

# Capítulo 2

## Desarrollo de vidrios de fosfato en el sistema $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $TiO_2$

### 2.1. INTRODUCCIÓN

Ya en el capítulo anterior se introdujo el término biovidrio, dentro del cual se encuentran incluidos los biovidrios solubles de base fosfato cuya estructura, clasificación y aplicaciones fueron descritos con detalle en el apartado 1.4.1.2 y serán los vidrios a tratar en este capítulo.

Como ya hemos dicho, la base estructural de estos vidrios es el tetraedro de fosfato ( $PO_4$ ) el cual se une por medio de enlaces covalentes a otros tetraedros formándose así la red vítrea. También se ha mencionado la gran inestabilidad química, en cuanto a solubilidad se refiere, de los vidrios puros de fosfato, por lo que para la mayoría de las aplicaciones, se hace necesario encontrar formulaciones que disminuyan la velocidad de disolución de estos vidrios.

La incorporación de iones metálicos o modificadores de red en los vidrios de metafosfato conlleva como norma general a la rotura de enlaces P-O-P dentro de las largas cadenas que lo conforman. Sin embargo, dependiendo de las características del ión modificador, éste puede servir como puente para formar reticulaciones entre cadenas. La fuerza de estas reticulaciones viene dada en función de la carga eléctrica y del radio iónico del ión modificador de red, aumentando ésta a medida que aumenta la

carga y disminuye el radio iónico (1-4). Otra variable importante es el número de coordinación, a medida que éste aumenta, el número de átomos de oxígeno rodeando al ión también se incrementa y por lo tanto se pueden formar un mayor número de enlaces o reticulaciones entre cadenas (1). Por lo tanto, tenemos que, dependiendo de la naturaleza del óxido modificador, obtendremos diferentes efectos sobre las propiedades finales del vidrio.

En trabajos realizados previamente a este se ha estudiado el efecto de la incorporación de óxidos modificadores como lo son el  $\text{Na}_2\text{O}$  y el  $\text{CaO}$  en los vidrios de fosfato (5;6). Según este estudio, la adición de  $\text{CaO}$  y específicamente el catión  $\text{Ca}^{2+}$  dentro de la red, aumenta las propiedades físico-químicas del material ya que la bivalencia del mismo le permite crear enlaces entre dos cadenas diferentes. Por otro lado, la incorporación de  $\text{Na}_2\text{O}$  aumenta la solubilidad del vidrio y disminuye las propiedades mecánicas del mismo, ya que al ser monovalente, se incorpora al sistema uniéndose a uno de los oxígenos del tetraedro de fosfato pero no tiene la capacidad de unirse simultáneamente con otra cadena por lo que actúa como un depolimerizador de la red.

Algunos iones metálicos como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , y  $\text{Ti}^{4+}$ , han sido estudiados previamente para reforzar el sistema  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-MO}$  (2-4;6-9). Entre estos iones, el ión  $\text{Ti}^{4+}$  ha resultado ser bastante eficiente para mejorar tanto la estabilidad química como las propiedades mecánicas de los vidrios.

Por ello, en este estudio se analizará el efecto de la incorporación del ión  $\text{Ti}^{4+}$  en forma de  $\text{TiO}_2$  dentro del sistema antes mencionado. Para esto se evaluarán los cambios en las propiedades físicas y químicas del vidrio, tomando siempre como referencia el vidrio G0, que fue desarrollado y estudiado en un trabajo anterior (10).

## **Objetivo**

El objetivo principal de este estudio es la caracterización físico-química, estructural y mecánica de vidrios en el sistema  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O-TiO}_2$ , con diferentes porcentajes de óxido de titanio, con el fin de obtener composiciones de vidrios solubles con distintas características. Para esto, se han evaluado las propiedades físico-químicas y mecánicas del material mediante técnicas como el análisis térmico diferencial, microsonda electrónica, dureza Vickers y ultrasonidos.

## 2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.2.1. Materiales

#### 2.2.1.1. Vidrios de Fosfato de Calcio

Se elaboraron diferentes vidrios en el sistema  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $TiO_2$  denominados G0, G3, G5 y G8 con la finalidad de estudiar las propiedades mecánicas, velocidad de disolución y mecanismo de degradación de los mismos. La composición química de cada uno de los vidrios estudiados se encuentra en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1**

**Composición química de los diferentes vidrios. Porcentajes molares**

Vidrio	$P_2O_5$ (%)	CaO(%)	$Na_2O$ (%)	$TiO_2$ (%)	[O]/[P]
<b>G0</b>	44.5	44.5	11		3.12
<b>G3</b>	44.5	44.5	8	3	3.16
<b>G5</b>	44.5	44.5	6	5	3.18
<b>G8</b>	44.5	44.5	3	8	3.21

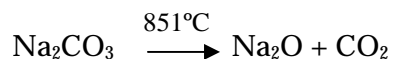
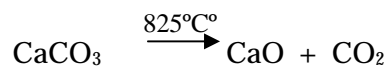
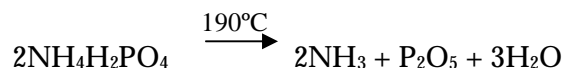
#### 2.2.1.1.1 *Materia Prima*

Las materias primas empleadas para la fabricación de vidrios pueden clasificarse según el papel que desempeñan durante el proceso de fusión en cuatro grupos principales: vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios (11).

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes representan a los óxidos formadores de red, los fundentes a los óxidos modificadores, y los estabilizantes a aquellos óxidos que, bien porque pueden actuar de ambas maneras, o bien por su carácter intermedio, no corresponden a ninguno de los grupos anteriores. Entre los componentes secundarios se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, con fines específicos, pero cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere.

Para la obtención de los vidrios de este estudio se utilizaron los siguientes reactivos como materia prima:  $CaCO_3$  (PANREAC, cod.122397),  $Na_2CO_3$  (PANREAC, cod.131648),  $NH_4H_2PO_4$  (PANREAC, cod.131126) y  $TiO_2$  (PANREAC, cod.142101).

Para el cálculo de las cantidades de los reactivos, se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:



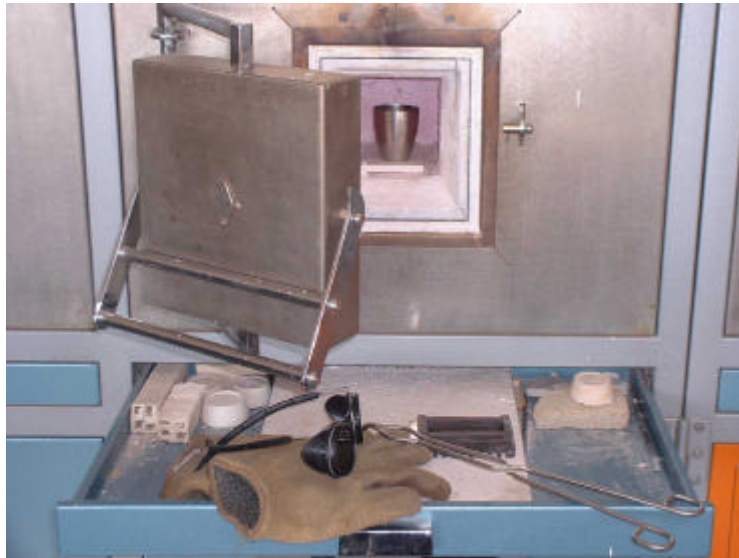
Con ayuda del peso molecular de cada especie y la relación molar derivada de las reacciones anteriores, se obtuvieron las cantidades necesarias para cada uno de los reactivos. El  $\text{P}_2\text{O}_5$  fue utilizado como formador de red o vitrificante. El  $\text{CaO}$  y el  $\text{Na}_2\text{O}$  corresponden a la categoría de fundentes. La finalidad de estos óxidos modificadores es favorecer la formación de vidrio, disminuyendo su temperatura de fusión y facilitando su elaboración. Por último, el  $\text{TiO}_2$ , puede ubicarse en el grupo de los componentes secundarios ya que está presente en bajas proporciones y tiene como fin mejorar las propiedades del vidrio.

