciones de los vidrios estudiados se muestran en la tabla I. Para la preparación de las mezclas vitrificables se utilizó arena de cuarzo, TiO_2 puro (Fluka) y CaCO_3 y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para análisis (Merck). El nitrato de aluminio se utilizó con el fin de facilitar el desplazamiento del equilibrio redox $\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$ hacia el estado más oxidado. Las mezclas se fundieron, tras su homogeneización, en un crisol de platino-rodio entre 1450 y 1550°C en un horno eléctrico. Cada vidrio se fundió tres veces durante 2-3 h, triturándose entre cada fusión para mejorar su homogeneidad. Por último los vidrios se colaron sobre un molde de latón y se recoció a temperaturas comprendidas entre 650 y 775°C.

Las densidades se determinaron por el método de Arquímedes usando agua desionizada a 24°C como líquido de inmersión. Los índices de refracción se midieron con un refractómetro de Abbe de la marca Zeiss modelo B, utilizando como fuente luminosa una lámpara de sodio de $\lambda = 589$ nm. Los líquidos de contacto fueron diiodometano y bromuro de selenio. La dilatación térmica se registró con un equipo Netzsch modelo 402EP-P410. Las indentaciones se llevaron a cabo con un durómetro Leco modelo V-100A aplicando cargas de 9,8 N durante 10 s. La resistencia alcalina de los vidrios se estudió aplicando la norma ISO 695 con muestras paralelepédicas pulidas por sus seis caras. Los vidrios se atacaron con una disolución de NaOH y Na_2CO_3 a ebullición durante 3 h y posteriormente se determinó su pérdida de peso por unidad de superficie expuesta al ataque. Los espectros de absorción infrarroja (IR) se obtuvieron con un equipo FT-IR Nicolet entre 400 y 1500 cm^{-1} , con la técnica de pastillas de KBr anhidro. La microestructura de los vidrios se estudió por microscopía electrónica de transmisión (MET) con un microscopio Philips modelo EM300, usando réplicas directas de carbón de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla I se indican las densidades de los vidrios preparados. Se produce un aumento con el contenido de TiO_2 de un modo paralelo al que se observa en otros sistemas que contienen dicho óxido (9,10,12,13). Su aumento de la densidad está relacionado con la separación de fases a la que, como se demostrará más adelante, induce el TiO_2 . En las fases separadas este óxido da lugar a grupos estructurales con pequeña energía de enlace en los que el Ti^{4+} adopta una coordinación mayor que 4, lo que se

traduce en un aumento de los valores de ρ (1). Por otra parte, la sustitución equimolar de SiO_2 por TiO_2 supone un aumento del peso molecular medio del vidrio y, por consiguiente, también de la densidad. Por las mismas razones, el índice de refracción también aumenta con el contenido de TiO_2 (tabla I). La presencia de porcentajes variables de Al_2O_3 también puede influir en los aumentos de la densidad y, acaso, del índice de refracción.

Los coeficientes de expansión térmica calculados a partir de las curvas de dilatación lineal presentan la tendencia contraria: disminuyen con el porcentaje de TiO_2 y de Al_2O_3 . Beals y Strimple indicaron (5) que la introducción de TiO_2 en vidrios de silicato reduce sus coeficientes de dilatación. El pequeño aumento de α que se produce para iguales proporciones de TiO_2 y Al_2O_3 (muestras TiAl 2 y TiAl 3) puede atribuirse al aumento del porcentaje de CaO. En vidrios binarios de silicato cálcico se ha demostrado que los coeficientes de dilatación se incrementan ligeramente con el contenido de óxido alcalinotérreo (12,14).

