



**UNIVERSITAT  
JAUME·I**

**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ**

ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

*DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA*

**EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN EN LAS  
PROPIEDADES DE VIDRIOS DEL SISTEMA**

**Ca-M-Si-Al-O-N-F (M= Y / Er / Nd / Mg)**

TESIS DOCTORAL DE

ÀNGEL ROMAN GARCIA BELLÉS

DIRIGIDA POR

ANTONIO BARBA JUAN

CAROLINA CLAUSELL TEROL

CASTELLÓN DE LA PLANA. JULIO DE 2015



ANTONIO BARBA JUAN, CATEDRÁTICO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ Y CAROLINA CLAUSELL TEROL, PERSONAL INVESTIGADOR CONTRATADO DOCTOR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ,

CERTIFICAN: Que **D. ÀNGEL R. GARCIA BELLÉS** ha realizado bajo su dirección, dentro del programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química de la Universitat Jaume I de Castelló, el trabajo que bajo el título “**Efecto de la composición en las propiedades de los vidrios del sistema Ca-M-Si-Al-O-N-F (M=Y/Er/Nd/Mg)**” presenta en esta memoria, y que constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Castellón de la Plana, a 1 de julio de dos mil quince.

Fdo: ANTONIO BARBA JUAN  
*Catedrático de Ingeniería Química*

Fdo: CAROLINA CLAUSELL TEROL  
*Dra. en Ingeniería Química*



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no es sino el punto final de un largo y apasionante camino que me ha conducido a vivir etapas, unas buenas y otras no tanto, que nunca antes hubiera imaginado que fuera a vivir. Y, como en todo viaje, he tenido diversos compañeros que merecen ser recordados en estas líneas porque, sin su presencia, nada de esto hubiera sido posible.

Con el permiso de mis tutores, en primer lugar me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a la Dra. Maria Monzó no sólo por embarcarme en este viaje, sino también por su humanidad, su presencia y sus palabras en los momentos más difíciles y por la alegría de sus *charraetas* a lo largo de todos estos años. Asimismo, hago extensivo este agradecimiento al Dr. Antonio Barba por su confianza ciega en este trabajo, por el tiempo y esfuerzo dedicados a su dirección y, sobre todo, por su paciencia interminable. En tercer lugar, pero no por ello menos importante, debo agradecer a la Dra. Carolina Clausell todo el tiempo y dedicación para conseguir que este trabajo y las publicaciones derivadas sean una realidad. No olvido tampoco los buenos ratos pasados en el ITC y que la puerta de su despacho en la UJI haya estado abierta durante todo este tiempo, incluso para tomar un café.

My most sincere gratitude to the professors Stuart Hampshire and Mike Pomeroy for their wise advice, patient help and priceless guidance throughout my stage in the University of Limerick and afterwards. I really had my best time ever as a researcher there! Many thanks also for my iranian colleague, and best friend, Dr. Amir Hanifi, for his encouragement and permanent support in the lab. I finally made it! Thanks also for your countless iranian meals and for keeping you house open for me at any time. I really enjoyed my days in Limerick thanks to you! I cannot forget other colleagues at UL: I am grateful to Dr. Abde Kidari for his technical advice and for keeping a funny Spaniard-French atmosphere together with the rest of French students. Many thanks also to the rest of members of the Materials Ireland Research Centre for their welcome, help and training in different lab issues.

Finalment, ja en un plànol més personal no em puc oblidar de la meva família, en especial dels meus pares pel seu suport al llarg de tants anys. També tinc unes paraules pels meus cunyats Sergio, Francisco i Maria, per transmetre-me la seva passió per la investigació. I, per últim, cal esmentar a la Mireia, la millor companya de viatge que mai no hagués somniat. Gràcies pel suport i l'ajut durant tot aquest temps i per fer que cada etapa hagi sigut millor que l'anterior.

<b>Índice</b>	<b>i</b>
Resumen	v
Nomenclatura	vii
Índice de tablas	ix
Índice de figuras	xiii
<hr/>	
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. El vidrio: un poco de historia	3
1.2. El vidrio: definición y temperatura de transición vítrea	4
1.3. Teorías estructurales sobre la formación de vidrio	8
1.4. Vidrios de silicato	16
1.5. Vidrios de oxinitruro	20
1.5.1. Origen	20
1.5.2. Síntesis	22
1.5.3. Transparencia	25
1.5.4. Propiedades	26
1.5.5. Consideraciones estructurales	31
1.5.6. Aplicaciones	36
1.6. Vidrios de oxifluoruro	37
1.6.1. Consideraciones generales	37
1.6.2. Propiedades	38
1.6.3. Consideraciones estructurales	40
1.7. Vidrios de oxifluoronitruro	45
<hr/>	
<b>Capítulo 2. Objeto y alcance de la investigación</b>	<b>53</b>
<hr/>	
<b>Capítulo 3. Equipos y técnicas experimentales</b>	<b>57</b>
3.1. Determinación de las fases cristalinas por DRX	59
3.2. Densidad	59

3.3. Volumen molar	60
3.4. Compacidad	60
3.5. Dilatometría	62
3.6. Análisis térmico diferencial	63
3.7. Microdureza	64
3.8. Módulo de Young, módulo de cizalladura, módulo de compresibilidad y coeficiente de Poisson	64
3.9. Índice de refracción	66

---

## **Capítulo 4. Materiales y metodología** **67**

4.1. Materiales	69
4.2. Cálculo de composiciones	69
4.3. Nomenclatura y composiciones formuladas	72
4.4. Procedimiento experimental para la obtención de los vidrios	74
4.4.1. Mezclado	75
4.4.2. Prensado	75
4.4.3. Fusión y recocido	76
4.5. Cálculo de parámetros característicos de una red vítrea	77
4.5.1. Densidad de reticulación	77
4.5.2. Intensidad de campo catiónico efectiva	79
4.5.3. Tetraedros por catión modificador	79
4.6. Análisis de resultados	79

---

## **5. Resultados y discusión** **81**

5.1. Efecto de la sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor en tres sistemas vítreos de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (donde M=Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso)	84
5.1.1. Sistema vítreo Ca-Ca	84
5.1.1.1. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades físicas	87



5.1.1.2. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades mecánicas	94
5.1.1.3. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades térmicas	102
5.1.1.4. Efecto del flúor y del nitrógeno en el índice de refracción	109
5.1.2. Sistema vítreo Ca-Y	112
5.1.2.1. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades físicas	114
5.1.2.2. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades mecánicas	119
5.1.2.3. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades térmicas	127
5.1.2.4. Efecto del flúor y del nitrógeno en el índice de refracción	133
5.1.3. Sistema vítreo Ca-Mg	136
5.1.3.1. Composiciones cristalinas	139
5.1.3.2. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades físicas	143
5.1.3.3. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades mecánicas	148
5.1.3.4. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades térmicas	155
5.1.3.5. Efecto del flúor y del nitrógeno en el índice de refracción	161
5.1.4. Efecto independiente del flúor y del nitrógeno en las propiedades de vidrios de oxifluoronitruro	164
5.1.5. Efecto del flúor y del nitrógeno en la densidad de reticulación	167
5.2. Efecto de la sustitución de Ca por M en cuatro sistemas vítreos de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y)	179
5.2.1. Propiedades físicas	181
5.2.2. Propiedades mecánicas	190
5.2.3. Propiedades térmicas	195

5.2.4. Índice de refracción	200
-----------------------------	-----

---

<b>Capítulo 6: Conclusiones</b>	<b>203</b>
---------------------------------	------------

---

<b>Capítulo 7: Bibliografía</b>	<b>209</b>
---------------------------------	------------

---

<b>Anexo: publicaciones derivadas de la memoria</b>	<b>223</b>
---	------------

---

## RESUMEN

Se han preparado vidrios, correspondientes a tres sistemas vítreos, basados en la sustitución de oxígeno por nitrógeno y/o flúor, de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (siendo M= Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso), modificando el contenido en nitrógeno entre el 0 y 20 % eq, y el contenido en flúor entre el 0 y el 7 % eq.

Todas las sustituciones estudiadas en los sistemas Ca-Ca (con un contenido de 20% equivalentes de Ca) y Ca-Y (con un contenido en 10% equivalentes de Ca y 10% de Y) han originado vidrios de naturaleza amorfa. Sin embargo, la sustitución de oxígeno por flúor en cantidades superiores a 3 % eq ha originado sólidos de naturaleza cristalina en el sistema vítreo Ca-Mg. Por ello, ha sido necesario modificar la relación catiónica en este sistema incrementando el número de equivalentes de Ca y Mg al 15%, respectivamente, ajustando la relación Si:Al, y modificando el contenido en nitrógeno entre el 0 y 15 % eq y el contenido en flúor entre el 0 y el 5 % eq.

Se ha observado que la densidad, compacidad, microdureza y módulo de Young aumentan de manera lineal con el contenido en nitrógeno, mientras que el volumen molar, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de reblandecimiento disminuyen, también linealmente, con el contenido en nitrógeno. Por otro lado, todas las propiedades permanecen invariables con el contenido en flúor, excepto las temperaturas de transición vítrea y de reblandecimiento, que disminuyen de una manera drástica y lineal con el contenido del mismo.

Asimismo, se ha estudiado la relación entre las propiedades mecánicas, la compacidad y el volumen libre, así como la relación entre las propiedades térmicas y la densidad de reticulación.

Se ha concluido que los efectos del contenido en flúor sobre las propiedades de los vidrios de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (siendo M= Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso), son totalmente independientes y aditivos a los del nitrógeno.

Se han preparado vidrios, correspondientes a cuatro sistemas vítreos, basados en la sustitución de Ca por M, de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y), manteniendo un contenido en nitrógeno y flúor constante. La sustitución total de Ca únicamente se ha realizado con Mg, mientras que el caso de los elementos de Er, Nd e Y la sustitución parcial máxima realizada ha sido del 20 % eq.

El análisis de los efectos producidos en las propiedades físicas ha demostrado que éstas solamente dependen de la intensidad de campo catiónico efectiva si la valencia de los cationes modificadores es la misma (es decir, Ca y Mg). Sin embargo, cuando se reemplaza el Ca por cationes trivalentes (es decir, Y, Er y Nd), las propiedades dependen tanto de la intensidad de campo catiónico efectiva como del número de tetraedros (Si, Al) (O, N, F)<sub>4</sub> asociados con cada catión modificador.

Finalmente, se han obtenido expresiones empíricas para cada una de las diferentes propiedades físicas estudiadas de los vidrios del sistema Ca-M-Si-Al-O-N-F, que relacionan dicha propiedad bien con el contenido en nitrógeno y flúor (efectos independientes pero aditivos) o bien con la intensidad catiónica efectiva y el número de tetraedros asociados a cada catión modificador.

## NOMENCLATURA

$T_g$	Temperatura de transición vítrea (°C)
$T_{g,dil}$	Temperatura de transición vítrea obtenida por dilatometría (°C)
$T_{g,ATD}$	Temperatura de transición vítrea obtenida por análisis térmico diferencial (ATD) (°C)
$T_{ds}$	Temperatura de reblandecimiento dilatométrico (°C)
$T_c$	Temperatura de cristalización (°C)
$T_m$	Temperatura de fusión (°C)
$T_w$	Temperatura del agua (en ensayo de densidad) (°C)
$\rho$	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_w$	Densidad del agua (g/cm <sup>3</sup> )
$m_s$	Masa de la muestra seca (en ensayo de densidad) (g)
$m_w$	Masa de la muestra sumergida en agua (en ensayo de densidad) (g)
$V_m$	Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)
$\alpha$	Coefficiente de expansión térmica (°C <sup>-1</sup> )
$E$	Módulo de Young (GPa)
$C$	Compacidad
$x_i$	Fracción de una especie iónica “i”
$V_i$	Volumen de una especie iónica “i” (cm <sup>3</sup> )
$m_i$	Masa molecular de una especie iónica “i” (g/mol)
$N$	Número de Avogadro
$r_i$	Radio iónico de una especie iónica “i” (cm)
$l_0$	Longitud original (dilatometría) (mm)
$\Delta l$	Cambio de longitud que experimenta la muestra (dilatometría) (mm)
$\Delta T$	Cambio de temperatura (°C)

$V_l$	Velocidad de propagación de las ondas longitudinales (m/s)
$V_t$	Velocidad de propagación de las ondas transversales (m/s)
$v_i$	Valencia de la especie iónica “i”
$C_i$	Concentración de la especie iónica “i” en porcentaje atómico
$[i]$	Fracción molar de la especie “i”
% eq	Porcentaje en unidades equivalentes de la especie “i”
% at	Porcentaje en unidades atómicas de la especie “i”
$CLD$	Intensidad de campo catiónico efectiva
$N_{PCL}$	Número de enlaces potenciales
$N_T$	Número de terminaciones en la red vítrea
$N_{FC}$	Número de cationes formadores
$ECFS$	Intensidad de campo catiónico efectiva
$CFS$	Intensidad de campo catiónico
$T_{pM}$	Número de tetraedros por catión modificador
$E$	Módulo de Young
$G$	Módulo de cizalladura
$B$	Módulo de compresibilidad
$\nu$	Coefficiente de Poisson
$R_m$	Refractividad molar
$M$	Masa molecular
$n$	Índice de refracción
$x$	Coefficiente de reparto del aluminio