#### **2.2.1.1.2. Hornos**

Se utilizaron dos hornos para la elaboración de los distintos vidrios, uno para el proceso de fusión y otro para la calcinación previa del carbonato cálcico y el recocido del vidrio fundido.

La fusión de los distintos reactivos utilizados para la elaboración de los vidrios se realizó en un horno de alúmina globular, equipado con resistencias de disiliciuro de molibdeno *Super Kanthal*<sup>®</sup>, y un programador *Eurotherm*<sup>®</sup> 902. La temperatura máxima alcanzada por este horno es de 1600°C.

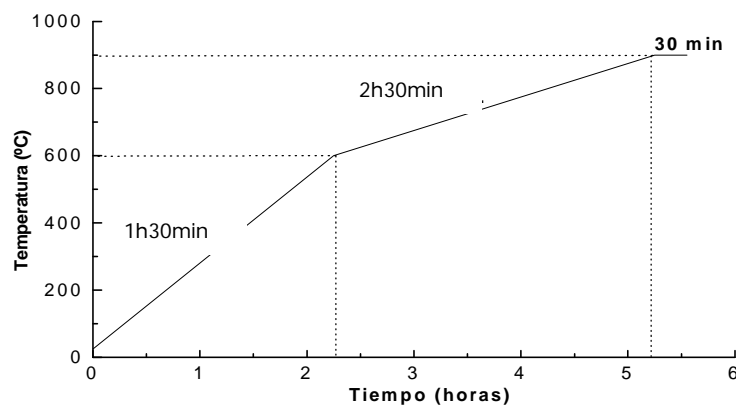
Para la calcinación del carbonato cálcico y el recocido, se utilizó un horno de la casa *TecnoPiro*<sup>®</sup> equipado con un programador PR4T, con capacidad de calentamiento hasta unos 1200°C .



**Figura 2. 1.** Horno de fusión y utensilios para la elaboración del vidrio.

#### **2.2.1.1.4** *Proceso de Elaboración de los vidrios*

El primer paso para la elaboración del vidrio es la calcinación del  $\text{CaCO}_3$ , la cual debe hacerse como un paso previo a la fusión del vidrio como tal. El  $\text{CaCO}_3$  se calcina de forma separada para evitar el desprendimiento violento del  $\text{CO}_2$  según la reacción [2]. La calcinación se lleva a cabo siguiendo la curva de calentamiento que se muestra a continuación (Figura 2.2), donde hay una primera rampa hasta  $600^\circ\text{C}$ , luego una rampa lenta entre  $600^\circ$  y  $900^\circ\text{C}$  ya que en este intervalo de temperatura se da la transformación del  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$ .



**Figura 2. 2.** Ciclo de calcinación del  $\text{CaCO}_3$

Los diferentes reactivos son pesados según la composición de cada uno de los vidrios (ver Tabla 2.2). Una vez pesadas las cantidades adecuadas de los reactivos, éstos fueron mezclados vigorosamente para crear una mezcla homogénea de los distintos polvos.

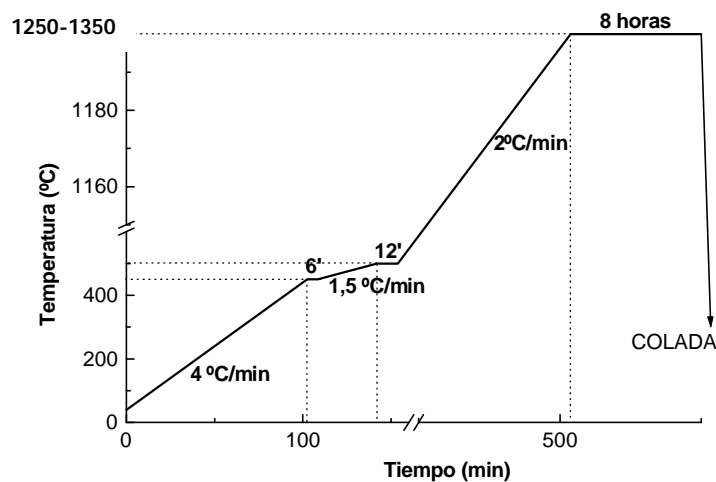
**Tabla 2.2.**

**Cantidades de cada producto necesarias para la elaboración de los distintos vidrios (calculadas para 1 mol de vidrio)**

<b>Vidrio</b>	<b>NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(g)</b>	<b>CaCO<sub>3</sub>(g)</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(g)</b>	<b>TiO<sub>2</sub>(g)</b>
<b>G0</b>	102.377	44.900	11.659	---
<b>G3</b>	102.377	44.900	8.4792	2.3964
<b>G5</b>	102.377	44.900	6.3588	3.9939
<b>G8</b>	102.377	44.900	3.1797	6.3903

La mezcla de los reactivos fue colocada en un crisol de platino (Pt), en el cual se realizó la fusión del vidrio. El crisol utilizado fue de Pt debido a que éste material es capaz de resistir altas temperaturas (1773°C) sin que difundan sus iones en la masa vítrea y por lo tanto sin modificar o contaminar la composición química del vidrio. La curva de calentamiento para la fusión del vidrio se describe en la Figura 2.3. Durante ese proceso se dan una serie de reacciones químicas que conllevan a la formación de la masa vítrea. Los componentes experimentan múltiples modificaciones que incluyen transformaciones cristalinas, la evaporación del agua de la humedad, la deshidratación de las sales hidratadas, la disociación de los carbonatos, las reacciones entre las distintas especies químicas, su fusión y homogeneización. Así tenemos que durante las diferentes rampas del programa, tienen lugar las reacciones de descomposición del NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta llegar a los 1250-1350°C, donde permanece por un período de 8 horas. Durante esta última etapa se lleva a cabo el proceso de homogeneización del vidrio cuyo objetivo es eliminar cualquier heterogeneidad presente en la masa vítrea.