El estudio de las propiedades mecánicas de vidrios comerciales del sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ha demostrado (14) que el módulo de Young y el módulo de rotura de la sílice fundida decrecen linealmente con la sustitución de TiO_2 hasta un 10-11 % en peso. Estos cambios se atribuyen a la menor energía de enlace de la unión Ti-O respecto a la del enlace Si-O, hecho que provoca una distorsión y relajación de la red de sílice. Sin embargo, en los vidrios del sistema estudiado se ha observado la tendencia contraria cuando los contenidos de TiO_2 aumentan hasta un 20 % molar. Los resultados de dureza Vickers y tenacidad, calculados a partir de las medidas de indentación (15) se recogen en la tabla I. Los valores de dureza aumentan con el contenido de TiO_2 y de Al_2O_3 , como se espera para redes mixtas progresivamente más reforzadas (16). En cuanto a los valores del factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC} , tenacidad), se observa la misma tendencia respecto a la composición de los vidrios.

La resistencia alcalina de los vidrios preparados se evaluó mediante la norma ISO 695 como pérdida de masa por unidad de superficie (clase alcalina, tabla I). La atacabilidad de los vidrios disminuye ligeramente con los contenidos de TiO_2 y de Al_2O_3 . Los vidrios pertenecen a las clases alcalinas A_1 y A_2 , según la norma utilizada para el ensayo, que corresponden a una atacabilidad ligera y media, respectivamente. La proporción relativamente elevada de TiO_2 que contienen estos vidrios da lugar a la formación de una capa de gel de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ hidratado, que es más estable en el medio de ataque que el $\text{Si}(\text{OH})_4$ y que no se solubiliza hasta valores de pH más elevados que éste. Por otra parte, la presencia de iones Ca^{2+} favorece la formación, durante la primera etapa del ataque alcalino, de dicha capa rica en titanio, que en medio básico, además, se compacta con los iones alcalinotérreos e impide que la corrosión avance y penetre en la masa del

TABLA I

COMPOSICIONES MOLARES, DENSIDAD, ÍNDICE DE REFRACCIÓN, DUREZA, TENACIDAD Y CLASE ALCALINA DE LOS VIDRIOS ESTUDIADOS.

MUESTRA	% molar				ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	n_D	α_{25-300} (K^{-1})	Hv (GPa)	Δ Hv (%)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Clase alcalina
	CaO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
TiAl 1	40	10	10	40	2,958	1,6795	$7,8\cdot 10^{-6}$	6,2	3	0,89	A ₂
TiAl 2	30	20	20	30	3,012	1,7265	$6,7\cdot 10^{-6}$	6,6	1	0,93	A ₂
TiAl 3	40	20	20	20	3,070	1,7509	$6,8\cdot 10^{-6}$	6,7	2	1,07	A ₁

vidrio (17). Es importante señalar que la inmiscibilidad líquida que presentan estos vidrios puede afectar los resultados obtenidos de resistencia alcalina, ya que es posible una extracción selectiva. Probablemente, los cambios de resistencia alcalina observados en función de la composición de los vidrios, se deban más a otros componentes distintos del TiO₂, como la alúmina (1) o la sílice.

En la fig. 1 se muestran los espectros de absorción IR de los vidrios preparados. En dichos espectros aparecen las bandas correspondientes a la red de sílice alrededor de 470, 940 y 1000 cm⁻¹ (18,19). La vibración de 477 cm⁻¹, que se asigna a la deformación de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O, permanece prácticamente igual en los tres espectros. La banda de la vibración de tensión Si-O, que se observa a 1100 cm⁻¹ en los vidrios de sílice pura, se desplaza a menores números de onda y se desdobra como consecuencia de la rotura de la red vítrea por introducción del óxido alcalinotérreo y, en su caso, del TiO₂. Así, en el vidrio TiAl 1 se asigna a 923 cm⁻¹ la tensión de los oxígenos no puente Si-O⁻ y a 1058 cm⁻¹ la de las uniones siloxano Si-O-Si. Para el vidrio TiAl 2 esta misma asignación se hace con las bandas que aparecen a 946 y 1031 cm⁻¹, respectivamente. En esta muestra la vibración de los grupos Si-O⁻ aparece a mayores números de onda y la tensión Si-O-Si a menores frecuencias respecto a las