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Valores característicos de radio, valencia, índice de coordinación, intensidad de campo (calculada por Dietzel) energía de enlace y electronegatividad de algunos cationes.	11
<b>Tabla 2.</b> Aptitud para la formación de vidrio en función de la relación entre el número de átomos y el número de electrones p. (Winter, 1957).	14
<b>Tabla 3.</b> Radios iónicos ( $r_i$ ) utilizados en el cálculo del volumen molar (Shannon, 1969).	61
<b>Tabla 4.</b> Conversión de unidades equivalentes a unidades atómicas.	71
<b>Tabla 5.</b> Nomenclatura y composiciones formuladas para los sistemas vítreos, basados en la sustitución de O por N y/o F, de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F).	73
<b>Tabla 6.</b> Nomenclatura y composiciones formuladas para los Sistemas vítreos, basados en la sustitución de Ca por M, de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F.	74
<b>Tabla 7.</b> Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	85
<b>Tabla 8.</b> Densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	88
<b>Tabla 9.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades físicas estudiadas. En cursiva se indican los valores de volumen molar y compacidad calculados por Hanifi et al. (2012a) para vidrios del mismo sistema con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al.	90
<b>Tabla 10.</b> Composiciones y propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	95
<b>Tabla 11.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. En cursiva se indican los valores de microdureza y módulo de Young calculados por Hanifi et al. (2012a) para vidrios del mismo sistema con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al.	99
<b>Tabla 12.</b> Composiciones y propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	103
<b>Tabla 13.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. En cursiva se indican los valores de $T_{g,ATD}$ calculados por Hanifi et al. (2012a) para vidrios del mismo sistema con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al.	105
<b>Tabla 14.</b> Valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Ca.	110
<b>Tabla 15.</b> Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	113
<b>Tabla 16.</b> Densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	115
<b>Tabla 17.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades físicas del sistema vítreo Ca-Y. En cursiva se indican los valores obtenidos para el sistema vítreo Ca-Ca (apartado 5.1.1.1)	116
<b>Tabla 18.</b> Composiciones y propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	120

<b>Tabla 19.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y. En cursiva se indican los valores de microdureza y módulo de Young obtenidos para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	125
<b>Tabla 20.</b> Composiciones y propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	128
<b>Tabla 21.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades térmicas del sistema vítreo Ca-Y. En cursiva se indican los valores obtenidos para vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	130
<b>Tabla 22.</b> Valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Y.	134
<b>Tabla 23.</b> Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg (relación catiónica 10Ca:10Mg:50Si:30Al).	136
<b>Tabla 24.</b> Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	137
<b>Tabla 25.</b> Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg (relación catiónica 15Ca:15Mg:55Si:15Al).	138
<b>Tabla 26.</b> Fases cristalinas identificadas en las composiciones del sistema vítreo Ca-Mg.	140
<b>Tabla 27.</b> Densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios	143
<b>Tabla 28.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades físicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg con composición catiónica 15Ca:15Mg:55Si:15Al. En cursiva se indican los valores calculados para el sistema vítreo Ca-Ca.	145
<b>Tabla 29.</b> Composiciones y propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	149
<b>Tabla 30.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades mecánicas del sistema vítreo Ca-Mg. En cursiva se indican los valores de microdureza y módulo de Young obtenidos para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	153
<b>Tabla 31.</b> Composiciones y propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	156
<b>Tabla 32.</b> Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades térmicas del sistema vítreo Ca-Mg. En cursiva se indican los valores obtenidos para vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	158
<b>Tabla 33.</b> Valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Mg.	162
<b>Tabla 34.</b> Gradientes obtenidos para el efecto del nitrógeno en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los tres sistemas vítreos estudiados. En las dos últimas columnas se presenta el intervalo de variación de estas propiedades para vidrios de oxinitruro y de oxifluoronitruro.	165
<b>Tabla 35.</b> Gradientes obtenidos para el efecto del flúor en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los tres sistemas vítreos estudiados. En las tres últimas columnas se presenta el intervalo de variación de estas propiedades para vidrios de oxifluoruro y de oxifluoronitruro.	166
<b>Tabla 36.</b> Valores de densidad de reticulación (CLD) para las composiciones estudiadas asumiendo que todo el aluminio está en posiciones con coordinación tetraédrica. En la última columna se presenta la temperatura de transición vítrea obtenida por análisis térmico diferencial.	169



<b>Tabla 37.</b> Valores del coeficiente de reparto, $x$ , y del coeficiente de regresión ( $R^2$ ) del ajuste $T_{g,ATD-CLD}$ para cada uno de los sistemas estudiados. En negrita se indica el valor óptimo	172
<b>Tabla 38.</b> Valores del coeficiente de reparto, pendiente del ajuste $T_{g,ATD-CLD}$ , coeficiente de regresión y error estándar para los tres sistemas estudiados, juntamente con los vidrios del sistema Ca-Si-Al-O-N-F obtenidos por Pomeroy (2015).	173
<b>Tabla 39.</b> Valores de densidad de reticulación (CLD) para las composiciones estudiadas asumiendo que hay un reparto del índice de coordinación del aluminio entre IV y VI.	175
<b>Tabla 40.</b> Composiciones y características de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).	180
<b>Tabla 41.</b> Valores de densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).	181
<b>Tabla 42.</b> Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre la densidad, volumen molar, volumen libre y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	187
<b>Tabla 43.</b> Valores de intensidad de campo catiónico efectiva y de tetraedros por catión modificador de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).	188
<b>Tabla 44.</b> Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva y del número de tetraedros por catión modificador sobre la densidad, volumen molar, volumen libre y compacidad de los vidrios de los sistemas vítreos Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y.	189
<b>Tabla 45.</b> Valores de microdureza y módulo de Young de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).	190
<b>Tabla 46.</b> Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre la microdureza y el módulo de Young de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	194
<b>Tabla 47.</b> Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva y del número de tetraedros por catión modificador sobre la microdureza y el módulo de Young de los vidrios de los sistemas vítreos Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y.	194
<b>Tabla 48.</b> Valores de microdureza y módulo de Young de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).	196
<b>Tabla 49.</b> Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre el coeficiente de expansión térmica de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	198
<b>Tabla 50.</b> Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva y del número de tetraedros por catión modificador sobre la temperatura de transición vítrea, la temperatura de reblandecimiento y el coeficiente de expansión térmica de los vidrios de los sistemas vítreos Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y. Los ajustes de $T_{g,ATD}$ , $T_{g,dil}$ y $T_{ds}$ no incluyen los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	200
<b>Tabla 51.</b> Valores del índice de refracción de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).	201



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Curvas de enfriamiento para un vidrio y un cristal. (Fernández-Navarro, 2003).	6
<b>Figura 2.</b> Variación del volumen específico y de la entalpía en función de la temperatura en un mismo vidrio enfriado a diferentes velocidades: (a) enfriamiento lento; (b) enfriamiento normal; (c) enfriamiento rápido. (Fernández-Navarro, 2003)	7
<b>Figura 3.</b> Clasificación de algunos compuestos de acuerdo con su papel en la formación de vidrio según Plumat (1967).	9
<b>Figura 4.</b> Curva de temperatura-tiempo-transformación (Shelby, 1997).	15
<b>Figura 5.</b> Sílice vítrea. Tetraedros $\text{SiO}_4$ unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno y agrupados desordenadamente en el conjunto de la estructura. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.	17
<b>Figura 6.</b> Estructura de un vidrio $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está situado por encima o por debajo del plano de la figura.	18
<b>Figura 7.</b> Estructura de un vidrio $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está situado por encima o por debajo del plano de la figura.	18
<b>Figura 8.</b> Esquema de la estructura de un vidrio del tipo $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.	19
<b>Figura 9.</b> Sustitución de silicio por aluminio en un vidrio $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura	19
<b>Figura 10.</b> Esquema representativo de la sinterización de nitruro de silicio y la fase de oxinitruro intergranular.	20
<b>Figura 11.</b> Módulo de Young a 293 K (excepto para hielo amorfo, 77K) y temperatura de transición vítrea para varios sistemas vítreos (Rouxel, 2007).	26
<b>Figura 12.</b> Variación del módulo de Young con la temperatura para varios sistemas vítreos (Rouxel, 2007).	27
<b>Figura 13.</b> Cambios en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la densidad ( $\rho$ ) en función del contenido en magnesio (% eq) y nitrógeno (% at) para vidrios del sistema Ca-Mg ( $\blacklozenge$ , $T_g$ (óxido); $\blacksquare$ , $T_g$ (6 at.% N); $\blacklozenge$ , $\rho$ (óxido); $\square$ , $\rho$ (6 at.% N)). (Rouxel et altri, 2005).	29
<b>Figura 14.</b> Sustitución de oxígeno por nitrógeno y aumento en la densidad de enlaces en la red.	31
<b>Figura 15.</b> Representación esquemática de los nitrógeno no-puente en la red de silicato.	32
<b>Figura 16.</b> Posibles enlaces de los átomos de nitrógeno en vidrios de silicato de oxinitruro. (Sharafat, 2009a).	32

<b>Figura 17.</b> Posibles unidades estructurales Q en vidrios de silicato de oxinitruro (Sharafat, 2009a).	33
<b>Figura 18.</b> Representación esquemática de la estructura de un vidrio de oxinitruro. (Bunker et al., 1987)	34
<b>Figura 19.</b> Conversión de unidades $Q^3$ a unidades $Q^4$ con la incorporación de nitrógeno. (Dolekcekic et al., 2007).	35
<b>Figura 20.</b> Estructura de SiAlON fosforescente para LEDs blancos de alta eficiencia.	37
<b>Figura 21.</b> Diferencia de densidad de carga entre un tetraedro $SiO_4$ (izquierda) y un tetraedro $SiO_3F$ (derecha). (Painter et al., 2002).	39
<b>Figura 22.</b> Representación esquemática de la estructura de un vidrio de fluoro-alumino-silicato. (a. catión calcio compensando la carga de un oxígeno no-puente y a un tetraedro de aluminio; b. catión calcio compensando la carga de dos tetraedros de aluminio).	43
<b>Figura 23.</b> Comparación de la fricción interna a alta temperatura de cerámicas basadas en el nitruro de silicio dopadas con flúor. (Pezzotti y Ota, 1997).	46
<b>Figura 24.</b> Densidad de carga calculada en un plano de simetría de una fase intergranular de $Si_3N_4$ . (A) Grupo $Si_6O_{13}N_6$ ; (B) Dos átomos de flúor reemplazan uno de oxígeno (Painter et al., 2002).	47
<b>Figura 25.</b> Comparación de la región de formación de vidrio entre el sistema Ca-Si-Al-O-N-F (20 % eq N) y el sistema Ca-Si-Al-O-N (20 % eq N). (Izquierda: 1 % eq F; derecha: 5% eq F). (Hanifi et al., 2011).	48
<b>Figura 26.</b> Independencia del módulo de Young y de la microdureza con respecto a la temperatura de transición vítrea para vidrios con 20 % eq N (ONF) o 0 % eq N (OF) con diferentes contenidos en F (0, 1, 3, 5 % eq). (Hanifi et al., 2009).	49
<b>Figura 27.</b> Efecto de la densidad de reticulación para diferentes vidrios (para contenidos en N constantes y de F variables o viceversa).	50
<b>Figura 28.</b> Efecto de la compacidad en el módulo de Young y la microdureza. (Hanifi et al., 2012a).	51
<b>Figura 29.</b> Variación del volumen libre con el contenido en flúor para un contenido en nitrógeno constante y viceversa. (Hanifi et al., 2012a).	52
<b>Figura 30.</b> Difractograma típico de un vidrio recocido.	59
<b>Figura 31.</b> Representación esquemática de una curva dilatométrica.	62
<b>Figura 32.</b> Representación de una curva típica de ATD.	63
<b>Figura 33.</b> Principio de indentación de la dureza Vickers (Sharafat, 2009a).	64
<b>Figura 34.</b> Dispositivo experimental utilizado para la determinación del módulo de Young (Rouxel, 2007).	65

<b>Figura 35.</b> Principio de funcionamiento de un elipsómetro (Wikipedia, 2014).	66
<b>Figura 36.</b> Esquema del proceso de conversión de unidades equivalentes a unidades atómicas.	70
<b>Figura 37.</b> Relación entre materias primas y cationes y aniones aportados a la composición.	72
<b>Figura 38.</b> Representación esquemática del procedimiento experimental para la preparación de muestras.	75
<b>Figura 39.</b> Crisol de grafito con su pared interior recubierta de nitruro de boro (izquierda) y Vidrio recién extraído del horno (derecha).	76
<b>Figura 40.</b> Colado de un vidrio en un molde precalentado a su $T_{g,ATD}$ . Para realizar la operación de manera óptima, se requieren dos personas.	77
<b>Figura 41.</b> Representación esquemática de la sustitución de un grupo estructural $Si_3O_4$ (a) por un grupo estructural $Si_3N_4$ (b), indicando el número de enlaces asociado con cada especie. (net = <i>network</i> , es decir, red). (Hanifi et al., 2012a).	78
<b>Figura 42.</b> Imagen de un vidrio de oxifluoruro (izquierda) y de dos vidrios de oxifluoronitruro (derecha) con diferente transparencia.	86
<b>Figura 43.</b> Difractograma de DRX del residuo verde y esponjoso formado durante la fusión de los vidrios con alto contenido en flúor (Hanifi, 2008).	87
<b>Figura 44.</b> Relación entre la densidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (izquierda) y nitrógeno (derecha).	91
<b>Figura 45.</b> Relación entre el volumen molar de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (izquierda) y nitrógeno (derecha).	92
<b>Figura 46.</b> Relación entre la compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (izquierda) y nitrógeno (derecha).	93
<b>Figura 47.</b> Relación entre la compacidad, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	97
<b>Figura 48.</b> Variación del volumen libre con el contenido en flúor o nitrógeno para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca ( $\bullet$ contenido en nitrógeno constante y flúor variable, series 0N, 10N y 20N; $\blacksquare$ contenido en flúor constante y nitrógeno variable, series 0F, 1F, 3F, 5F y 7F).	98
<b>Figura 49.</b> Relación entre el volumen libre, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ), para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	98
<b>Figura 50.</b> Relación entre la microdureza de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	100
<b>Figura 51.</b> Relación entre el módulo de Young de los vidrios 20Ca:50Si:30Al y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	101
<b>Figura 52.</b> Variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	107