Una vez que el vidrio ha llegado a su temperatura de fusión (o a la etapa final del programa), se procede al colado del mismo. Para esto se saca el crisol con el vidrio en estado líquido, se vierte sobre una placa metálica de acero inoxidable previamente precalentada a una temperatura cercana a la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del vidrio y se introduce la placa metálica con el vidrio fundido en un horno aparte que se encuentra a la T<sub>g</sub> del vidrio que se está elaborando. Este último paso, el recocido, tiene como objetivo relajar las tensiones residuales creadas en el vidrio debido al rápido enfriamiento que éste sufre durante la colada.



**Figura 2. 3.** Ciclo de Fusión de los vidrios estudiados.

#### **2.2.1.1.5. Preparación de las muestras de vidrio**

Las dimensiones de cada muestra varían según el tipo de técnica utilizada para ensayarlas. Sin embargo, de forma general todas las muestras con excepción de las partículas, fueron cortadas con una cortadora Isomet® equipada con un disco de diamante y utilizando etanol como lubricante. Tras obtener la geometría deseada, las muestras fueron pulidas con discos de papel abrasivo Buelher® números 60-240-400-600 y 1200 y finalmente con suspensiones de alúmina de tamaño de partícula 1 y 0,5  $\mu\text{m}$ . En el proceso de pulido se utilizó etanol como refrigerante para evitar una posible degradación del material.

En el caso de las partículas, éstas fueron obtenidas después de triturar el vidrio en un mortero de ágata hasta llegar al tamaño adecuado de partículas, para lo cual se utilizaron tamices de diferentes tamaños según fuera el requerimiento. Tanto las piezas de vidrio como las partículas fueron almacenadas en un desecador para evitar el efecto causado por la humedad, ya que son vidrios solubles.

## **2.2.2. Métodos**

### **2.2.2.1. Determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )**

El conocimiento de la  $T_g$  de cada vidrio es de gran importancia ya que la misma indica la temperatura a la cual se debe realizar el proceso de recocido de los vidrios para poder eliminar de esta forma las tensiones internas generadas durante la colada. La  $T_g$  de cada vidrio fue evaluada por medio de Análisis Térmico Diferencial (ATD). El ATD es una técnica en la que se utilizan dos termocuplas conectadas a un voltímetro. Una de las termocuplas está en contacto con la muestra a estudiar, y la otra está en contacto con un material inerte como la alúmina. Al incrementar la temperatura, habrán cambios en el voltaje debido a las diferencias entre el comportamiento de la alúmina y de la muestra en estudio. De esta forma se obtienen curvas de (voltaje/masa de la muestra), en función de la temperatura, que indican los cambios de fase del material analizado.

Para llevar a cabo el análisis térmico, muestras de las diferentes composiciones de vidrio fueron trituradas manualmente en un mortero de ágata y se tamizaron para obtener partículas entre 80 y 150  $\mu\text{m}$ . El polvo obtenido fue colocado en pequeños crisoles de Pt-Ir para su análisis. Las temperaturas de transición vítrea fueron medidas en un ATD modelo STA 409C, Netzch. La velocidad de calentamiento fue de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y los ensayos se llevaron a cabo hasta  $700^\circ\text{C}$ .

### **2.2.2.2. Evaluación de la composición química de los vidrios**

Para evaluar si la composición teórica correspondía con la obtenida experimentalmente así como la homogeneidad de los vidrios, se llevó a cabo el análisis por microsonda electrónica. La microsonda electrónica es esencialmente un microscopio de barrido equipado con diversos espectrómetros de rayos X. En general, el microanálisis de rayos X con sonda de electrones (*Electron Probe Microanalysis*, EPMA) es una técnica no destructiva que permite determinar la composición química de pequeñas regiones de muestras sólidas.

A partir del espectro de rayos X emitido por una determinada región de la muestra, se puede deducir cuales son los elementos presentes (análisis cualitativo), así como estimar sus concentraciones (análisis cuantitativo). Para esto, es necesario calibrar el equipo con muestras de composición conocida (estándares).

Para el análisis por microsonda electrónica se prepararon muestras de los diferentes vidrios en forma de láminas delgadas, cuyas dimensiones son  $29 \times 44 \times 2 \text{mm}$  con la superficie pulida de forma especular. Las muestras fueron colocadas en ultrasonidos



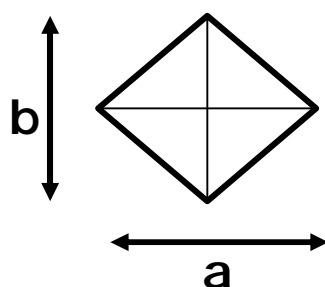
con etanol durante 15 minutos para evitar la presencia de impurezas en la superficie. Una vez secas, fueron recubiertas con carbono y analizadas utilizando un equipo CAMECA, modelo Camebax SX-50.

Se realizaron 10 medidas por cada región seleccionada en la muestra, a su vez se analizaron 5 zonas diferentes, tratando de cubrir la mayor parte de la superficie de la muestra.

### 2.2.2.3. Determinación de la microdureza de los vidrios

La dureza de un material puede definirse como la resistencia que opone un cuerpo a ser penetrado por otro. Desde el punto de vista físico, la dureza del vidrio proporciona una apreciable información acerca del grado de rigidez estructural de un material. Al producirse una huella por presión tiene lugar una deformación elástica y una deformación plástica. A partir de la huella dejada en la superficie del material, se puede obtener el valor correspondiente a la microdureza del material.

Para la medida de la microdureza se empleó el método estático en el cual se utilizó un microdurómetro Matsuzawa modelo DMH-1 con un indentador de diamante piramidal con ángulos de inclinación perfectamente definidos. Para producir las impresiones, se aplicó una carga de 300 g durante 30 seg, creando así las huellas para la medición de la microdureza como la que se observa en la Figura 2.4. Se utilizó el indentador piramidal de sección cuadrada o Vickers para la obtención de la microdureza. El valor de la microdureza se obtiene en función de la carga aplicada, de la diagonal, y de una constante que depende de los ángulos de la pirámide.



**Figura 2. 4.** Esquema de la huella dejada por el indentador y las diagonales utilizadas para el cálculo de la microdureza.

Para la realización de este ensayo se incluyeron en resina muestras de los diferentes vidrios las cuales fueron posteriormente pulidas hasta  $0,05 \mu\text{m}$  con alúmina. Para cada tipo de vidrio se realizaron 20 indentaciones con la finalidad de obtener un valor promedio de la microdureza.

Los valores de la microdureza fueron obtenidos según la siguiente ecuación:

$$HV = \frac{1.854 * P}{d_1 * d_2} (Kg / mm^2) \quad [2.1]$$

donde P es la carga aplicada en Kg y  $d_i$  son las diagonales en mm.

#### 2.2.2.4. Evaluación del módulo elástico por Ultrasonidos

Los ultrasonidos son una técnica muy versátil y no destructiva que puede ser aplicada a una gran variedad de materiales para el análisis de algunas de las propiedades mecánicas básicas, estructurales o de composición tanto de sólidos como de líquidos. El análisis por ultrasonidos está basado en un principio físico que consiste en que el movimiento de cualquier onda será afectado por el medio por el cual viaja esta onda. Por lo tanto, los parámetros medibles asociados con el paso de una onda de sonido a alta frecuencia a través de un material, como el tiempo de tránsito, la atenuación, la dispersión y la frecuencia, pueden ser correlacionados con cambios en algunas propiedades mecánicas como la dureza, el módulo elástico, la densidad, la homogeneidad o la estructura granular del material.