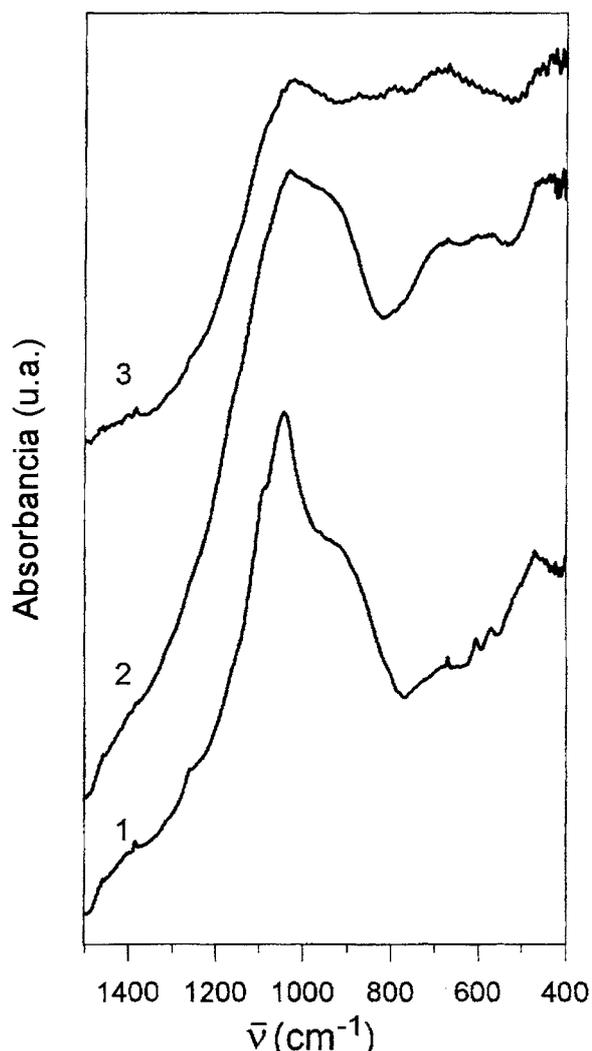


Fig. 1. Espectros de absorción IR de los vidrios estudiados.

bandas del vidrio TiAl 1. En el espectro del vidrio TiAl 3 las intensidades de las bandas situadas en el intervalo de 875 a 1050 cm⁻¹ son muy parecidas. Sólo se puede asignar una banda alrededor de 1000 cm⁻¹ a la vibración de tensión Si-O. En este vidrio la proporción de sílice es equimolar con las de TiO₂ y Al₂O₃, por lo que es de esperar que la red vítrea mixta sea aún más compleja que en el caso de los otros dos vidrios estudiados. Aproximadamente a 1100 cm⁻¹ se puede observar un hombro en los espectros de los tres vidrios, asimismo atribuible a vibraciones de la red de sílice.

Las bandas que se observan en los tres espectros alrededor de 561, 600 y 666 cm⁻¹ se pueden asignar a las tensiones Ti-O de grupos [TiO₆] octaédricos (1,20,21,22). La presencia de iones Ti⁴⁺ coordinados de este modo se confirma por el aumento de intensidad de la banda de los grupos Si-O⁻ (~935 cm⁻¹) con el aumento del porcentaje de TiO₂. Esto indica la incorporación del TiO₂ como óxido modificador. Como era de esperar, en los espectros de los vidrios TiAl 2 y TiAl 3, ambos con 20 % molar de TiO₂, las bandas debidas a los enlaces Ti-O muestran una intensidad mayor respecto a las correspondientes de la red de sílice. La pérdida de resolución de las bandas de absorción IR observada al disminuir la proporción de SiO₂ se puede explicar por la progresiva introducción no sólo de modificadores como el CaO y el TiO₂, sino también por la incorporación del Al₂O₃ a la red vítrea.

Puesto que los iones Ti⁴⁺ son modificadores de la red encontrándose coordinados en grupos [TiO₆] y que la proporción de SiO₂ en el vidrio TiAl 3 es pequeña (10 % molar), los iones Al³⁺ deben estar incorporados como formadores de red en coordinación tetraédrica. En la fig. 1 puede observarse que el espectro de este vidrio es muy semejante, en el intervalo de 400 a 800 cm⁻¹, al de la α -Al₂O₃, el cual presenta vibraciones a 462, 580, 662, 705 y 760 cm⁻¹ poco resueltas, de intensidades muy parecidas y asignadas a grupos tetraédricos [AlO₄].