<b>Figura 53.</b> Variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	108
<b>Figura 54.</b> Variación del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	109
<b>Figura 55.</b> Variación del índice de refracción con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.	111
<b>Figura 56.</b> Relación entre la densidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	117
<b>Figura 57.</b> Relación entre el volumen molar de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	118
<b>Figura 58.</b> Relación entre la compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	119
<b>Figura 59.</b> Relación entre la compacidad, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	122
<b>Figura 60.</b> Variación del volumen libre con el contenido en flúor o nitrógeno para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y ( $\bullet$ contenido en nitrógeno constante y flúor variable, series 0N, 10N y 20N; $\blacksquare$ contenido en flúor constante y nitrógeno variable, series 0F, 1F, 3F, 5F y 7F).	123
<b>Figura 61.</b> Relación entre el volumen libre, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	124
<b>Figura 62.</b> Relación entre la microdureza de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	126
<b>Figura 63.</b> Relación entre el módulo de Young de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	127
<b>Figura 64.</b> Variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	131
<b>Figura 65.</b> Variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	132
<b>Figura 66.</b> Variación del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	133
<b>Figura 67.</b> Variación del índice de refracción con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.	135
<b>Figura 68.</b> Difractograma de la muestra 10Ca:10Mg:50Si:30Al:83O:10N:7F y patrón de difracción de rayos X de la estructura cristalina identificada.	141
<b>Figura 69.</b> Difractograma de la muestra 28Mg:56Si:16Al:75O:20N:5F y patrones de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas identificadas.	141

<b>Figura 70.</b> Difractograma de la muestra 35Mg:55Si:10Al:75O:20N:5F y patrones de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas identificadas.	142
<b>Figura 71.</b> Relación entre la densidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	146
<b>Figura 72.</b> Relación entre el volumen molar de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	147
<b>Figura 73.</b> Relación entre la compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	148
<b>Figura 74.</b> Relación entre la compacidad, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	151
<b>Figura 75.</b> Variación del volumen libre con el contenido en flúor o nitrógeno para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg ( $\bullet$ contenido en nitrógeno constante y flúor variable, series 0N, 10N y 15N; $\blacksquare$ contenido en flúor constante y nitrógeno variable, series 0F, 1F, 3F y 5F).	151
<b>Figura 76.</b> Relación entre el volumen libre, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	152
<b>Figura 77.</b> Relación entre la microdureza de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	154
<b>Figura 78.</b> Relación entre el módulo de Young de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo).	155
<b>Figura 79.</b> Variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	159
<b>Figura 80.</b> Variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	160
<b>Figura 81.</b> Variación del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	161
<b>Figura 82.</b> Variación del índice de refracción con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.	163
<b>Figura 83.</b> Efecto de la densidad de reticulación (CLD) en la temperatura de transición vítrea asumiendo que todo el Al está en posiciones con coordinación tetraédrica.	170
<b>Figura 84.</b> Efecto de la densidad de reticulación (CLD) en la temperatura de transición vítrea asumiendo una especiación del aluminio entre la coordinación tetraédrica y la octaédrica.	174
<b>Figura 85.</b> Relación entre el módulo de Young y la densidad de reticulación (CLD) para los tres sistemas vítreos estudiados asumiendo que hay un reparto del índice de coordinación del aluminio entre IV y VI.	176

<b>Figura 86.</b> Relación entre la microdureza y la densidad de reticulación (CLD) para los tres sistemas vítreos estudiados asumiendo que hay un reparto del índice de coordinación del aluminio entre IV y VI.	177
<b>Figura 87.</b> Relación entre la compacidad, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los tres sistemas vítreos estudiados.	177
<b>Figura 88.</b> Relación entre el volumen libre, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los tres sistemas vítreos estudiados.	178
<b>Figura 89.</b> Densidad de los vidrios con sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	182
<b>Figura 90.</b> Volumen molar de los vidrios con sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	183
<b>Figura 91.</b> Variación de la compacidad de los vidrios con la sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	184
<b>Figura 92.</b> Variación del volumen libre con la sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	185
<b>Figura 93.</b> Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva ( <i>ECFS</i> ) en el volumen libre de los vidrios con la sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	186
<b>Figura 94.</b> Variación del volumen molar y la compacidad con la intensidad de campo catiónico efectiva por la sustitución progresiva de calcio por magnesio (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.	187
<b>Figura 95.</b> Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en el módulo de Young de los vidrios con modificadores mixtos (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	191
<b>Figura 96.</b> Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en la microdureza de los vidrios con modificadores mixtos (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	192
<b>Figura 97.</b> Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre la microdureza de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por erbio, neodimio o itrio (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.	193
<b>Figura 98.</b> Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre el módulo de Young de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por erbio, neodimio o itrio (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.	193



- Figura 99.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio en la temperatura de transición vítrea obtenida mediante ATD (10 % eq N y 5 % eq F). 197
- Figura 100.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por erbio, neodimio o itrio en la temperatura de transición vítrea obtenida mediante ATD (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales. 197
- Figura 101.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en el coeficiente de expansión térmica (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales. 198
- Figura 102.** Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre el coeficiente de expansión térmica de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por erbio, neodimio o itrio (10 % eq N y 5 % eq F). 199
- Figura 103.** Efecto de la sustitución progresiva de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en el índice de refracción de vidrios con modificadores mixtos (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan la tendencia de cada serie de datos y los puntos son valores experimentales. 202



# **Capítulo 1**

## **Introducción**



## 1.1. El vidrio: un poco de historia

La palabra vidrio viene del latín *vitreus* (hecho de vidrio) y éste de *vitrum* (vidrio). Esta segunda palabra parece venir de *videre* (ver), aunque no hay más relación entre ambas palabras que un préstamo de origen, pues en la antigüedad apenas existía vidrio transparente. Así mismo, se encuentran otras palabras de la misma etimología: vítreo, vitrina, vitrificar, vitrificación y vitrificable (Etimologías, 2014).

El vidrio existe en la naturaleza desde que se consolidó la corteza terrestre. La mayor parte de vidrios naturales son de origen volcánico y entre ellos figuran la obsidiana, la pumita o piedra pómez, la retinita y la perlita. De todas ellas, la más utilizada por el hombre prehistórico fue la obsidiana y los primeros indicios de uso datan del Paleolítico Superior (10000 a.C.). Sin embargo, su uso para decoración (abalorios) o como objetos defensivos (puntas de lanza o hachas, aprovechando su borde cortante) no se generalizó hasta el Neolítico (entre el 9000 y el 4000 a.C.).

La primera pieza fabricada de vidrio datada con certeza fue encontrada en Egipto y corresponde al siglo XVI a.C. Dicha pieza consiste en una perla de vidrio azul que imita a un ojo destinado a una estatua. En efecto, en sus orígenes, el vidrio tuvo un carácter ornamental y con tendencia a imitar piedras preciosas, siendo el vidrio incoloro una rara excepción. Curiosamente, en Extremo Oriente no existen dataciones de vidrio hasta un milenio después: el siglo VI a.C.

La gran revolución en la fabricación de vidrio vino acompañada del descubrimiento de la técnica de soplado en el siglo III a.C. Este hecho provocó la expansión de los productos de vidrio en época del Imperio Romano. Así, éste se convirtió en un producto de consumo al alcance de numerosos sectores de la sociedad y con finalidades más prácticas: vasos, vasijas, espejos, ventanas, etc. No obstante, con la caída del Imperio Romano, el auge de la manufactura de vidrio también se vio afectado, aunque continuó dentro del Imperio Bizantino.

Por su parte, la civilización islámica asimiló el conocimiento de los centros de mayor tradición vidriera, como Egipto y Siria durante su expansión hasta Occidente en los siglos VI y VII d.C.

En España, la herencia romana fue recogida por los visigodos, aunque su producción debió disminuir considerablemente, y continuada por los árabes. Posteriormente, ya en el siglo XIII, el principal centro vidriero se estableció en Barcelona, llegando a dar

nombre a dos calles que todavía se conservan en la actualidad: *La vidrería* y *El forn del vidre*.

Más adelante, en los siglos XVII y XVIII, se consiguieron avances muy importantes en la tecnología de fabricación del vidrio, gracias a la aparición de publicaciones de origen fundamentalmente veneciano. Los avances en esta época beneficiaron a un campo de la ciencia en particular: la Óptica. Así, por ejemplo, Galileo, Kepler, Zuchins, Hooke o Newton fueron mejorando sucesivamente el desarrollo de anteojos –primero- y telescopios –después- a lo largo del siglo XVII.

A mediados del siglo XIX se produjeron nuevos avances motivados por dos factores: por un lado, la óptica requería de nuevos vidrios y de un mejor conocimiento de sus propiedades para su uso en equipos como polarímetros, refractómetros, interferómetros, etc; por el otro lado, la mecanización del proceso de producción de vidrio, que fue motivada por la necesidad de fabricar productos a gran escala como, por ejemplo, la bombilla.

Desde la Segunda Guerra Mundial, el vidrio y su tecnología se han desarrollado en todos sus campos: mejoras en los métodos de fabricación y en los hornos, nuevos tipos de vidrios y un avance en el conocimiento de sus propiedades. Como ejemplos se pueden citar los vidrios Pirex® (EEUU) o Duran® (Alemania) en 1915, el vidrio Vycor® en 1939 o los primeros productos vitrocerámicos en 1957.

En la actualidad, el vidrio se encuentra totalmente ligado al avance de cualquier campo de la ciencia y la tecnología. Los nuevos vidrios fotocromáticos, electrocromáticos, las fibras ópticas, los vidrios semiconductores o los vidrios láser constituyen el presente y el futuro de este viejo material, aunque todavía de insospechadas posibilidades, que es el vidrio (Fernández-Navarro, 2003).

## **1.2. El vidrio: definición y temperatura de transición vítrea**

El vidrio es un material de origen artificial o natural que se obtiene bien por el enfriamiento, a una velocidad controlada, de una mezcla de materiales fundidos de naturaleza inorgánica, o bien durante el enfriamiento de ciertas rocas fundidas. Industrialmente se obtiene tanto por este procedimiento anteriormente descrito como

por diversos tipos de moldeo, obteniéndose una amplia variedad de materiales destinados a un gran abanico de sectores como es el de menaje del hogar, la construcción, la industria, la tecnología, la investigación, etc. (Fernández-Navarro, 2003). Sin embargo, cabe destacar que las composiciones de vidrio no solo están limitadas a materiales inorgánicos, ya que ciertos polímeros orgánicos también pueden formar vidrios.

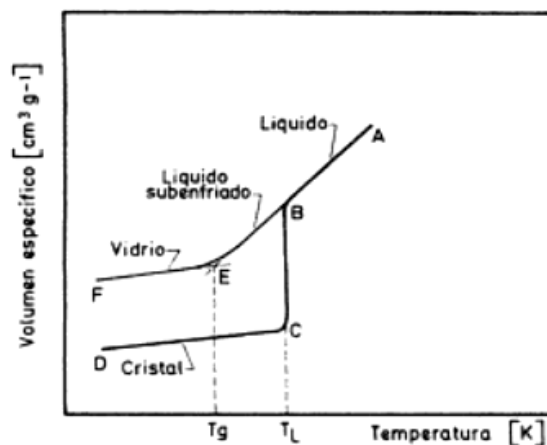
Según Jones (1956) “un vidrio es un material obtenido por enfriamiento de una fase líquida, durante el cual el único cambio producido es un aumento progresivo de la viscosidad”. La fusión no es la única ruta para obtener vidrio, ya que otros métodos tales como la deposición de vapor o el procesado sol-gel de soluciones pueden conducir también a su formación. En el caso de los metales, es posible obtener una fase vítrea por enfriamiento súbito de gotas de metal fundido, mediante el proceso de aplastamiento entre placas o *splat quenching*.

Independientemente de su composición química, los vidrios tienen dos características en común. En primer lugar, su estructura carece de orden de largo alcance, es decir, no hay una regularidad en el ordenamiento de sus constituyentes moleculares más allá de unas pocas de estas unidades estructurales. Por ejemplo, en la sílice vítrea ( $\text{SiO}_2$ ), la distancia media entre dos átomos de silicio es de 3,6 Å. Los átomos de este material carecen de orden más allá de los 10 Å. En segundo lugar, los vidrios muestran un comportamiento conocido como transición vítrea que ocurre en un intervalo de temperaturas conocido como temperatura de transición vítrea. Por tanto, un vidrio puede definirse como un sólido amorfo que carece completamente de orden de largo alcance, estructura atómica periódica, y que posee un intervalo de transformación vítrea. De esta forma, cualquier material, orgánico, inorgánico o metálico, formado a partir de los procesos mencionados, y que presente un comportamiento de transición vítrea, puede clasificarse como vidrio (Shelby, 1997).

La temperatura de transición vítrea está relacionada con la variación de la entalpía o el volumen específico (ya que ambos se comportan de manera similar) en función de la temperatura. El enfriamiento de un material por debajo de su temperatura de fusión ( $T_m$ ) va acompañado de una repentina y discontinua disminución del volumen específico o la entalpía a unos valores adecuados para que tenga lugar el ordenamiento de las unidades estructurales. En los vidrios este ordenamiento no se produce, y las unidades se disponen de una forma irregular resultando una estructura

distorsionada. Así pues, se trata de las mismas unidades estructurales, que presentan cierto orden de corto alcance, pero sin llegar a la organización de largo alcance característica de los cristales. Este estado vítreo se consigue enfriando el líquido con suficiente rapidez para que no aparezcan cristales, por lo que también recibe el nombre de líquido subenfriado. Así, a medida que la temperatura disminuye, la estructura atómica del líquido subenfriado tiende a organizarse sin llegar a producirse la drástica disminución de entalpía o volumen específico. A medida que el líquido se enfría y la viscosidad aumenta, se llega a un punto en el que los átomos ya no pueden reorganizarse, lo que justifica la utilización del término “líquidos de viscosidad elevada” para referirse a los vidrios.