Existen diferentes modalidades de ensayos por ultrasonidos, el método de resonancia, el de intensidad y el de la velocidad del sonido (o *pulse transit time*), siendo este último el método utilizado en esta Tesis para obtener el módulo elástico de los diferentes vidrios.

La velocidad del sonido es usualmente el parámetro más fácil de medir, y dentro de un medio homogéneo está directamente relacionada tanto con el módulo elástico como con la densidad. Así, si  $C_T$  y  $C_L$  son las velocidades longitudinal y transversal,  $x$  es el espesor de las muestras,  $t$  es el tiempo de respuesta,  $\nu$  el módulo de Poisson,  $\rho$  la densidad del material y  $E$ , el módulo elástico, se cumple que (12):

$$C_L = \frac{x}{t/2} \quad [2.2]$$

$$C_T = \frac{2x}{t} \quad [2.3]$$

$$n = \frac{1 - 2 \left[ \frac{C_T}{C_L} \right]^2}{2 - 2 \left[ \frac{C_T}{C_L} \right]^2} \quad [2.4]$$

$$E = \frac{C_L^2 * r * (1-n) * (1-2n)}{(1-n)} \quad [2.5]$$

Para la medición del módulo elástico de los vidrios se utilizaron dos electrodos, uno para la emisión de las ondas longitudinales y el otro para las transversales acoplados a un osciloscopio. Sobre la superficie de contacto entre los electrodos emisor-receptor y las muestras se colocó una solución acoplante. Esta solución sirve como medio de transmisión de la señal, favoreciendo la cohesión entre ambas superficies y rellenando posibles poros. Se utilizaron dos muestras de 0,5x1,5x1cm previamente pulidas hasta 0,5  $\mu\text{m}$  para cada tipo de vidrio y una vez obtenidos los valores de los tiempos longitudinales y transversales, se procedió al cálculo del módulo siguiendo las ecuaciones [2.2 a 2.5].

#### **2.2.2.5. Espectroscopía Raman**

Las espectroscopías Raman e Infrarroja conforman la espectroscopía vibracional y como tal están relacionadas con las vibraciones moleculares. La espectroscopía Raman consiste en un proceso de difusión que provee información a nivel molecular permitiendo así el análisis vibracional y rotacional de especies químicas. Esta técnica no precisa preparación de muestra, lo cual evita el riesgo de modificar las propiedades físicas de la misma. Puede ser aplicada a todo tipo de muestras y es complementaria a los infrarrojos, ya que vibraciones inactivas en una de ellas, pueden ser activas en la otra.

Los espectros de los diferentes vidrios fueron registrados mediante un equipo *Jobin Yvon T64000*, constituido por una fuente de excitación láser de iones de Argón, con una longitud de onda de 514,5 nm. La iluminación de la muestra se efectúa a través de un microscopio óptico *Olympus BH2* con un objetivo de 50 aumentos permitiendo así realizar análisis microraman, enfocando con facilidad la fuente láser sobre una pequeña zona de la muestra. El espectrómetro utilizado emplea un triple monocromador y un detector CCD bidimensional enfriado con nitrógeno líquido. Los ensayos se llevaron a cabo registrando el espectro de la radiación dispersada a un ángulo de 90°, utilizando una potencia láser de 1W, en una región comprendida entre longitudes de onda de 200 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Debido a la amplitud de dicha región, fue necesaria la realización de dos análisis consecutivos, entre 200 y 850  $\text{cm}^{-1}$ , y entre 850 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. El tiempo de análisis para cada región fue de 120 s, registrando dos espectros por cada una. Una vez obtenidos, los espectros se interpretaron mediante el programa *Spectralcalc*®

### 2.2.2.6 Análisis estadístico de los resultados

La significación estadística de las diferencias de los valores medios de los diferentes materiales ensayados fueron calculados mediante el método *one-way-ANOVA* con el software Origin 6.1. Se consideró que las diferencias eran estadísticamente significativas cuando  $p < 0.05$ .

## 2.3. RESULTADOS

### 2.3.1. Composición química elemental

La composición química de las 4 formulaciones estudiadas según los resultados obtenidos a partir del ensayo de microsonda se encuentran en la Tabla 2.4. Se puede observar que la composición real de cada uno de los vidrios concuerda con el porcentaje molar teórico de cada uno de los reactantes. Además, las medidas tomadas en diferentes puntos de la superficie de las muestras mostraron una gran similitud entre ellas, lo cual indica que los vidrios son bastante homogéneos.

---

**Tabla 2.4.**

**Composición molar obtenida a partir del análisis de microsonda y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los cuatro vidrios estudiados. (Media  $\pm$  Desviación Estándar)**

---

<b>Vidrio</b>	<b>% <math>P_2O_5</math></b>	<b>% CaO</b>	<b>% <math>Na_2O</math></b>	<b>% <math>TiO_2</math></b>	<b><math>T_g</math>(°C)</b>
<b>G0</b>	44.0 $\pm$ 0,63	45.2 $\pm$ 0,38	10.5 $\pm$ 0.09	---	442.0
<b>G3</b>	44.1 $\pm$ 0,49	43.9 $\pm$ 1,03	8.9 $\pm$ 0,92	3.2 $\pm$ 0,05	498.8
<b>G5</b>	45.4 $\pm$ 0,98	43.7 $\pm$ 1,21	5.9 $\pm$ 0,81	4.8 $\pm$ 0,24	532.9
<b>G8</b>	45.8 $\pm$ 0,09	43.2 $\pm$ 0,99	3.6 $\pm$ 0,09	7.3 $\pm$ 0,26	562.0