La presencia de Al₂O₃ en vidrios de silicotitanato da lugar a una competencia entre los iones Ti⁴⁺ y los Al³⁺ por los oxígenos, de modo que la presencia de Al₂O₃ cambia la función estructural del titanio (3). En este caso la naturaleza y concentración de los óxidos modificadores es muy importante. En principio, la presencia de CaO en los vidrios estudiados puede determinar, de un modo semejante a lo que ocurre en vidrios del sistema ternario CaO-TiO₂-SiO₂ (12), la localización de los iones Ti⁴⁺ tanto en posiciones de formador como de modificador de red. La adición de Al₂O₃ probablemente obliga a los iones Ti⁴⁺ a situarse como modificadores de red con mayores números de coordinación. En todo caso, cuando el porcentaje de TiO₂ es elevado (superior al 5 % en peso) es de esperar que el TiO₂ actúe como modificador (2).

El fenómeno de separación de fases en vidrios de silicotitanato es muy importante, ya que afecta directamente a una serie de propiedades físicas y químicas de los vidrios, tales como la densidad, índice de refracción, coeficiente de dilatación, resistencia hidrolítica y alcalina, etc. (23). En la fig. 2 se muestran las micrografías de MET de los vidrios preparados. En ellas se puede observar la presencia de una inmiscibilidad líquida con fases separadas de distintos tamaños. En las tres muestras se pueden encontrar gotículas menores de 0,1 μ m y hasta mayores de 0,2 μ m. En la muestra TiAl 2 (fig. 2b), se puede apreciar además la aparición de pequeños núcleos cristalinos de caras cuadrangulares que crecen sobre el fondo separado en fases. Mediante difracción de rayos X (DRX), se identificó la naturaleza de dichos cristales como perovskita (CaO.TiO₂), tras un tratamiento térmico de dicho vidrio a 850°C durante 12 h. También por DRX se ha comprobado que la presencia profusa de esta fase cristalina en las composiciones que se pre-