En la Figura 1 se muestra una representación del comportamiento anteriormente comentado. La curva ABCD corresponde a la formación de un cuerpo cristalino. A medida que se enfría el líquido, su volumen va disminuyendo progresivamente (línea AB), hasta llegar a la temperatura de fusión  $T_L$ , en que se produce la cristalización, con la consiguiente contracción de volumen (BC). A partir de ese momento, la fase cristalina se encuentra en equilibrio estable y su volumen continúa disminuyendo con el enfriamiento (CD), aunque en menor proporción que para la fase líquida (BE).



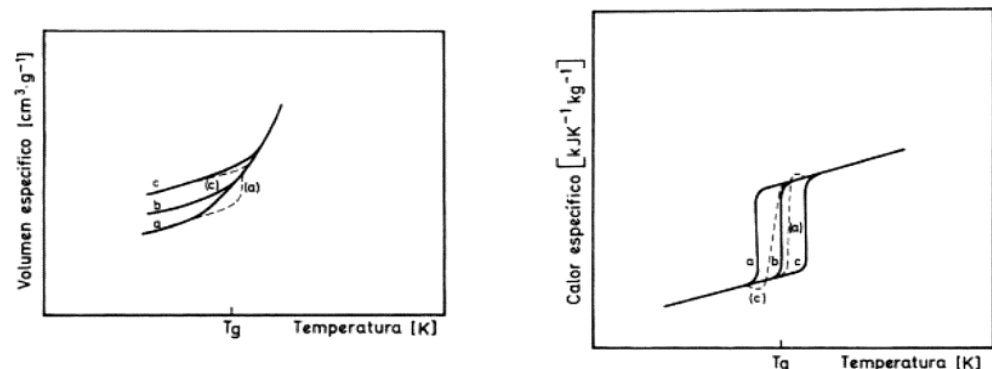
**Figura 1.** Curvas de enfriamiento para un vidrio y un cristal. (Fernández-Navarro, 2003).

Si el enfriamiento se produce con la suficiente rapidez, es posible rebasar la temperatura de fusión sin que se origine la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado (ABE). La configuración resultante se encuentra retrasada con respecto a la situación en la que los átomos disponen de suficiente tiempo para reorganizarse y alcanzar una situación de equilibrio cristalino. El volumen específico o la entalpía



empiezan a desviarse de la línea de equilibrio, siguiendo una curva (BEF), cuya pendiente disminuye gradualmente, hasta que la viscosidad es tan grande que la estructura del líquido se “congela”. La temperatura que marca el límite entre la zonas donde los valores de entalpía y volumen son los del líquido en equilibrio (subenfriado) y los del sólido congelado se llama temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). A partir de esta temperatura, la contracción es mucho más lenta (EF), de manera similar a la de un cristal (CD). Desde ese momento el cuerpo se considera en estado vítreo, aunque no alcanza un equilibrio termodinámico estable característico del estado cristalino. Si comunicamos al sistema la energía necesaria, por ejemplo en forma de calor, se puede superar la barrera de energía libre y cristalizar el vidrio. Asimismo, si esta desvitrificación se realiza de manera controlada, se consigue un material vitrocerámico, de interesantes propiedades y aplicaciones.

Esta temperatura, en la que el volumen o la entalpía se separan de la curva de equilibrio, está definida por factores cinéticos. Una menor velocidad de enfriamiento (curva (a) de la Figura 2) permitirá que la desviación se produzca a una temperatura más baja, mientras que una mayor velocidad de enfriamiento (curvas (b) y (c) de la Figura 2) implicará una temperatura de transición más elevada.



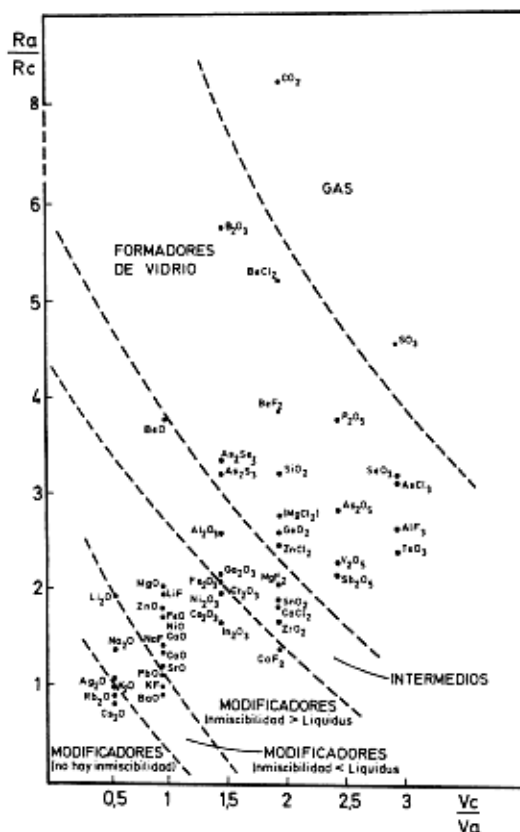
**Figura 2.** Variación del volumen específico y de la entalpía en función de la temperatura en un mismo vidrio enfriado a diferentes velocidades: (a) enfriamiento lento; (b) enfriamiento normal; (c) enfriamiento rápido. (Fernández-Navarro, 2003)

El recocido de un vidrio enfriado rápidamente permite que el volumen o la entalpía se acomoden con la curva de equilibrio y, por tanto, la temperatura de transición vítrea disminuya hasta el valor correspondiente a la condición de equilibrio.

### 1.3. Teorías estructurales sobre la formación de vidrio

El primero que buscó una interpretación cristaloquímica al fenómeno de la vitrificación fue Goldschmidt (1926), quien dedujo como condición para la formación de vidrio que la relación del radio del catión formador con el del anión coordinado debe mantenerse próxima a 0,3. Así, afirmaba que solamente los fundidos con cationes en coordinación tetraédrica podían formar vidrios. Sin embargo, este criterio es totalmente insuficiente, pues puede justificar la formación de vidrio de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{GeO}_2$ , los cuales forman redes tetraédricas, pero no puede aplicarse a vidrios de  $\text{B}_2\text{O}_3$  que forman vidrios de coordinación triangular.

Plumat (1967) propuso otra clasificación de los compuestos simples basada, por una parte, en la relación del radio del catión al radio del anión y, por otra, en la relación entre la valencia del catión y la del anión. Esta representación permite clasificar simultáneamente halogenuros, sulfuros y otros compuestos junto a los óxidos, quedando definidas varias familias: i) Los compuestos situados en la parte superior son los gases; ii) debajo se encuentran los óxidos típicos formadores de vidrio y algunos cloruros, fluoruros y sulfuros; iii) seguidamente se encuentra la zona de compuestos intermedios con coordinación variable, que en casi todos los casos puede ser de índice 4; iv) por debajo se encuentran los compuestos de índice de coordinación superior que, cuando se añaden a los formadores, inducen a la separación de fases por encima de la curva de *liquidus*; v) en la región siguiente se encuentran los modificadores que inducen a la separación de fases por debajo de la curva de *liquidus*; vi) finalmente, se encuentran los óxidos que no dan lugar a inmiscibilidad.



**Figura 3.** Clasificación de algunos compuestos de acuerdo con su papel en la formación de vidrio según Plumat (1967).

Más adelante, Zachariasen (1932) sugirió que las unidades estructurales del vidrio forman una red que no es periódica ni simétrica como en los cristales, y que se extiende en las tres unidades del espacio, convirtiendo al vidrio en un material anisotrópico. Este autor formuló 4 reglas necesarias para que todo óxido de fórmula general  $A_mO_n$  forme vidrio:

- I. El número de átomos de oxígeno que rodean al catión A debe ser pequeño.
- II. Cada átomo de oxígeno no se une a más de dos átomos de A.
- III. Los poliedros de oxígeno solo comparten vértices entre sí, pero no aristas ni caras.
- IV. Cada poliedro de oxígeno comparte, al menos, tres vértices con los demás poliedros.

Estas condiciones permiten la libre orientación de los poliedros y su extensión en una red tridimensional. La mayor debilidad de esta teoría es que no tiene en cuenta ni la naturaleza ni la energía del enlace químico de los constituyentes del vidrio, que son los que determinan las posibilidades de su formación y sus propiedades.

Dietzel (1948-49) propone una teoría basada en los valores de la intensidad de campo de los cationes en relación a los aniones con los que se hallan coordinados. Así, la intensidad de campo de un catión de valencia  $Z_1$  que se halla coordinado a un anión de valencia  $Z_2$  viene definida por la expresión:

$$\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $e$  representa la carga del electrón y  $a$  la distancia real entre el catión y el anión. La intensidad de campo constituye también una medida del poder polarizante del catión con respecto al anión, siempre que se trate de cationes con configuración de gas noble. En caso contrario, los cationes poseen un poder polarizante muy superior respecto del que cabría esperar respecto de los valores de  $Z$  y  $a$ . Este autor observó que los mejores óxidos formadores de vidrio (B, Si, Ge, P, As, Sb, etc.) eran aquellos que presentaban los valores de intensidad de campo más elevados y que los valores más bajos correspondían a los modificadores de red (elementos alcalinos y alcalinotérreos). Los elementos con valores intermedios (Al, Pb, Zn, etc.) podrían contribuir a la formación del retículo vítreo, en algunos casos, mientras que en otros se comportarían como modificadores. Este hecho demuestra que no es posible establecer un límite claro entre óxidos formadores y modificadores.

**Tabla 1.** Valores característicos de radio, valencia, índice de coordinación, intensidad de campo (calculada por Dietzel) energía de enlace y electronegatividad de algunos cationes.

Catión	Radio (Å)	Valencia	Índice de coordinación	Intensidad de campo	Energía de enlace sencillo (KJ/mol)	Electronegatividad
B	0,25	3	3	1,65	497	2,0
B	0,25	3	4	1,45	372	2,0
Si	0,39	4	4	1,56	443	1,8
Ge	0,44	4	4	1,75	451	1,8
P	0,34	5	4	2,08	368-464	2,1
As	0,46	5	4	2,15	293-364	2,0
Al	0,57	3	4	0,97	330-422	1,5
Al	0,57	3	6	0,84	222-280	1,5
Pb	0,84	4	6	1,03	180	1,8
Pb	1,32	2	6	0,34	-	1,8
Zn	0,83	2	4	0,59	150	1,6
Zn	0,83	2	6	0,52	100	1,6
Mg	0,78	2	6	0,45	163	1,2
Ca	1,06	2	8	0,33	134	1,0
Sr	1,27	2	8	0,27	134	1,0
Li	0,78	1	6	0,23	103	1,0
Na	0,98	1	6	0,19	84	0,9
K	1,33	1	8	0,13	54	0,8

En base a su estudio, Dietzel formuló tres reglas para establecer la posibilidad de formación de vidrio entre distintos óxidos:

- I. Para que dos óxidos se combinen formando un compuesto químico estable es necesario que la diferencia entre los valores de intensidad de campo de sus cationes sea superior a 0,3.
- II. La posibilidad de formación de compuestos cristalinos y su número crecen al aumentar la diferencia de la intensidad de campo de los compuestos que intervienen.
- III. En un sistema binario, el compuesto con el punto de fusión más alto es tanto más rico en el óxido del catión más débil, cuanto menor sea la diferencia entre las intensidades de campo de los cationes que lo forman.

Estas reglas permiten explicar por qué al fundir conjuntamente dos óxidos formadores de vidrio se formen compuestos cristalinos, lo cual es inexplicable desde el punto de vista de Zachariasen.

Sun (1947) sugirió que los enlaces atómicos fuertes evitan la reorganización de la estructura del fundido, favoreciendo la formación de vidrio. Para ello parte de la energía del enlace sencillo A-O entre el catión A y el anión (oxígeno) y define, para el caso de un óxido de fórmula  $A_mO_n$ , la energía de enlace A-O como el cociente entre la energía necesaria para disociar dicho óxido en átomos gaseosos neutros y el número de enlaces.

Ordenando los cationes según los valores así calculados, el autor los clasifica en tres grupos (Tabla 1). El primero corresponde a los formadores de vidrio, que son los óxidos con mayor energía de enlace (B, Si o Ge). En cambio, los modificadores de red (alcalinos o alcalinotérreos) aparecen entre los que presentan uniones más débiles. Situados entre ambos quedan algunos cationes (como el Al o el Zn) denominados intermedios.

Sin embargo, la teoría de Sun presenta demasiadas excepciones como para poder reconocer su validez. Rawson (1956) sugirió que Sun había ignorado la importancia de la temperatura en su modelo, ya que a temperaturas de fusión elevadas hay suficiente energía disponible para romper los enlaces, mientras que a bajas temperaturas de fusión hay mucha menos energía disponible para disociar el enlace. Según Rawson, un óxido con elevada energía de enlace y baja temperatura de fusión es un mejor formador de red vítrea que otro con una energía de enlace similar pero de alto punto de fusión. Este autor también clasifica los óxidos en formadores, modificadores e intermedios ordenándolos según el valor que resulta de dividir la energía de enlace simple por la temperatura de fusión.

Según Smekal (1951) la condición necesaria para que una sustancia forme un vidrio es que los enlaces químicos entre sus elementos sean de naturaleza mixta; es decir, los compuestos que presentan un enlace puro (iónico, covalente, metálico o de Van de Waals) no pueden alcanzar el estado vítreo. Sin embargo, la necesidad de la existencia de un enlace mixto es una condición necesaria pero no suficiente ya que, por un lado, las proporciones en las que interviene cada tipo de enlace no deben ser muy diferentes y, por otro lado, la energía de enlace no debe variar mucho con la temperatura.