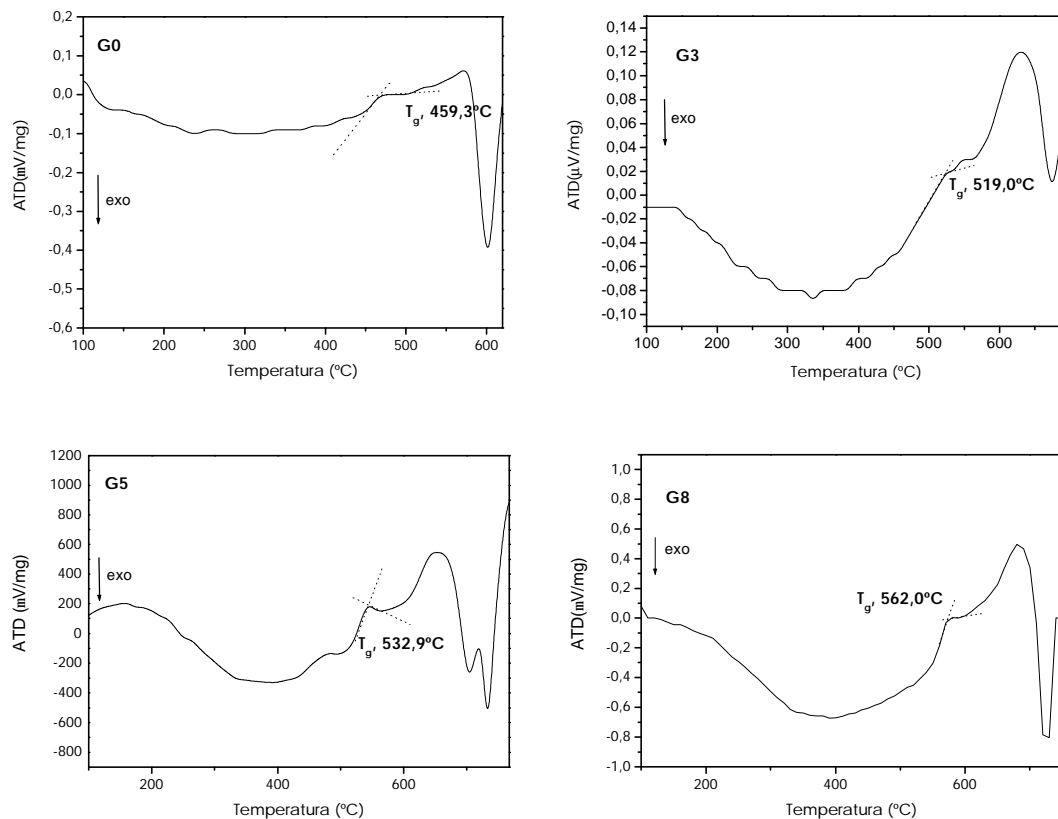
---

### 2.3.2. Determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )

Los resultados obtenidos a partir del análisis térmico diferencial no sólo aportan los valores necesarios para llevar a cabo el recocido de los vidrios sino que además la temperatura de transición vítrea representa la temperatura a la cual se inicia el movimiento entre las cadenas y átomos que conforman el material. De ahí su interés en

obtenerla ya que los valores correspondientes a la  $T_g$  nos dan una idea del grado de reticulación que tienen los vidrios estudiados y por lo tanto del grado de rigidez de los mismos.

La Figura 2.5 representa las diferentes curvas obtenidas a partir del ensayo de análisis térmico diferencial para cada uno de los vidrios estudiados. Podemos ver que en general, a partir de los  $100^\circ\text{C}$ , los valores de  $\mu\text{V}/\text{mg}$  tienden a descender debido a la evaporación del agua presente en la muestra, lo cual conlleva a una variación en la masa de la misma. El primer cambio significativo en la parte ascendente de la curva corresponde al valor de  $T_g$ . Para las muestras estudiadas la  $T_g$  varió entre  $442$  y  $562^\circ\text{C}$ . Los picos siguientes corresponden a temperaturas de cristalización y recristalización hasta llegar a la temperatura de fusión. En la Tabla 2.4 se encuentran las temperaturas de transición vítrea para cada una de las composiciones. Se observa una clara dependencia entre el valor de la  $T_g$  y el porcentaje de  $\text{TiO}_2$  incorporado al vidrio, es decir, la temperatura ( $T_g$ ) aumenta a medida que el porcentaje de óxido de titanio en el vidrio es mayor, indicando así un mayor grado de reticulación dentro de la red vítrea.



**Figura 2. 5.** Curvas resultantes del análisis térmico diferencial en los vidrios G0, G3, G5 y G8.

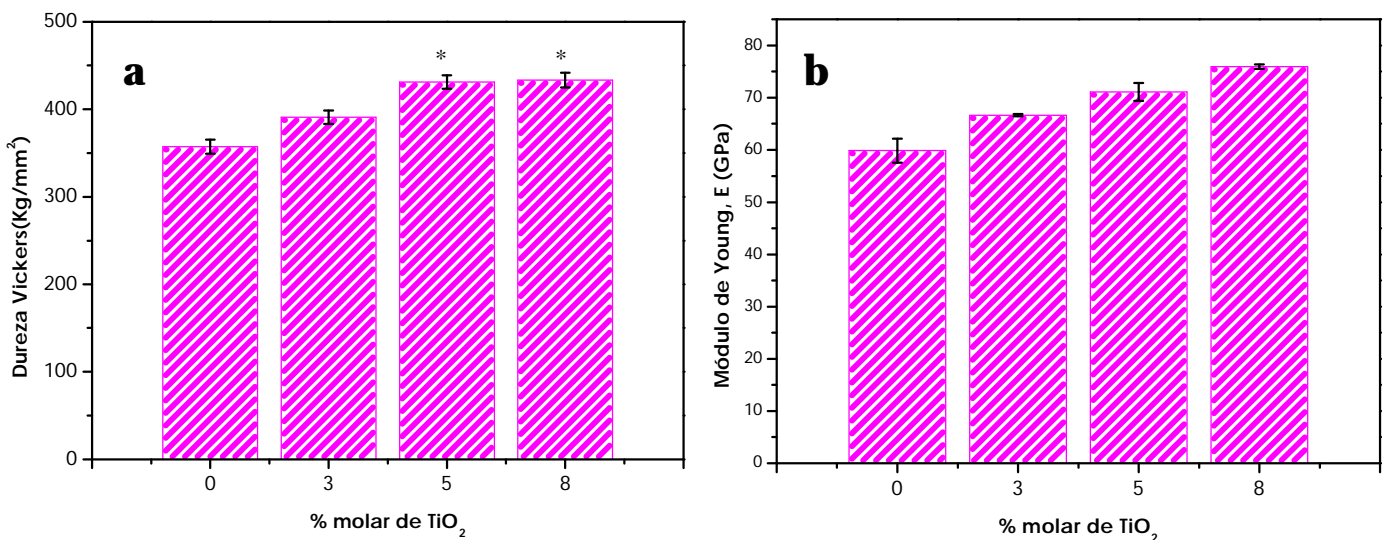
### **2.3.3. Evaluación de las propiedades Mecánicas**

Tanto los valores correspondientes a la dureza Vickers (HV) como los correspondientes al módulo de Young (E) fueron obtenidos siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.2.4. En la Tabla 2.5 se presentan los valores resultantes de los ensayos de indentación y de ultrasonidos en función del porcentaje de TiO<sub>2</sub> incorporado al sistema. Se puede observar que los valores de dureza Vickers se encuentran entre 390.7 y 433.2 (Kg/mm<sup>2</sup>) mientras que los valores para el módulo de Young se encuentran entre 66.60 y 75.95 GPa, correspondiendo los valores más bajos al vidrio con menor proporción de óxido de titanio y los valores más altos tanto de dureza como del módulo elástico, al vidrio con un mayor contenido del óxido en cuestión. Lo cual indica, al igual que en el caso de la T<sub>g</sub>, que existe una estrecha relación entre los valores obtenidos y la composición de los vidrios. Esta tendencia puede verse con facilidad en la Figura 2.6. Tanto en el caso de la dureza como en el caso del módulo elástico, las muestras presentaron diferencias estadísticamente significativas (p<0.05).