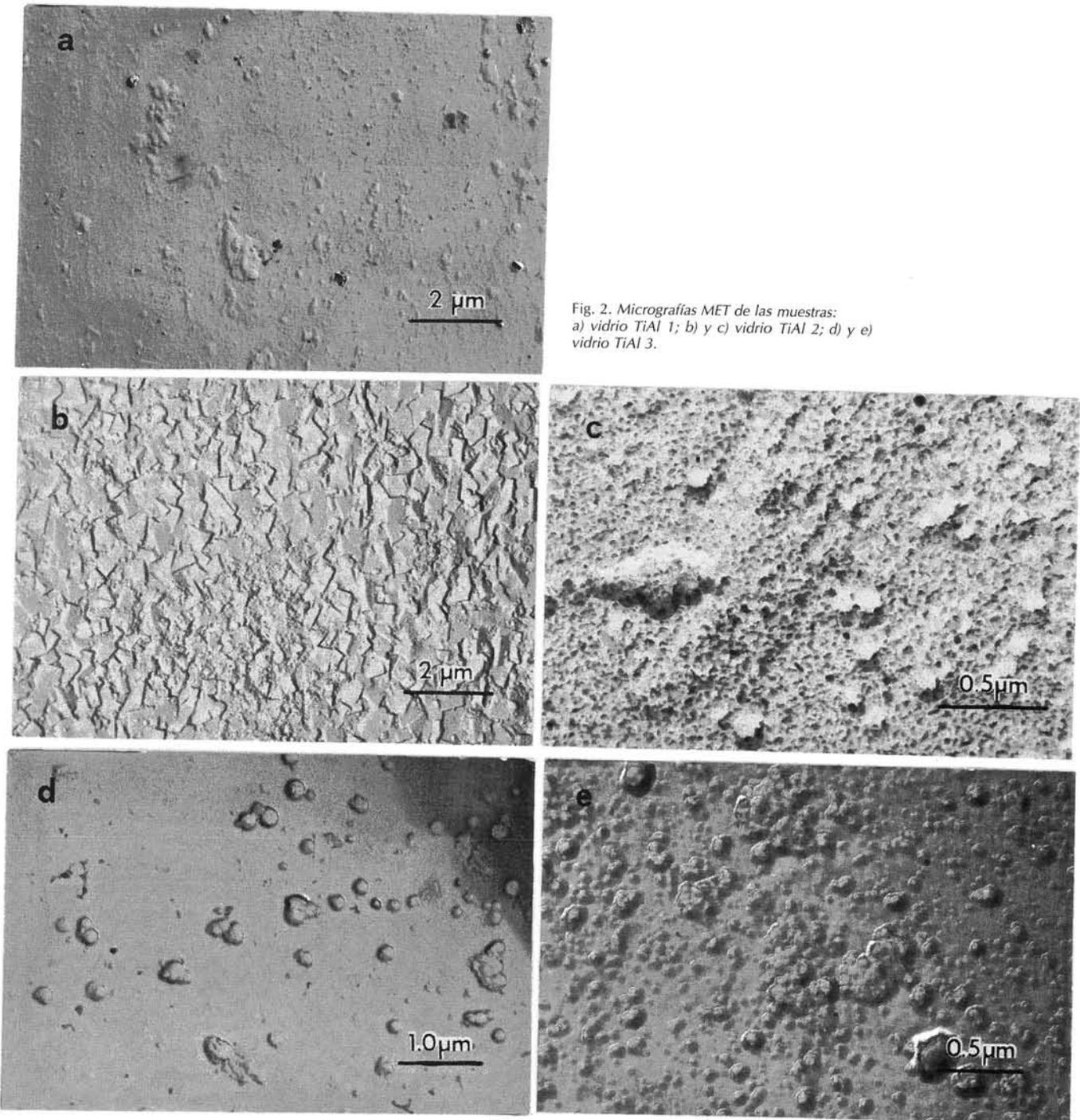


Fig. 2. Micrografías MET de las muestras: a) vidrio TiAl 1; b) y c) vidrio TiAl 2; d) y e) vidrio TiAl 3.

pararon con porcentajes tanto de TiO_2 como de Al_2O_3 superiores al 20 % molar, dificulta o impide la vitrificación. Como se ha mencionado anteriormente, la utilización del TiO_2 como agente nucleante es muy común, así como es bien conocida su capacidad de generar materiales vítrocerámicos, debido a la elevada intensidad de campo del ion Ti^{4+} que favorece la desvitrificación cuando se presenta en coordinaciones mayores de 4.

La adición de Al_2O_3 a vidrios de silicotitanato cálcico, aumenta la extensión de la zona de separación de fases, ya que la alúmina rebaja la temperatura a la que se produce la inmiscibilidad líquida. Este hecho está relacionado con las interacciones químicas entre el TiO_2 y el Al_2O_3 (24).

4. CONCLUSIONES

En los vidrios estudiados de silicoaluminato cálcico se ha comprobado que el TiO_2 se incorpora como óxido modificador. Por tanto se coordina con seis oxígenos formando unidades $[\text{TiO}_6]$. En las condiciones de preparación utilizadas, no es posible obtener vidrios con porcentajes de TiO_2 superiores a 20 moles.

Se ha demostrado la existencia de una separación de fases que da lugar a una nucleación incipiente.