Stanworth (1950) trató de cuantificar la teoría de Smekal considerando el porcentaje de cada tipo de enlace. Así, este autor dedujo que la diferencia de electronegatividades entre los elementos habitualmente formadores de red vítrea y el oxígeno se sitúa entre 1,5 y 1,8, equivalente a una proporción de covalencia del 68 al 53%. Así, al enlace Si-O le corresponde una diferencia de 1,7, con un 57% de carácter covalente. Al disminuir la electronegatividad de los elementos unidos al oxígeno, aumenta el carácter iónico del enlace, que resulta máximo en el caso de los modificadores de red. Sin embargo, esta teoría todavía presenta algunas incoherencias, ya que algunos buenos formadores de vidrio (como el  $\text{BeF}_2$  o el  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) se sitúan fuera de la proporción de covalencia y, recíprocamente, otros óxidos que cumplen el criterio no forman vidrios.

Winter (1957) relaciona la posición de los elementos químicos en la tabla periódica con su aptitud para formar vidrio. Así, a partir de la configuración electrónica de su capa de valencia y, concretamente, de los electrones presentes en los orbitales p, establece la siguiente clasificación para los vidrios:

1. Vidrios simples formados únicamente por un elemento del grupo VI (O, S, Se y Te). Estos elementos forman vidrios binarios cuando se combinan entre sí.
2. Vidrios binarios constituidos por un elemento del grupo VI y otro elemento de los grupos III, IV o V. No todas las combinaciones binarias manifiestan la misma tendencia a formar vidrio. Como regla general, para un mismo período, la aptitud de vitrificación aumenta con el número atómico.
3. Vidrios binarios constituidos con un elemento del grupo VII y otro elemento de los grupos II, III, IV o algunos de los elementos de transición.
4. Los elementos del grupo I no forman grupos binarios y solo intervienen en la estructura vítrea como modificadores de red.

Esta autora fija como condición para la formación de vidrio que el cociente entre el número de electrones p en la última capa ( $n_p$ ) y el número total de átomos que entran en su composición ( $n_a$ ) sea mayor que 2, independientemente que los electrones p sean aportados por un tipo u otro de elemento. Cuanto menor es la relación ( $n_p/n_a$ ), más difícil es la formación de vidrio, y cuando se aproxima a 4, la formación de vidrio es óptima. Esta regla se cumple tanto para los vidrios constituidos por un solo elemento químico, como para los vidrios binarios y ternarios, tal como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Aptitud para la formación de vidrio en función de la relación entre el número de átomos y el número de electrones p. (Winter, 1957).

Composición	$n_p$	$n_a$	$n_p/n_a$	Aptitud para formar vidrio
$\text{SiO}_2$	10	3	3,33	Forman vidrio fácilmente
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	24	9	2,66	
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	42	16	2,63	
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	14	6	2,33	Desvitrifican
$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	32	15	2,13	
$2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	18	9	2	No se obtiene vidrio

La mayor originalidad de esta teoría reside en explicar la formación de un vidrio por la existencia de un determinado enlace químico entre sus átomos en vez de por la propia naturaleza de éstos. De esta manera, la idea de elemento formador de vidrio queda reemplazada por la de enlace formador. Sin embargo, esta teoría también carece de validez general pues, según ella, deberían formar vidrio los óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{PbO}_2$ .

Basándonos en teorías más recientes (Rao, Kumar y Vinatier, 2004), cualquier material puede formar un vidrio si es enfriado tan rápidamente que no hay suficiente tiempo para que la estructura atómica se reorganice. La pregunta que hay que responder versa, pues, sobre la velocidad a la que hay que enfriar un material para formar un vidrio. La fracción volumétrica de cristales en una muestra ( $V_x/V$ ) puede expresarse mediante:

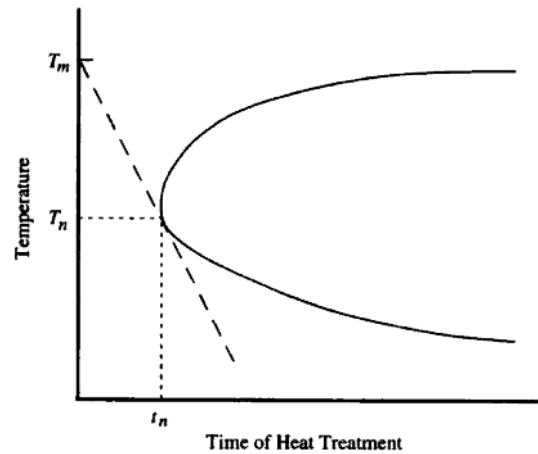
$$\frac{V_x}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \cdot I_v \cdot U^3 \cdot t^4\right) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $V_x$  es el volumen de los cristales,  $V$  es el volumen de la muestra,  $I_v$  es la velocidad de nucleación volumétrica,  $U$  es la velocidad lineal de crecimiento cristalino y  $t$  es el tiempo en el que la muestra se ha mantenido a una temperatura constante. Durante el enfriamiento, tanto  $I_v$  como  $U$  serán variables debido a su dependencia de la temperatura.

Si se conoce  $I_v$  y  $U$  a cada temperatura, entonces se puede determinar el tiempo necesario para obtener una determinada fracción volumétrica. Conociendo estos valores a cualquier temperatura, entonces se puede obtener un diagrama temperatura-



tiempo-transformación (TTT). Esta figura representa los valores de temperatura y tiempo a los cuales corresponde un valor determinado de la fracción ( $V_x/V$ ). Por razones termodinámicas, las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino aumentan durante las primeras etapas del enfriamiento, pero disminuyen a partir de una determinada temperatura, cuando comienza a predominar el aumento de la viscosidad que frena la cinética de nucleación y del crecimiento. Como consecuencia de estos efectos, las curvas TTT adoptan la forma mostrada en la Figura 4.



**Figura 4.** Curva de temperatura-tiempo-transformación (Shelby, 1997).

Tanto a temperaturas altas, próximas a la temperatura de *liquidus* ( $T_m$ ), como a bajas, a las que la viscosidad es elevada, el tiempo requerido para que se forme una determinada fracción volumétrica de cristales tiende infinito, como indican las dos ramas de la curva. Por el contrario, el tiempo mínimo ( $t_n$ ) para la formación de cristales está marcado por el vértice de la curva. A este punto corresponde la temperatura  $T_n$ . Para cualquier par de valores temperatura-tiempo situados a la izquierda de la curva, no tendrá lugar la formación de cristales, o su relación volumétrica será menor que la que corresponda a dicho vértice. Así, se puede establecer la velocidad crítica de enfriamiento, cuyo valor aproximado viene dado por:

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (\text{Ec. 3})$$

Esta velocidad, en realidad es la velocidad mínima de enfriamiento para la obtención de vidrio exento de cristales. Arbitrariamente, se acepta que la condición que debe

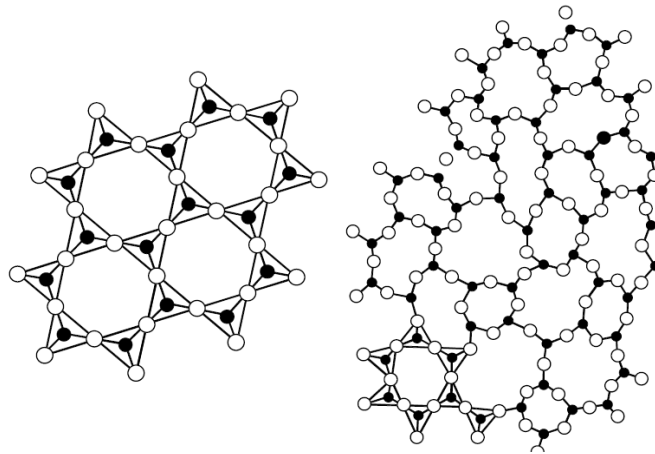
satisfacer un vidrio es que la proporción de cristales sea inferior a 1 ppm. Es obvio que si se acepta una mayor fracción volumétrica de cristales, la curva se desplazará más hacia la derecha y la velocidad crítica de enfriamiento podrá ser menor. Cualquier compuesto que conduce a la formación de un vidrio a partir de una velocidad de enfriamiento moderada es un buen formador de vidrio, mientras que los materiales que requieren un enfriamiento rápido se consideran malos formadores de vidrio.

La barrera cinética a la cristalización puede ser muy grande cuando la viscosidad del fundido aumenta a  $T_n$ . Una alta viscosidad a esta temperatura puede estar originada por una alta viscosidad a  $T_m$ , como ocurre con los vidrios de  $\text{SiO}_2$  o  $\text{B}_2\text{O}_3$ , o por una caída de la viscosidad muy pronunciada desde  $T_m$  hasta  $T_n$ , como ocurre con algunos fluoruros o haluros.

Por otro lado, las composiciones con una alta oposición a la nucleación también son buenas formadoras de vidrio. Los cristales de estos materiales tienen una gran energía superficial y una gran entropía de fusión. Así mismo, la eliminación de puntos de nucleación heterogénea puede inhibir el crecimiento cristalino. Por este motivo, se añaden fundentes a las composiciones con intención de fundir las impurezas y las partículas refractarias y reducir, así, la posibilidad de cristalización (Shelby, 1997).

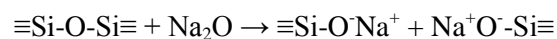
## 1.4. Vidrios de silicato

Dentro de la variada familia de los vidrios de silicato, resulta especialmente interesante el vidrio de composición  $\text{SiO}_2$ , ya que guarda una gran semejanza estructural con la fase cristalina de la sílice denominada cristobalita (Figura 5).

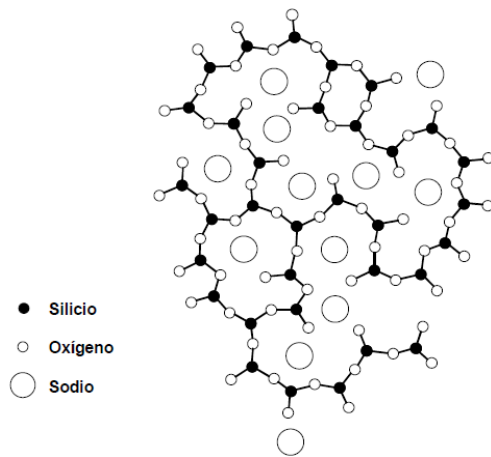


**Figura 5.** Sílice vítrea. Tetraedros  $\text{SiO}_4$  unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno y agrupados desordenadamente en el conjunto de la estructura. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.

La adición de óxidos modificadores al vidrio de sílice provoca rupturas parciales de la red, debilitando su cohesión, disminuyendo su estabilidad y, consecuentemente, disminuyendo su temperatura de reblandecimiento. El oxígeno aportado por estos óxidos supone un aporte un exceso sobre el de la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añade al vidrio de sílice se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional (Fernández-Navarro, 2003). De esta manera, los dos silicios vecinos ya no quedan unidos a un mismo oxígeno, sino a dos diferentes, según:

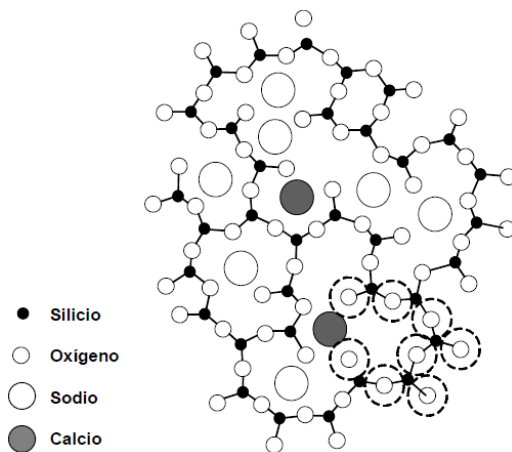


Así, aparecen dos oxígenos no-puente (enlace  $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ ) que se encuentran unidos a un solo átomo de silicio (en lugar de a dos como los demás), constituyendo lo que se conoce como puntos de discontinuidad reticular (Figura 6). Cuanto mayor sea la proporción de óxido modificador alcalino, mayor será el número de puntos de ruptura y, por lo tanto, más se debilitará la red. De esta forma, un vidrio de sílice puede incorporar cantidades crecientes de óxidos alcalinos hasta que la cohesión reticular resulte tan pequeña que se produzca la desvitrificación de alguna o de varias fases cristalinas.



**Figura 6.** Estructura de un vidrio  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está situado por encima o por debajo del plano de la figura.

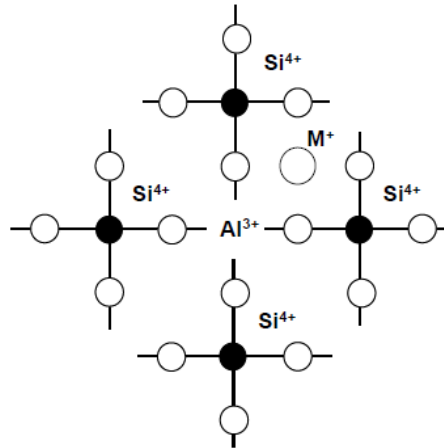
En el caso de que el óxido modificador sea de un metal alcalinotérreo también se producen rupturas en la red vítrea, pero el deterioro reticular resulta en parte compensado porque, debido a su doble carga positiva, tales cationes actúan como iones puente entre dos oxígenos.



**Figura 7.** Estructura de un vidrio  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro está situado por encima o por debajo del plano de la figura.