**Tabla 2.5**

**Valores de microdureza (HV) y módulo de Young (E) para los diferentes vidrios. (Media ± Desviación Estándar)**

<b>Vidrio</b>	<b>HV (Kg/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>E (GPa)</b>
<b>G0</b>	357.3 ± 8.24	59.86 ± 2.32
<b>G3</b>	390.9 ± 7.7	66.66 ± 0.21
<b>G5</b>	431.1 ± 7.8	71.1 ± 1.71
<b>G8</b>	433.2 ± 8.5	75.95 ± 0.45

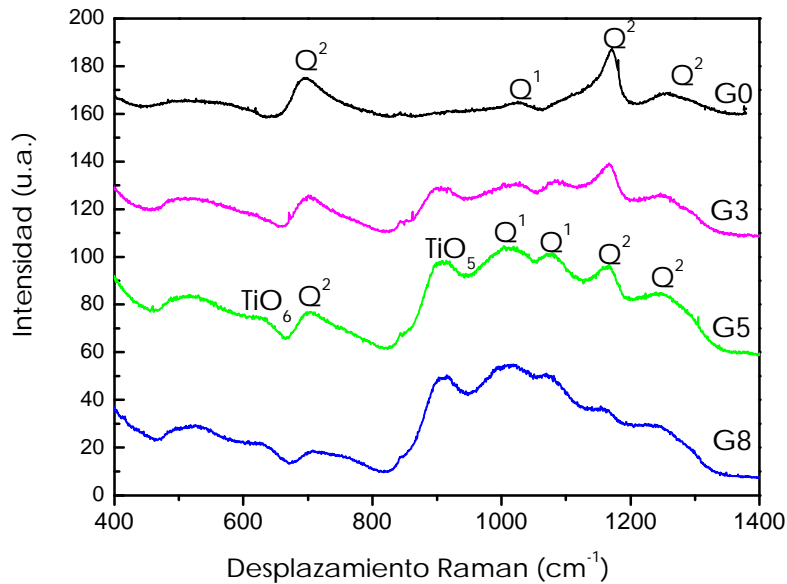


**Figura 2. 6.** a) Dureza Vickers y b) módulo de elasticidad de los vidrios estudiados en función del porcentaje molar de TiO<sub>2</sub>. Los asteriscos indican los resultados sin diferencias estadísticamente significativas (p<0.05).

### **2.3.5. Análisis de la estructura vítrea mediante espectroscopía Raman**

En la Figura 2.7 se encuentran los espectros Raman correspondientes a cada uno de los vidrios en estudio además del espectro perteneciente al G0, el cual como ya hemos dicho, nos sirve de referencia ya que presenta las bandas características de un vidrio de metafosfato.

En el vidrio G0, puede observarse la presencia de una banda ancha alrededor de los  $1250\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $(\text{PO}_2)_{\text{asim}}$ , una banda más estrecha alrededor de  $1170\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $(\text{PO}_2)_{\text{sim}}$ , y una banda entorno a los  $690\text{ cm}^{-1}$   $(\text{POP})_{\text{sim}}$  las cuales representan grupos de tipo  $\text{Q}^2$  o metafosfato. Además se observa una banda incipiente alrededor de los  $1030\text{ cm}^{-1}$ , debida a la formación de grupos terminales  $(\text{PO}_3)_{\text{sim}}$  ( $\text{Q}^1$ ). Estas bandas están presentes en todos los espectros, tanto en el espectro del vidrio G0 como en los vidrios con Ti.



**Figura 2. 7.** Espectros Raman de los vidrios estudiados, las principales bandas se encuentran resaltadas con sus respectivos grupos.

A su vez, se ve como cada una de las bandas correspondientes a grupos  $\text{Q}^2$ , va disminuyendo en intensidad a medida que aumenta el porcentaje de  $\text{TiO}_2$  dentro del sistema. A pesar de esta disminución en intensidad por parte de algunas bandas, se observa tanto el aumento en intensidad y aparición de bandas atribuidas a grupos  $\text{Q}^1$ , como la aparición de nuevas bandas atribuidas a los enlaces Ti-O. Las bandas situadas alrededor de  $1070\text{ cm}^{-1}$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$ , representan las vibraciones de los grupos  $(\text{PO}_3)_{\text{asim}}$  y  $(\text{PO}_3)_{\text{sim}}$  respectivamente, ambos correspondientes a grupos de tipo  $\text{Q}^1$ . Una banda entorno a los  $900\text{ cm}^{-1}$  y otra nueva banda un poco más ancha alrededor de los  $630\text{ cm}^{-1}$

las cuales aumentaron en intensidad al incorporar una mayor proporción del óxido y corresponden a los modos de tensión de los grupos  $\text{TiO}_5$  y  $\text{TiO}_6$  respectivamente (13;14).

Como ya se ha dicho, la espectroscopía Raman provee información acerca de los distintos grupos estructurales del material y sus estados vibracionales, por lo tanto, las distintas bandas encontradas en la Figura 2.7 corresponden a los grupos estructurales presentes en los vidrios estudiados.

Según estudios anteriores relacionados con diferentes vidrios de fosfato (15-21), las bandas situadas entre  $1000$  y  $1400\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos de tensión simétrica y asimétrica de un átomo de oxígeno el cual actúa como puente entre dos tetraedros de fosfato, es decir, el enlace P-O-P. Las bandas localizadas por debajo de  $500\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a distintos modos de vibración de flexión o de torsión.

La Tabla 2.7 muestra las frecuencias correspondientes a los modos de vibración de los diferentes grupos estructurales característicos de los vidrios de fosfato.

**Tabla 2.7**

**Modos vibracionales y frecuencias respectivas de los vidrios de fosfato y titanofosfato (13;14;17;21-23).**

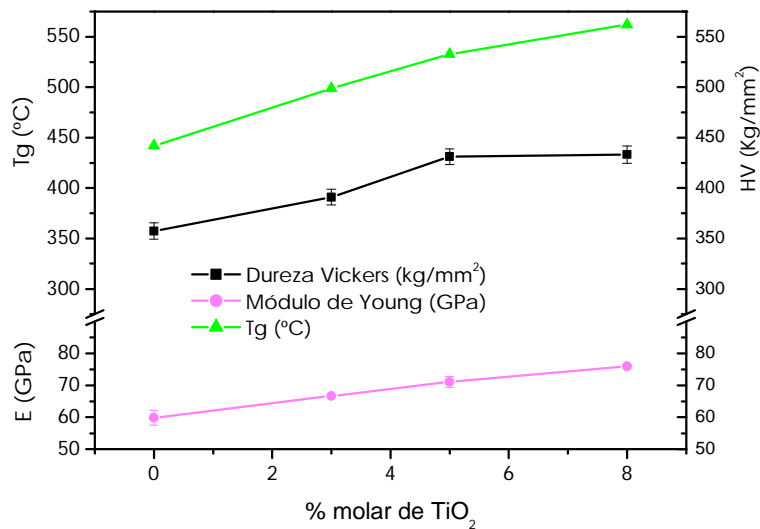
<b>Modo de vibración</b>	<b>Frecuencia(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>G0</b>	<b>G3</b>	<b>G5</b>	<b>G8</b>
Tensión $(\text{POP})_{\text{sim}}$ ( $\text{Q}^1$ )	740-765				
Tensión $(\text{POP})_{\text{sim}}$ ( $\text{Q}^2$ )	690-700	690	700	698	705
Tensión $(\text{P=O})_{\text{sim}}$ ( $\text{Q}^3$ )	1280-1390				
Tensión $(\text{PO}_2)_{\text{sim}}$ ( $\text{Q}^2$ )	1130-1220	1172	1167	1167	1160
Tensión $(\text{PO}_2)_{\text{asim}}$ ( $\text{Q}^2$ )	1240-1278	1253	1248	1246	1237
Tensión $(\text{PO}_3)_{\text{sim}}$ ( $\text{Q}^1$ )	1020-1050	1030	1018	1015	1013
Tensión $(\text{PO}_3)_{\text{asim}}$ ( $\text{Q}^1$ )	1055-1074		1077	1072	1072
Tensión $(\text{PO}_4)_{\text{sim}}$ ( $\text{Q}^0$ )	950-960				
Tensión (Ti-O) ( $\text{TiO}_5$ )	900-910		901	904	909
Tensión (Ti-O) ( $\text{TiO}_6$ )	630-640			626	632