En cuanto a las propiedades físicas y químicas, la introducción de óxido de titanio produce aumentos en la densidad, índice de

refracción, dureza y resistencia alcalina. Los coeficientes de dilatación disminuyen con el contenido de TiO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a A. Tomás y a J. Vargas su apoyo en la parte experimental y a la CICYT la financiación del proyecto MAT-93/0164. ♦

5. BIBLIOGRAFIA

1. G.A. Pavlova. «Properties and structure of glasses in the SiO₂-TiO₂ system». *Fiz. Khim. Stekla* 8 (4) 395-405 (1982).
2. M.M. Morsi, A.W.A. El-Shennawi. «Some physical properties of silicate glasses containing TiO₂ in relation to their structure». *Phys. Chem. Glasses* 25 (3) 64-68 (1975).
3. E.I. Abdrashitova. «A study of the structural position of titanium in silicate glasses». *J. Non-Cryst. Solids* 38-39, 75-80 (1980).
4. P.W. Mc.Millan. «Glass Ceramics». Ed. Academic Press, Londres, págs. 61-63 (1964).
5. M.D. Beals, J.H. Strimple. «Effects of titanium dioxide in glass». *The Glass Industry* 44, 679-694 (1963).
6. P.D. Labarbe, J.S. Lin, A.F. Wright. «Small angle neutron scattering study of phase separation in the binary glass system TiO₂-SiO₂». *Phys. Chem. Glasses* 29 (3) 91-99 (1988).
7. P.J. Hayward, E.R. Vance, C.D. Cann, C. Doem. «Crystallization of titanosilicate glasses for nuclear waste immobilization». *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (4) 579-586 (1989).
8. P.J. Hayward, E.V. Cecchetto. «Development of sphere-based glass ceramics tailored for canadian waste disposal conditions». *The Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. Ed. S.V. Topp. Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York 91-98 (1982).

9. M.A. Villegas, A. de Pablos, J.M. Fernández Navarro. «Caracterización de vidrios del sistema Na₂O-TiO₂-SiO₂». *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 33 (1) 23-28 (1994).
10. M.A. Villegas, A. de Pablos, J.M. Fernández Navarro. «Structural and microstructural study of glasses in the Li₂O-TiO₂-SiO₂ system». *J. Mat. Sci.* (aceptado, en prensa).
11. T. Kokubu, M. Yamane. «Thermal and chemical properties of TiO₂-SiO₂ porous glass-ceramics». *J. Mat. Sci.* 22, 2583-2588 (1987).
12. M.A. Villegas, A. de Pablos, J.M. Fernández Navarro. «Properties of CaO-TiO₂-SiO₂ glasses». *Glass Technology* 35 (6) 1-5 (1994).
13. A. de Pablos, A. Durán. «El sistema B₂O₃-TiO₂-M_nO_m (M=Li, Ba y Pb): zona de formación de vidrio, estructura y propiedades». *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 33 (2) 81-85 (1994).
14. H. Scholze. «Le verre». *Institut du Verre, París*. Págs. 150-155 (1980).
15. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall. «A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements». *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (9) 533-538 (1981).
16. S.T. Gulati. «Mechanical properties of SiO₂ vs. SiO₂-TiO₂ bulk glasses and fibers». *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 244, 67-84 (1992).
17. H. Takagi, T. Kokubo. «Effect of alkaline earth ions on alkaline durability of high TiO₂ content glasses». *Yogyo-Kyokai-Shi.* 92 (8) 444-447 (1984).
18. R. Hanna, G.J. Su. «Infrared absorption spectra of sodium silicate glasses from 4 to 30 μ». *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (12) 597-601 (1964).
19. R. Hanna. «Infrared absorption spectrum of silicon dioxide». *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (11) 595-599 (1965).
20. P. Tarte. «Applications nouvelles de la spectrométrie infrarouge à des problèmes de cristalochimie». *Silicates Industriels* 28, 345-354 (1963).
21. H. Marfels. «Über gläser und kristalline verbindungen in dem systemen Rb₂O-TiO₂ und Cs₂O-TiO₂». *Glastechn. Ber.* 42 (5) 161-176 (1963).
22. C.F. Smith, R.A. Condrate, W.E. Votava. «The difference infrared spectra of titanium-containing vitreous silica». *Appl. Spectrosc.* 29 (1) 79-81 (1975).
23. P.C. Schultz. «Binary titania-silica glasses containing 10 to 20 Wt. % TiO₂». *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (5-6) 214-219 (1976).
24. F.Ya. Galakhov, B.G. Varshal. «Liquid-phase separation in the Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ system». *Fiz. Khim. Stekla* 13 (4) 481-488 (1987).