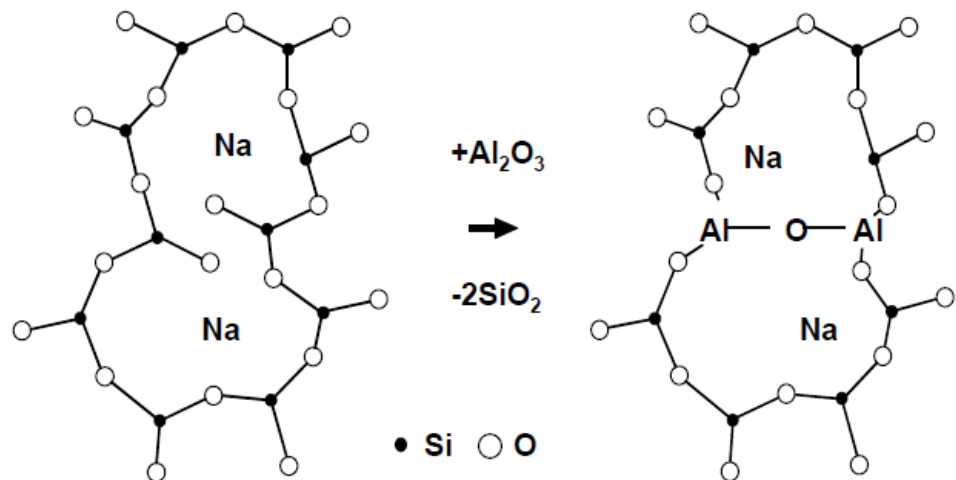
El aluminio desempeña un papel muy importante, incluso cuando se incorpora al vidrio de sílice en cantidades relativamente pequeñas (en forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El ion  $\text{Al}^{3+}$  puede actuar, de acuerdo con su radio iónico, como modificador de red, presentando una coordinación octaédrica (siempre que exista una elevada proporción de cationes

modificadores) y como formador de red, presentando una coordinación tetraédrica y reemplazando parcialmente al silicio (Figura 8) (Fernández-Navarro, 2003).



**Figura 8.** Esquema de la estructura de un vidrio del tipo  $\text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.

Sin embargo, dado que la proporción de oxígeno en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es menor que en el  $\text{SiO}_2$ , el aluminio tiene que completar su configuración tetraédrica con oxígenos no-puente, de forma que se saturan puntos de rotura de la red (Figura 9). Consecuentemente, la incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta la cohesión reticular y fortalece la estructura vítrea.



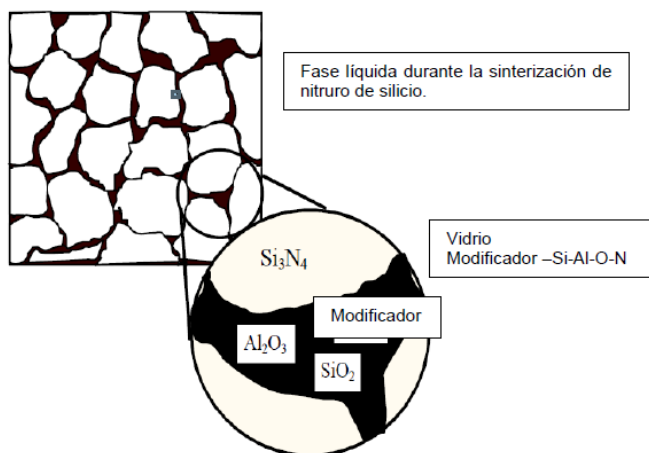
**Figura 9.** Sustitución de silicio por aluminio en un vidrio  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.

## 1.5. Vidrios de oxinitruro

### 1.5.1. Origen

Los vidrios de oxinitruro son vidrios de silicato o aluminosilicato especiales formados según dos sistemas, M-Si-O-N o M-Si-Al-O-N, donde M representa a uno o varios cationes modificadores de elementos tales como Ca, Mg, Y o tierras raras, es decir, Er Nd, etc. En estas composiciones, el aluminio expande el intervalo de composiciones en los que ocurre la formación de vidrio, disminuye la temperatura de fusión y, en cantidades muy bajas (1-2 % atómico), suprime la separación de fases que se observa en su ausencia (Hampshire et al., 1985; Leng-Ward y Lewis, 1990; Loehman, 1983). Por otro lado, la incorporación de óxidos metálicos disminuye la temperatura de fusión lo suficiente como para que el nitruro de silicio o cualquier otra fuente de nitrógeno se pueda disolver en el fundido sin descomponerse (Loehman, 1983, 1986).

Cuando uno se inicia en el estudio de estos vidrios, rápidamente se plantea por qué han sido objeto de estudio durante tantos años. Inicialmente, el interés de estos vidrios lo motivó su relevancia en el procesado de cerámicas basadas en el nitruro de silicio al descubrirse que al menos una de las fases intergranulares en estas cerámicas eran oxinitruros amorfos (Drew y Lewis, 1974).



**Figura 10.** Esquema representativo de la sinterización de nitruro de silicio y la fase de oxinitruro intergranular.

Si se conseguía entender el comportamiento de estos vidrios, se lograría mejorar el procesado de las cerámicas que los contenían. En efecto, a partir de este momento su

estudio ganó interés debido a que estas fases vítreas intergranulares controlaban el comportamiento de las cerámicas basadas en nitruro de silicio a alta temperatura, afectando negativamente a las propiedades mecánicas. Puesto que experimentalmente es muy difícil investigar directamente las propiedades de las fases de borde de grano, la investigación se centró en los propios vidrios. A partir de aquel momento, los vidrios de oxinitruro han sido objeto de diferentes estudios, ya que se comprobó que la incorporación de nitrógeno en vidrios de silicato causaba cambios importantes en su resistencia, tenacidad, módulo elástico y dureza (Jack, 1976; Hampshire et al., 1985; Hampshire et al., 1994; Sun et al., 1996; Ramesh et al., 1997). A los factores anteriores se unieron otros, como la facilidad para conformar el vidrio, la posibilidad de producir vitrocerámicas donde las fases cristalinas fuesen nitruros y oxinitruros y el hecho que los vidrios de oxinitruro aparecen como fases intergranulares en cerámicas de nitruro de silicio. Con todo ello, se hizo necesario explorar la formación de los vidrios de oxinitruro y sus propiedades.

El pionero en su estudio fue Mulfinger (1966), quien realizó el primer trabajo sobre la adición de nitrógeno en vidrios de silicato cuando logró incorporar una pequeña cantidad de nitrógeno (<1% en peso) tras hacer burbujear amoníaco gaseoso en un fundido de un vidrio de sodo-silicato. Por ello, propuso que el nitrógeno se encontraba sustituyendo los átomos de oxígeno en los tetraedros de la red vítrea. Así mismo, en un estudio posterior (Elmer y Nordberg, 1967) se logró incorporar hasta un 3% en peso fundiendo un vidrio de borosilicato en atmósfera de amoníaco. Los resultados mostraron que los vidrios nitrogenados poseían mayores viscosidades y resistividades eléctricas que los que no lo estaban. Sin embargo, este método no se hizo extensible debido a los bajos niveles de incorporación de nitrógeno conseguidos (hasta un 3% en peso). Davies y Meherali (1971) confirmaron que la solubilidad del nitrógeno en el vidrio es química y no física, descubriendo que la incorporación de cantidades importantes de nitrógeno en los fundidos de vidrio debía realizarse bajo atmósfera reductora. Dancy y Janseen (1976) investigaron la solubilidad de nitrógeno en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , comparando diferentes métodos químicos para disolver nitrógeno en los fundidos de vidrio. Así, descubrieron que si se añadía nitruro de silicio al fundido bajo una atmósfera de nitrógeno, su incorporación era rápida y alcanzaba valores interesantes (4 % en peso).

Por otro lado, Jack (1976) señaló la estrecha similitud entre las unidades estructurales de los vidrios de silicato (tetraedros de  $\text{SiO}_4$ ) y las del nitruro de silicio (tetraedros de

SiN<sub>4</sub>) y también la similitud entre las longitudes de los enlaces Si-O, Al-O y Si-N. Por ello propuso que el nitrógeno podía incorporarse en la red de vidrios de silicato y aluminosilicato. De hecho, este autor fue el primero en lograr la incorporación de hasta un 10 % atómico de nitrógeno en vidrios de los sistemas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aunque no estudió los efectos que esta incorporación provocaba en las propiedades de estos vidrios. Esto fue abordado posteriormente por Loehman (1979) quien estudió vidrios del sistema Y-Si-Al-O-N con hasta un 7% de nitrógeno, y quien sugirió que propiedades como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la dureza o la tenacidad a la fractura aumentaban con el contenido en nitrógeno.

Drew y sus colaboradores (1981, 1983) realizaron estudios sistemáticos en vidrios de oxinitruro de los sistemas M-Si-O-N y M-Si-Al-O-N (M = Mg, Ca, Y y Nd). Para ello, prepararon composiciones con la misma relación catiónica y variaron los contenidos en nitrógeno y oxígeno. De este modo, consiguieron determinar las propiedades entre los diferentes sistemas, así como el efecto de la sustitución progresiva de oxígeno por nitrógeno. El trabajo permitió comprobar que la incorporación de nitrógeno manteniendo una relación catiónica fija implicaba un aumento en la viscosidad, la temperatura de transición vítrea, la resistencia a la desvitrificación, el índice de refracción, la constante dieléctrica y la conductividad eléctrica para todos los sistemas investigados. Así mismo, se comprobó que los sistemas M-Si-O-N tenían una región de formación vítrea muy inferior a los correspondientes sistemas M-Si-Al-O-N, demostrando la habilidad del aluminio para ampliar los intervalos de composiciones que permiten formar vidrios de oxinitruro.

### 1.5.2. Síntesis

La preparación de vidrios de oxinitruro es mucho más complicada que la de los correspondientes vidrios sin nitrógeno (Loehman, 1980). Las principales dificultades que implica su síntesis son:

- I. Las altas temperaturas de fusión: desde 1550°C hasta 1850°C.
- II. La necesidad de una atmósfera reductora durante la fusión para evitar la oxidación de sus componentes.
- III. La limitada variedad de crisoles que se pueden utilizar en su síntesis.



#### IV. La limitada variedad de materias primas que pueden ser utilizadas como fuentes de nitrógeno.

Los vidrios de oxinitruro pueden sintetizarse mediante diferentes métodos. Tradicionalmente, son preparados por fusión en crisoles de las mezclas adecuadas de los correspondientes óxidos y nitruros bajo una atmósfera de argón o nitrógeno. Las temperaturas de fusión oscilan entre los 1550°C y los 1850°C. El límite superior lo establece la descomposición térmica del nitruro de silicio, mientras que el límite inferior se establece por la fusión completa de cada composición concreta y por la elevada viscosidad del fundido a esta temperatura. De hecho, la temperatura de fusión debe ser suficientemente alta como para que el fundido posea una fluidez suficiente para asegurar una buena homogeneización y, al mismo tiempo, suficientemente baja para evitar reacciones de descomposición.

La mayoría de los vidrios de oxinitruro se han preparado con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o  $\text{AlN}$  como fuentes de nitrógeno. Messier y Deguire (1984) concluyeron, en su trabajo sobre la descomposición térmica en el sistema Y-Si-Al-O-N, que el uso de  $\text{AlN}$  en lugar de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reduce el número de precipitados esféricos de silicio elemental que permanecen dispersos en el vidrio. Experimentalmente, se comprobó que se puede incorporar más nitrógeno por fusión de nitruros que por reacción del fundido con nitrógeno o amoníaco gaseosos. Así mismo, se han utilizado otros nitruros como  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (Jankowsky y Risbud, 1983),  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  o  $\text{Li}_3\text{N}$  (Loehman, 1980). Respecto al nitruro de silicio, éste puede utilizarse tanto en cualquiera de sus dos formas cristalográficas ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) como de manera amorfa, aunque la forma amorfa se disuelve más rápidamente en el fundido y produce unos vidrios más homogéneos (Loehman, 1980).

El fundido debe realizarse en una atmósfera inerte, usualmente nitrógeno, para evitar la oxidación. En estas condiciones, pueden utilizarse crisoles metálicos (Mo, Nb, Ta o W), crisoles de nitruro de boro o crisoles de grafito con un recubrimiento interior de nitruro de boro, pudiendo producirse, en este último caso, la disolución de pequeñas cantidades de boro en el fundido.

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, también se han preparado vidrios de oxinitruro por amonólisis de fundidos. En este método, el vidrio base se trata con nitrógeno y/o amoníaco gaseosos a alta temperatura y durante largos períodos de

tiempo. No obstante, la cantidad de nitrógeno incorporado por este método es limitada (Mulfinger, 1996; Elmer y Nordberg, 1967).

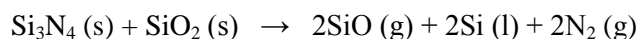
También se ha preparado vidrios de oxinitruro a bajas temperaturas mediante el uso de técnicas sol-gel (Brow y Pantano, 1984, 1987). Geles de óxido pueden convertirse en geles de oxinitruro mediante tratamiento con flujo de amoníaco anhidro a temperaturas dentro del intervalo comprendido entre 400 y 1100°C. La secuencia de reacciones incluye la reacción del amoníaco con los grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  y  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  para formar grupos amino a bajas temperaturas, seguida de reacciones de condensación para formar las especies nitruradas con pérdida simultánea de oxígeno en forma de agua a temperaturas más altas. El flujo de amoníaco asegura una reposición continua del reactivo gaseoso y también elimina el agua producida por las reacciones de condensación. El gel de oxinitruro se convierte en vidrio mediante calentamiento en vacío justo por encima de la temperatura de transición vítrea, generalmente alrededor de los 900°C. Una parte del nitrógeno se pierde en la conversión gel-vidrio. Brinker y Haaland (1983) sintetizaron con este método vidrios incoloros, densos y homogéneos con hasta 2 % eq en el sistema Na-Al-Ba-Si-O-N. Igualmente, Rajaram y Day (1987) consiguieron incorporar contenidos de hasta 25 % eq en nitrógeno en el sistema M-Na-P-O-N (M=elementos alcalinotérreos).