## 2.4. DISCUSIÓN



En este capítulo se han desarrollado 3 nuevas formulaciones de vidrios de fosfato dentro del sistema  $P_2O_5$ -CaO- $Na_2O$ - $TiO_2$ . Cada una de las composiciones estudiadas ha sido caracterizada en función de sus propiedades físico-químicas y mecánicas. De forma general se observa claramente en los diferentes resultados obtenidos un incremento progresivo en las diferentes propiedades de los vidrios a medida que se incorpora  $TiO_2$  dentro del sistema.

El ensayo de microsonda electrónica ayudó a la verificación de la composición química de los diferentes vidrios la cual resultó ser similar a la teórica, así como también ayudó a la comprobación de la homogeneidad de los mismos en cuanto a la composición química se refiere, lo cual era de esperarse ya que de por sí el estado vítreo es bastante homogéneo.



**Figura 2. 8.** Variación de las propiedades mecánicas (microdureza (HV) y módulo de Young (E)) y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en función del contenido en  $TiO_2$ .

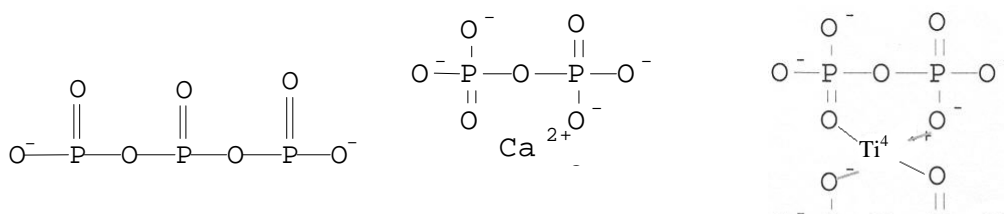
En la Figura 2.8 se ve claramente el aumento de la temperatura con el aumento en la proporción de  $TiO_2$ . Debido a que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) representa la temperatura a la cual se inicia el movimiento entre las cadenas que conforman el material, ésta no sólo nos indica la temperatura a la cual se debe hacer el recocido de los vidrios para eliminar las posibles tensiones residuales generadas durante la colada, sino que también nos da una idea del grado de reticulación del material. De esta forma, el aumento en el valor de la  $T_g$  indica que ahora el vidrio requiere mayor energía para que comience el movimiento entre sus cadenas. Este mayor requerimiento es debido a una mayor reticulación en la red vítrea la cual puede atribuirse a la incorporación del ión  $Ti^{4+}$  dentro del sistema.

Por otro lado, se observó claramente un aumento progresivo de las propiedades mecánicas, tanto de la microdureza como del módulo de Young con el aumento en la fracción molar de  $\text{TiO}_2$  presente en la red vítrea. Sin embargo, de acuerdo con el análisis estadístico multivariable realizado mediante *one-way-ANOVA*, los resultados de microdureza tanto para el vidrio G5 como para el G8, no mostraron diferencias estadísticas significativas entre ellos. La mejoría de las propiedades mecánicas evaluadas es aún más obvia al comparar los resultados obtenidos a partir de los vidrios con titanio y los del vidrio G0, el cual no tiene óxido de titanio en su formulación. El módulo elástico aumentó aproximadamente un 27% con la incorporación de un 8% molar de  $\text{TiO}_2$  mientras que la dureza experimentó un aumento de aproximadamente el 21%.

Como era de esperar, los resultados del módulo elástico obtenidos para los vidrios estudiados muestran valores superiores al módulo del hueso cortical ( $E \approx 20 \text{ GPa}$ ) y al de biovidrios comerciales como el *Bioglass45S5* ( $E = 35 \text{ GPa}$ ) (24). Otros autores reportaron valores entre 83-77 GPa para biovidrios de base  $\text{SiO}_2$  (25). Los vidrios desarrollados en este capítulo muestran la posibilidad de obtener vidrios con un amplio rango de propiedades mecánicas dependiendo de los requerimientos de cada aplicación.

Esta mejoría global en la estabilidad química y en las propiedades mecánicas de los vidrios puede estar relacionada con los cambios estructurales generados por la incorporación de iones titanio dentro de la red vítrea, lo cual puede verificarse en los espectros Raman obtenidos (Figura 2.9).

El vidrio G0 ( $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ), utilizado como referencia, está formado principalmente por largas cadenas de fosfato representadas por los grupos metafosfato,  $\text{Q}^2$ . La adición de  $\text{TiO}_2$  conlleva a un cambio en la red vítrea formada por los tetraedros de fosfato y actúa acortando las cadenas progresivamente (formación de grupos  $\text{Q}^1$ ) al mismo tiempo que aumenta el entrecruzamiento entre cadenas. Este efecto reticulador se debe a que el ión titanio ( $\text{Ti}^{4+}$ ) tiene un radio iónico pequeño y una alta carga eléctrica, por lo que tiene la capacidad de penetrar en la red vítrea y colocarse de forma intersticial. Esto quiere decir, que el ión titanio tiene la capacidad de entrar en el arreglo vítreo y colocarse entre las cadenas y anillos de fosfato, creando de esta manera entrecruzamiento entre los iones  $\text{Ti}^{4+}$  y los tetraedros de fosfato como se ilustra en la Figura 2.9. Por lo tanto, a pesar de que existe un cierto grado de depolimerización de las cadenas, las propiedades mecánicas, así como la temperatura de transición vítrea aumentaron significativamente debido al entrecruzamiento generado por el ión titanio.





**Figura 2.9.** Esquema del efecto de la incorporación de Na , Ca y Ti en la formación de reticulaciones entre cadenas de fosfato.

Los vidrios estudiados en este capítulo tienen una relación  $[O]/[P]$  entre 3.12 y 3.21 para el G0 y el G8 respectivamente. Según Brow (17), una relación  $[O]/[P]= 2.5-3.0$  corresponde a vidrios de ultrafosfato, una relación  $[O]/[P]= 3.0$  corresponde a los vidrios de metafosfato, y una  $[O]/[P] > 3.0$  corresponde a vidrios de polifosfatos. Sin embargo, para vidrios con  $[O]/[P]$  cercana a 3, es común utilizar la denominación de vidrios de metafosfato, como sería nuestro caso. Una relación  $[O]/[P]$  de 3.5 corresponde a los pirofosfatos y por último una relación  $[O]/[P]=4$  corresponde a los tetraedros aislados o grupos ortofosfatos.