Recibido: 12-12-94.

Aceptado: 20-4-95.

Libros editados por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Materiales Refractarios y Siderurgia

160 páginas

Precio:

Socio 4.500 ptas.

No socios 6.000 ptas.



I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

D. **Ernesto Badía Atucha**, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. **Ignacio Larburu Ereño**: Refractarios para hornos altos en AHV.
 D. **Gabino de Lorenzo** y D. **Francisco Egea Molina**: Revestimientos refractarios en horno alto de Ensidesa.
 D. **Jesús María Valerio**, de S.A. Echevarría: Cucharas de tratamiento secundario de acero.
 D. **Jesús Valera**, Ensidesa-Veriña: Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de Ensidesa.
 D. **J.A. Pérez Romualdo**, Jefe de colada continua de Altos Hornos del Mediterráneo: Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.

II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

Prof. Dr. **Salvador de Aza**, Director del ICV: El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.
 D. **Emilio Criado Herrero**: El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.
 Dr. **Francisco José Valle Fuentes**: Tendencias en el análisis de materiales refractarios.
 Dr. **Serafín Moya Corral**: Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.
 Dra. **Pilar Pena Castro**: Materiales refractarios basados en circón.
 D. **Angel Caballero Cuesta**: Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.
 Dr. **Rafael Martínez Cáceres**: Cementos refractarios.

■ La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: **Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. Ctra. de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)

Publicaciones de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

	<i>Precio sin IVA</i>	
	Socio	No socio
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961)	2.000	2.500
II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	2.000	2.500
III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1965)	2.000	2.500
IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967).....	2.000	2.500
XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 1968).....	6.000	7.000
Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973)	2.500	3.000
Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 1973). AGOTADO	—	—
El caolín en España (Madrid, 1974). E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros	2.000	2.500
Refractarios en colada continua (Madrid, 1974).....	—	—
Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 1976)	2.000	2.500
Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976). AGOTADO.....	—	—
Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aquisgrán, 1977) (Edit. E. Criado).....	6.500	7.500
Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978)	2.000	2.500
Pastas cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO.....	—	—
Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979)	2.500	3.000
Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980)	3.000	4.000
Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981)	3.000	4.000
Separación de fases en vidrios. El sistema Na ₂ O.B ₂ O ₃ .SiO ₂ (Madrid, 1982). J. Ma. Rincón y A. Durán	2.500	3.000
I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 1982) (Madrid, 1983).....	4.500	6.000
Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984).....	2.500	3.000
Tablas Cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO.....	—	—
Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000 (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 1984) (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado).....	4.500	6.000
Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M.ª C. Guillem Villar (Valencia, 1987)	5.000	6.000
Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M.ª González Peña, M. A. Delgado Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987). AGOTADO.....	—	—
Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987).....	6.000	7.000
Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. Ma. Rincón) (Mérida, 1988)	2.000	3.000
Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (2.ª Edición) (también en microficha).....	4.000	5.000
Materiales refractarios en siderurgia. Revisión bibliográfica. 1980-1987. —Refractory Materials in Iron & Steelmaking a Bibliographic Review (Edit. E. Criado, A. Pastor y R. Sancho).....	6.000	7.000
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España'89 (Edit. J. Ma. Rincón) (Faenza Editrice y SECV) (Castellón, 1990)	5.000	5.800
Cerámica y Vidrio'91 (Edit. J. Ma. Rincón, F. Capel y A. Caballero) (Palma, 1991)	2.000	3.000
Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos (Edit. J. Ma. Rincón, J. Carda y J. Alarcón) (1991) (Faenza Editrice y SECV).....	4.000	5.000

PEDIDOS

Los pedidos pueden dirigirse a:
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
 Ctra. de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)
 Los envíos se realizarán por transporte urgente a portes debidos.

DOCUMENTACION

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:
fotocopias de artículos; traducciones de artículos; perfiles bibliográficos; revisiones monográficas.