Sin embargo, un nuevo método de síntesis ha permitido la preparación de vidrios de oxinitruro con contenidos en nitrógenos muy superiores a los obtenidos por cualquiera de los métodos anteriores (Hakeem et al., 2005, 2007a, 2007b; Sharafat et al., 2008, 2009). En este método, el modificador se introduce como un metal o hidruro del metal, reaccionando con el nitrógeno gaseoso a temperaturas relativamente bajas y formando nitruros que carecen de la capa de óxido superficial. Estos nitruros reaccionan con  $\text{SiO}_2$  (que es la fuente de oxígeno) y con  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (usualmente inerte a estas temperaturas). De este modo se forma un fundido que contiene Si, O, N y el catión metálico y que acaba de disolver el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{Si}_3\text{N}_4$  restantes, enfriando posteriormente el fundido es enfriado por debajo de la temperatura de transición vítrea. De este modo se han preparado vidrios en los sistemas M-Si-O-N y M-Si-Al-O-N (M= Ln, Ca, Mg, Sr o B).

### 1.5.3. Transparencia

Tradicionalmente, se ha considerado los vidrios de oxinitruro como candidatos para aplicaciones ópticas debido a los elevados valores de índice de refracción, dureza, temperatura de reblandecimiento y resistencia a la humedad. Sin embargo, el principal obstáculo a su utilización es su baja transparencia en la región del espectro visible. Como norma general, los vidrios de oxinitruro son menos transparentes que sus correspondientes vidrios de óxido. Generalmente, presentan una coloración entre gris y negra, y solamente son translúcidos en el caso de muestras de poco espesor, siendo su transparencia función del porcentaje de impurezas formadas durante su síntesis.

A pesar que la opacidad de los vidrios de oxinitruro se ha abordado en diferentes investigaciones (Jack, 1977; Messier y Deguire, 1984; Ohashi y Hampshire, 1991; Murakami y Yamamoto, 1994), no se ha conseguido ningún progreso en la obtención de vidrios transparentes con un alto contenido en nitrógeno. El principal motivo que justifica su baja transparencia es la precipitación de silicio que se genera de la descomposición del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a temperaturas superiores a los  $1650^\circ\text{C}$ , de acuerdo con Greskovich y Prochazka (1981):



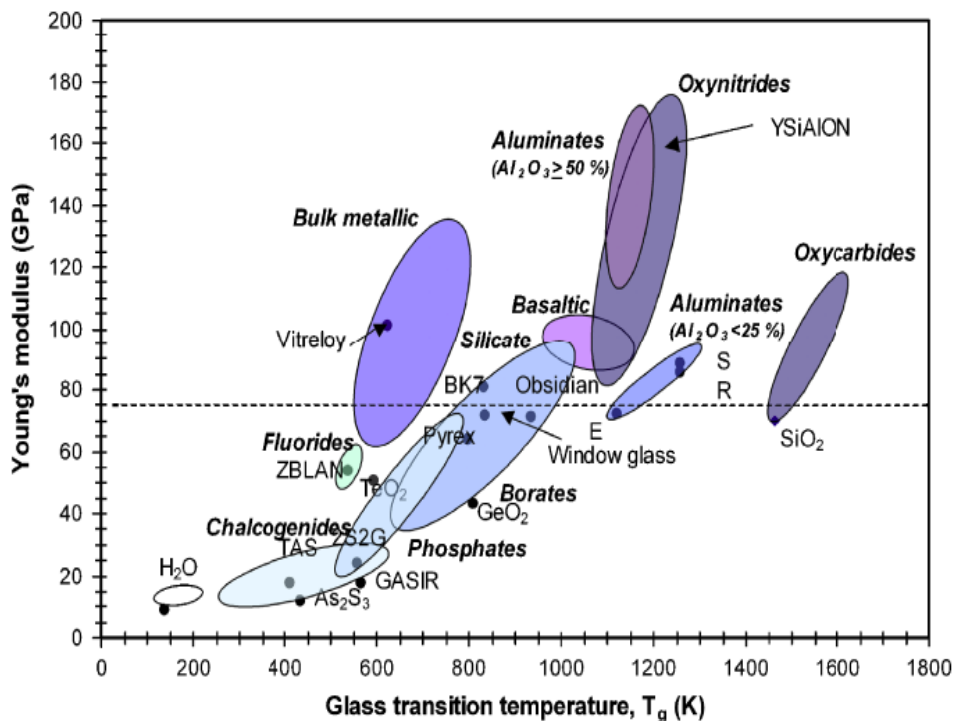
Se han sugerido dos métodos para evitar la descomposición del nitruro de silicio: la síntesis bajo una presión de nitrógeno de 1,6 MPa (Messier y Deguire, 1984) o la sustitución del nitruro de silicio por nitruro de aluminio como fuente de nitrógeno (Messier y Deguire, 1984; Ohashi et al., 1995).

Con respecto al primer método, los cálculos termodinámicos y las pruebas de sinterización de materiales basados en nitruro de silicio indican que la alta presión de nitrógeno debería evitar la descomposición del nitruro de silicio. No obstante, Messier y Deguire (1984) mostraron que esto no conseguía evitar la formación de silicio en vidrios del sistema Y-Si-Al-O-N.

Por otro lado, también se ha comprobado experimentalmente que aquellas composiciones que se pueden fundir a bajas temperaturas ( $1450\text{-}1500^\circ\text{C}$ ) presentan una mejor transparencia y que los vidrios de oxinitruro preparados mediante el método sol-gel son, en comparación, más transparentes que sus correspondientes vidrios preparados por la vía tradicional.

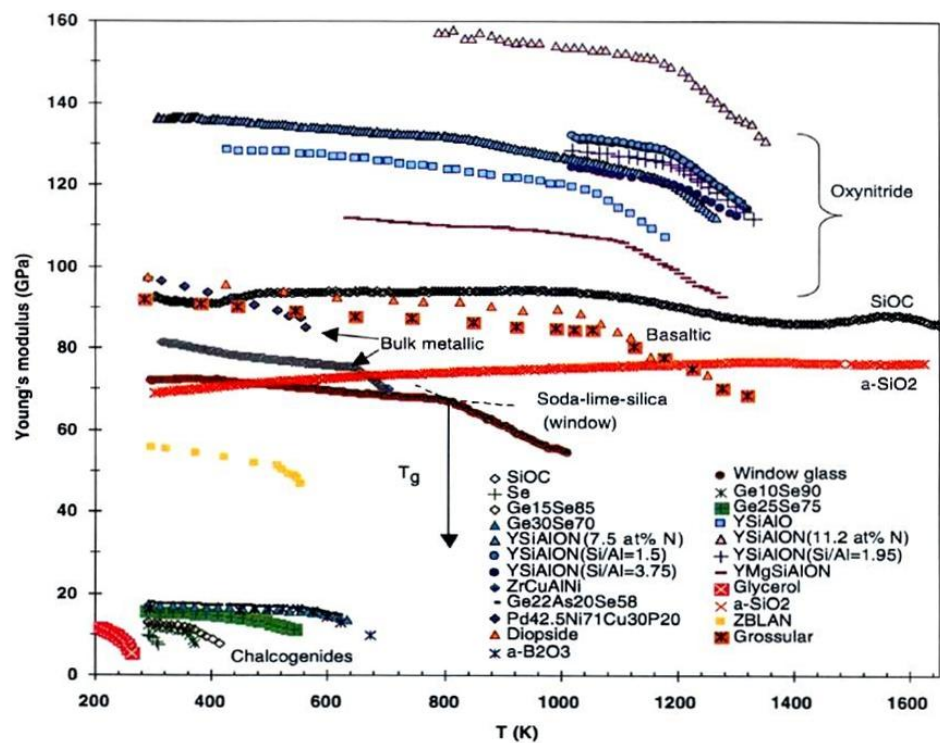
### 1.5.4. Propiedades

Tal y como se ha comentado anteriormente, el hecho que estos vidrios presentaran unas propiedades mecánicas y térmicas más altas en comparación con vidrios de otras composiciones hacía muy atractivo su estudio. En la Figura 11 se muestra un gráfico en el que se presenta en el eje de ordenadas el módulo de Young y en el eje de abscisas la temperatura de transición vítrea para vidrios de diversos sistemas. En esta representación puede comprobarse como los vidrios de oxinitruro presentan tanto un módulo elástico como una temperatura de transición vítrea claramente superiores a las de otros sistemas vítreos. Únicamente se puede resaltar la temperatura de transición vítrea de los vidrios de oxycarburo, que se sitúa en un intervalo de temperaturas 300°C superior.



**Figura 11.** Módulo de Young a 293 K (excepto para hielo amorfo, 77K) y temperatura de transición vítrea para varios sistemas vítreos (Rouxel, 2007).

Esta relación entre el módulo elástico y la temperatura de transición vítrea se muestra también en la Figura 12. En este gráfico puede observarse como el cambio en el valor de la pendiente módulo-temperatura tiene lugar a temperaturas más elevadas que en el resto de vidrios.



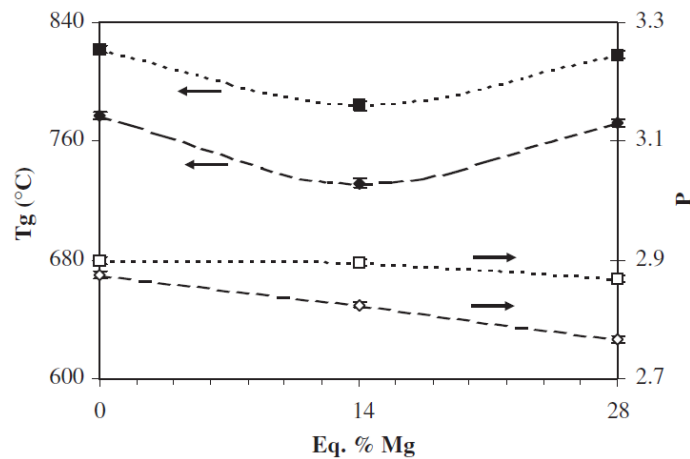
**Figura 12.** Variación del módulo de Young con la temperatura para varios sistemas vítreos (Rouxel, 2007).

Se ha publicado un considerable número de investigaciones relativas a la formación de vidrio y sus propiedades en una amplia variedad de sistemas M-Si-O-N y M-Si-Al-O-N donde M es un metal, tal como Ca, Mg, Y, Al o Nd, en los que se ha estudiado, igualmente, el efecto del incremento del contenido en nitrógeno sobre las propiedades finales de estos materiales. En los estudios iniciales (Shillito et al., 1968; Loehman, 1980; Drew et al., 1983; Drew, 1986) se presentaron las correlaciones entre la cantidad de nitrógeno de silicio disuelto en los vidrios de oxinitruro y los cambios en sus propiedades. En todos los casos se observó como la temperatura de transición vítrea, la microdureza y la tenacidad a la fractura aumentaban con el contenido en nitrógeno, mientras que el coeficiente de expansión térmica disminuía. Los análisis espectroscópicos mediante infrarrojos indicaron que el nitrógeno incorporado se encontraba químicamente enlazado al silicio en la red vítrea y que, por sustitución del oxígeno, obtenía una red más rígida y mejor enlazada (Loehman, 1980). Sin embargo, los ratios catiónicos de estos vidrios eran siempre variables y no era posible afirmar

inequívocamente que los aumentos en las diferentes propiedades eran debidos al aumento de la concentración de nitrógeno en el vidrio.

Para poder esclarecer esta situación, Drew (1986) realizó estudios exhaustivos en vidrios de sistemas M-Si-O-N y M-Si-Al-O-N con ratios O:N variables y composiciones catiónicas fijas. De esta manera, se podía realizar la comparación directa entre sistemas con diferentes cationes modificadores para un contenido en nitrógeno constante, así como entre composiciones con diferentes contenidos en nitrógeno dentro de un mismo sistema vítreo. En estos estudios se mostró que en vidrios de los sistemas Mg-, Ca-, Y- y Nd-Si-Al-O-N con una relación catiónica constante, la incorporación de nitrógeno produjo un aumento de la temperatura de transición vítrea, la viscosidad, la resistencia a la desvitrificación, el índice de refracción y la constante dieléctrica. En estudios posteriores (Drew et al., 1981, 1983; Hampshire et al., 1994) se confirmó que, cuando los oxígenos puente y los oxígenos no-puente son sustituidos por nitrógeno, la temperatura de transición vítrea, la viscosidad, la dureza, el módulo de Young, la tenacidad a la fractura y la durabilidad química aumentan linealmente con el contenido en nitrógeno, mientras que el coeficiente de expansión térmica disminuye.

Respecto a los sistemas con modificadores mixtos (es decir, con dos cationes modificadores, M), se han llevado a cabo varios estudios. Así, Rouxel y su colaboradores (2005) observaron en vidrios de oxinitruro el mismo efecto de catión mixto que aparece entre el calcio y el magnesio presente en vidrios álcali de silicato y aluminosilicato. Este efecto aparece con una tendencia no monotónica en la temperatura de transición vítrea conforme el calcio es reemplazado por magnesio.



**Figura 13.** Cambios en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y densidad ( $\rho$ ) en función del contenido en magnesio (% eq) y nitrógeno (% at) para vidrios del sistema Ca-Mg. (◆,  $T_g$  (óxido); ■,  $T_g$  (6 at.% N); ◇,  $\rho$  (óxido); □,  $\rho$  (6 at.% N)). (Rouzel et al., 2005)

Así mismo, se observó un aumento en las propiedades mecánicas conforme se incorporaba magnesio en la composición. Experimentos de RMN realizados en este mismo estudio revelaron que tanto el magnesio como el aluminio se comportan como especies intermedias, lo que significa que pueden actuar tanto como formadores como modificadores de red, dependiendo de la composición del vidrio. También sugirieron que el nitrógeno puede reforzar el efecto del magnesio como ya fue sugerido previamente (Drew, 1986; Videau, 1997), ayudándole en su papel como formador de vidrio, lo que sugiere la posibilidad de que el magnesio puede estar ocupando posiciones tetraédricas. Concluyeron, pues, que el entorno del catión determina sus efectos en las propiedades del vidrio.