El incremento en el porcentaje de  $TiO_2$  dentro del sistema vítreo, conllevó a un aumento en la relación  $[O]/[P]$ . Se partió de un vidrio (G0) con una relación  $[O]/[P]= 3.12$ , y se alcanzó una  $[O]/[P]$  de 3.21 con la incorporación de un 8% molar de óxido de Ti. Este aumento en el número de oxígenos con respecto al número de iones  $P^{5+}$ , trae como consecuencia un mayor número de oxígenos terminales, ya que los óxidos modificadores se enlazan a los tetraedros de fosfato depolimerizando la red vítreo formada por los grupos  $Q^2$ . Esto se ve reflejado en los espectros Raman, con la aparición de nuevas bandas ( $Q^1$ ) al aumentar el óxido incorporado en el sistema vítreo.

Por otro lado, los espectros Raman mostrados en la Figura 2.7 confirman la presencia de las unidades  $TiO_5$  y  $TiO_6$  correspondientes a configuraciones piramidales tetra y octaédricas respectivamente (14), en la estructura de los vidrios a medida que el  $TiO_2$  es incorporado al sistema. Por lo tanto, como ya se ha dicho, la adición de  $TiO_2$  dentro del sistema  $P_2O_5-CaO-Na_2O-TiO_2$  incrementa la relación  $[O]/[P]$  y crea fuertes enlaces y entrecruzamientos de tipo Ti-O-P en la red. Los enlaces Ti-O-P son más resistentes a la hidratación que los enlaces P-O-P, consecuentemente, el vidrio se vuelve más rígido y a su vez más estable químicamente como se verá en el siguiente capítulo (14).

En el presente capítulo se han desarrollado 3 nuevas composiciones de vidrios de fosfato en el sistema  $P_2O_5-CaO-Na_2O-TiO_2$ . Estas composiciones han sido caracterizadas y comparadas con el vidrio G0 que no contiene  $TiO_2$  con el fin de

analizar el efecto de la incorporación de este óxido en las propiedades fisico-químicas y mecánicas de los vidrios. En general, se observó que la incorporación de  $\text{TiO}_2$  conllevó a un incremento en las diferentes propiedades estudiadas y que es posible obtener vidrios con distintas características según el porcentaje de óxido incorporado. El comportamiento de los vidrios estudiados durante la degradación *in vitro*, es decir, simulando condiciones fisiológicas, será analizado en el próximo capítulo.

## 2.5. REFERENCIAS

- (1) Tabuchi H, Kuriyama N, Morimoto S. Effects of mono-and divalent cations on the properties of multicomponent phosphate glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 1995; 103(2):104.
- (2) Minami T, Mackenzie JD. Thermal-Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 1977; 60(5-6):232-235.
- (3) Byun JO, Kim BH, Hong KS, Jung HJ, Lee SW, Izyneev AA. Properties and Structure of  $R\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  (R=Mg, Ca, Sr, Ba) Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995; 190(3):288-295.
- (4) Wilder JA, Shelby JE. Property Variation in Alkali Alkaline-Earth Meta-Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 1984; 67(6):438-444.
- (5) Clement J, Manero JM, Planell JA, Avila G, Martinez S. Analysis of the structural changes of a phosphate glass during its dissolution in simulated body fluid. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 1999; 10(12):729-732.
- (6) Clement J, Avila G, Navarro M, Ginebra M.P, Martínez S, Planell JA. Chemical Durability and Mechanical Properties of Calcium Phosphate Glasses with the Addition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ . *Key Engineering Materials*, 2000.
- (7) Vogel P, Wange P, Hartmann P. Phosphate glasses and glass-ceramics for medical applications. *Glasstech Ber Glass Sci Tech* 1997; 70(7):220.
- (8) Kishioka A, Haba M, Amagasa M. Glass Formation in Multicomponent Phosphate Systems Containing  $\text{TiO}_2$ . *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1974; 47(10):2493-2496.
- (9) Yu XY, Day DE, Long GJ, Brow RK. Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1997; 215(1):21-31.
- (10) Clement J. Desarrollo y Caracterización de un Material Compuesto Totalmente Biodegradable para Aplicaciones Quirúrgicas. *Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España*, 2001.
- (11) Navarro.M. Materias Primas para la Fabricación de Vidrio. In: C.S.I.C., editor. *El Vidrio, Constitución, Fabricación, Propiedades*. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985: 128-147.
- (12) Krautkrämer J, Krautkrämer H. Basic Principles of Ultrasonic Testing of Materials. *Ultrasonic Testing of Materials*. New York: Springer-Verlag, 1969: 4-128.
- (13) Kasuga T, Abe Y. Calcium phosphate invert glasses with soda and titania. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999; 243:70-74.
- (14) Brow RK, Tallant DR, Warren WL, McIntyre A, Day DE. Spectroscopy studies of the structure of titanophosphate and calcium titanophosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* 1997; 38(6):300-306.
- (15) Nelson BN, Exarhos GJ. Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses. *Journal of Chemistry and Physics* 1979; 71(7):27-39.

- (16) Kasuga T, Sawada M, Nogami N, Abe Y. Bioactive Ceramics prepared by sintering and crystallization of calcium phosphate invert glasses. *Biomaterials* 1999; 20:1415.
- (17) Brow RK. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2000; 263-264:1-28.
- (18) Navarro M, Ginebra MP, Clement J, Martinez S, Avila G, Planell JA. Physicochemical degradation of titania-stabilized soluble phosphate glasses for medical applications. *Journal of the American Ceramic Society* 2003; 86(8):1345-1352.
- (19) Galeener FL, Mikkelsen JC. Raman-Spectra and Structure of Pure Vitreous P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Solid State Communications* 1979; 30(8):505-510.
- (20) Nelson BN, Exarhos GJ. Vibrational Spectroscopy of Cation-Site Interactions in Phosphate-Glasses. *Journal of Chemical Physics* 1979; 71(7):2739-2747.
- (21) Hudgens JJ, Brow RK, Tallant DR, Martin SW. Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1998; 223(1-2):21-31.
- (22) Brow RK, Tallant DR, Myers ST, Phifer CC. The short range structure of zinc polyphosphate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1995; 191:45.
- (23) Krimi S, Eljazouli A, Rabardel L, Couzi M, Mansouri I, Leflem G. Glass-Formation in the Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System. *Journal of Solid State Chemistry* 1993; 102(2):400-407.
- (24) Thompson ID, Hench LL. Mechanical properties of bioactive glasses, glass-ceramics and composites. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine* 1998; 212(H2):127-136.
- (25) Rajendran V, Begum AN, Azooz MA, El Batal FH. Microstructural dependence on relevant physical-mechanical properties on SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> biological glasses. *Biomaterials* 2002; 23(21):4263-4275.