Pomeroy et al. (2005) estudiaron diferentes composiciones de vidrios de Si-Al-O-N modificados con cationes modificadores trivalentes mixtos (como La-Y, La-Er, y Nd-Y) pertenecientes al grupo de las tierras raras. Los resultados obtenidos mostraron que propiedades como la compacidad, el módulo de Young, la microdureza, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) aumentaban todas linealmente con la intensidad de campo catiónico efectiva ( $ECFS$ ) de los cationes modificadores. En cambio, el volumen molar ( $V_m$ ) y el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) disminuían. Estas observaciones eran consistentes con los resultados de investigaciones realizadas previamente (Ramesh et al., 1997; Menke et al. (2000); Hampshire y Pomeroy, (2004)) en vidrios con relación

catiónica constante y con un único catión modificador en lugar de varios. Por ello, se sugirió que todos los vidrios presentan la misma red de silicoaluminato con oxígenos y nitrógenos. La única diferencia, conforme se realiza las sustituciones de cationes modificadores, es la fuerza atractiva que ejercen los cationes modificadores sobre los oxígenos no-puente adyacentes. Así, la magnitud de las fuerzas atractivas debería aumentar conforme aumenta la intensidad de campo del catión (*CFS*). Esta mayor fuerza atractiva justifica el descenso en volumen molar y el aumento en la compacidad de la red y del módulo de Young (*E*) observados. Conforme aumentan las fuerzas atractivas sobre los oxígenos no-puente, la resistencia al desplazamiento de cadenas -Si-O-Si-N- debería aumentar, así como la resistencia al desplazamiento relativo entre las unidades estructurales. Estos dos efectos están relacionados directamente con el aumento de la temperatura de transición vítrea y de reblandecimiento dilatométrico, respectivamente. Como conclusión se sugirió que, siendo el resto de factores iguales, la intensidad de campo catiónico efectiva controla las propiedades en vidrios de Si-Al-O-N conteniendo uno o dos cationes de tierras raras como modificadores.

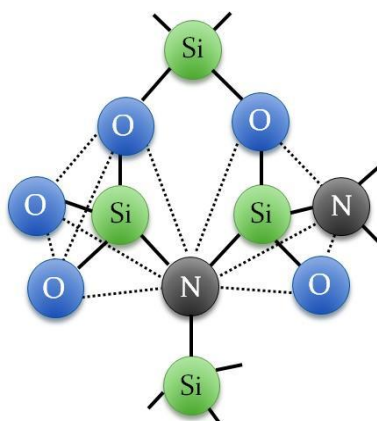
Sin embargo, en otros estudios (Pomeroy et al., 2003; Pomeroy y Hampshire, 2003) se mostró que esta conclusión era sólo válida para cationes modificadores mixtos con la misma valencia. De hecho, en sistemas con varios modificadores donde las valencias no son iguales, como los vidrios del sistema Mg-Y-Si-Al-O-N, se necesitan otras correlaciones para explicar la variación en las propiedades observadas cuando se sustituye un catión divalente por otro trivalente. Así, sólo se lograron representaciones lineales cuando los cambios en la temperatura de transición vítrea o de reblandecimiento dilatométrico se representaban frente al número de tetraedros por catión modificador efectivo. Este último parámetro se define como la diferencia entre el número de cationes modificadores de la composición y aquellos necesarios para compensar el defecto de carga introducido por los tetraedros  $\text{AlO}^{4-}$ . En efecto, el aluminio tetracoordinado necesita de una carga positiva para mantener un balance de cargas neutro. Esta carga positiva es aportada por el catión modificador, y esto supone una menor cantidad de cationes modificadores actuando como tales. De hecho, el aumento lineal de  $T_g$  y  $T_{ds}$  con el aumento en el nivel de coordinación de los tetraedros  $(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4$  a medida que hay mayor número de cationes modificadores efectivos no es nada sorprendente, puesto que refleja un nivel más alto de densidad de enlaces entre las unidades estructurales de la red. En otras palabras, una mayor



fracción de unidades estructurales coordinadas con un mismo catión modificador debe reflejarse en una mayor intensidad de enlace con el modificador.

### 1.5.5. Consideraciones estructurales

Los cambios observados en las propiedades con la progresiva incorporación de nitrógeno en la red vítrea se justifican con la teoría de Mulfiger (1966). Este autor sugiere un cambio en la red de silicato en la que los átomos de oxígeno de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  son reemplazados parcialmente por átomos de nitrógeno. Esto conlleva un aumento del índice de coordinación de los átomos no metálicos, tal como se muestra en la Figura 14.



**Figura 14.** Sustitución de oxígeno por nitrógeno y aumento en la densidad de enlaces en la red.

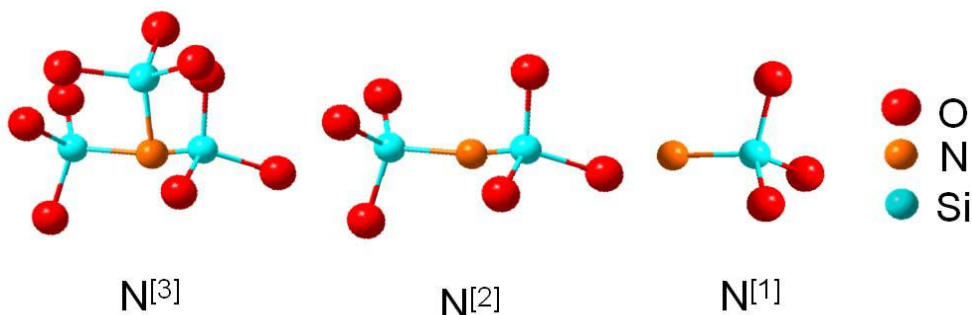
Este aumento en el índice de coordinación de los átomos metálicos genera una red vítrea más rígida como resultado de una mayor densidad de enlaces. En efecto, el aumento en las propiedades de los vidrios con el aumento del contenido en nitrógeno es el reflejo de una red vítrea más compacta puesto que el nitrógeno es capaz de enlazar tres grupos tetraédricos, mientras que el oxígeno solo puede enlazar dos. Sin embargo, inicialmente no había una prueba directa de este hecho ya que los datos de espectroscopía infrarroja publicados (Loehman, 1979) solo sugerían la presencia de enlaces Si-N en la estructura. Más adelante se realizaron estudios más profundos en la coordinación de nitrógeno en vidrios de oxinitruro utilizando espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) y espectroscopia de fotoelectrones (XPS) (Brown y Pantano, 1984). Estos autores mostraron que el nitrógeno estaba

presente en la red estructural, puesto que su introducción provocaba un cambio en la posición del pico Si-O-Si “*stretching*” hacia la posición del de Si-N. Los estudios de XPS también revelaron que el nitrógeno se encuentra presente en más de un entorno, proponiendo que sus átomos no-puente podían estar presentes en las siguientes formas:



**Figura 15.** Representación esquemática de los nitrógeno no-puente en la red de silicato.

Por tanto, los átomos de nitrógeno pueden estar presentes como  $\text{N}^{[3]}$ ,  $\text{N}^{[2]}$  y  $\text{N}^{[1]}$ . No se consideran las especies  $\text{N}^{[4]}$  ni  $\text{N}^{[0]}$ , puesto que la  $\text{N}^{[0]}$  nunca se ha observado en fases cristalinas y la  $\text{N}^{[4]}$  en raras ocasiones (Schick y Huppertz, 1997).

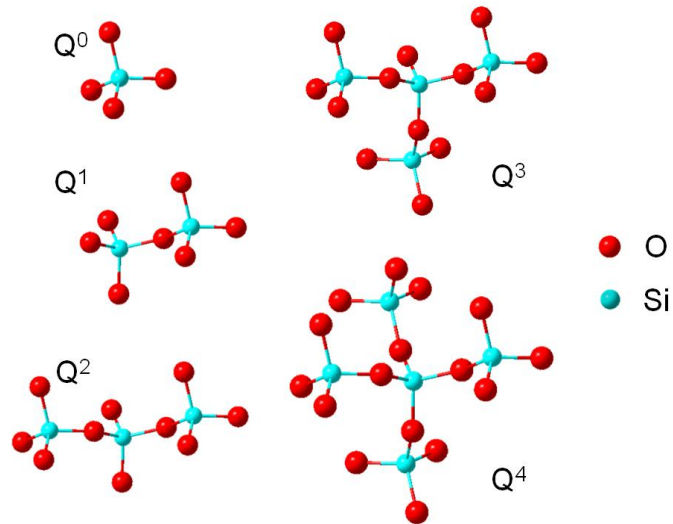


**Figura 16.** Posibles enlaces de los átomos de nitrógeno en vidrios de silicato de oxinitruo. (Sharafat, 2009a).

Por su parte, los átomos de oxígeno pueden estar presentes como  $\text{O}^{[2]}$ ,  $\text{O}^{[1]}$  y  $\text{O}^{[0]}$ , aunque el  $\text{O}^{[0]}$  es muy improbable.

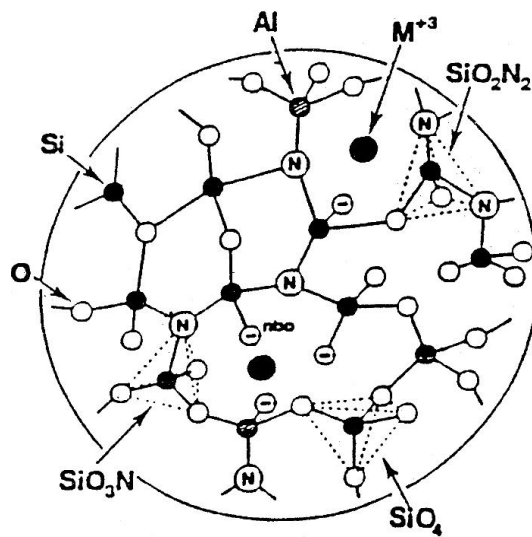
Los cationes modificadores compensan la carga tanto de los oxígenos como de los nitrógenos no-puente. Mientras que el nitrógeno  $\text{N}^{[3]}$  es un potente formador de red vítrea, es aceptado que incluso el  $\text{N}^{[2]}$  también es un buen formador de red (Hampshire y Pomeroy, 2008a). Kruppa y sus colaboradores (1991) investigaron la estructura de vidrios en el sistema Y-Si-Al-O-N mediante MAS-NMR. Los autores concluyeron que el 80% de los átomos de nitrógeno estaban tricoordinados ( $\text{N}^{[3]}$ ), mientras que el restante 20% estaba asociado a otros dos átomos ( $\text{N}^{[2]}$ ). Así mismo, utilizando esta misma técnica, Jin et al. (1994) observaron que la formación de enlaces Si-N era muy superior a la de enlaces Al-N. Esta última conclusión fue confirmada por Schneider et al. (1997) mediante estudios de XPS.

La estructura del vidrio contiene cantidades de las diferentes unidades estructurales  $Q_n$ , es decir, tetraedros  $SiX_4$  con  $n$  aniones puente ( $X = O$  ó  $N$ ), dependiendo del grado de reticulación de la red vítrea. Los posibles valores para  $n$  varían desde 0 a 4, dando lugar a las 5 unidades estructurales  $Q$  que se representan en la Figura 17.



**Figura 17.** Posibles unidades estructurales  $Q$  en vidrios de silicato de oxinitruro (Sharafat, 2009a).

En la Figura 18 se muestra una representación esquemática de la red estructural de un vidrio de oxinitruro para un sistema genérico  $M-Si-Al-O-N$  (Bunker et al., 1987). En este caso, los cationes formadores de red son  $Si^{4+}$  y  $Al^{3+}$ , ocupando el centro de posiciones tetraédricas y estando entrelazados por oxígenos y nitrógenos puente. El catión modificador es trivalente ( $M^{3+}$ ) y compensa el exceso de carga negativa de los tetraedros  $[AlO_4]^-$ . No obstante, también actúa como modificador de red, creando oxígenos y nitrógenos no-puente debido a que la relación  $M:Al$  es superior a 1:3.

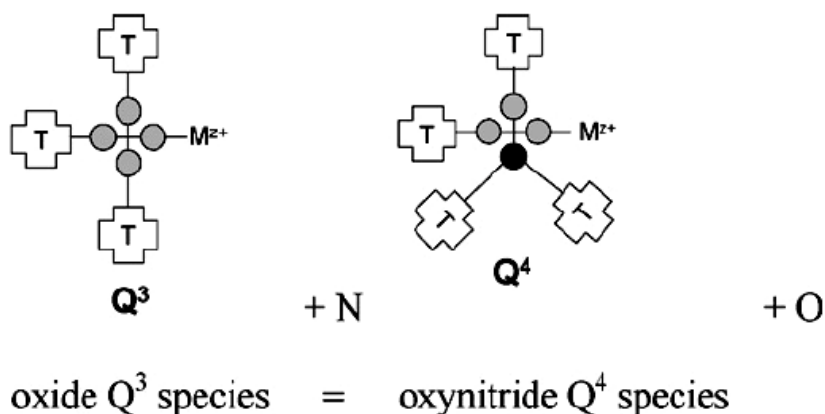


**Figura 18.** Representación esquemática de la estructura de un vidrio de oxinitruro. (Bunker et al., 1987)

La figura ilustra todas las características estructurales que involucran al nitrógeno:

- Los grupos estructurales (identificados por  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR)  $\text{Si}(\text{O}_4)$ ,  $\text{Si}(\text{O}_3\text{N})$  y  $\text{Si}(\text{O}_2\text{N}_2)$
- La triple coordinación del nitrógeno (sugerido por el trabajo con XPS y consistente con los cambios progresivos en las propiedades físicas y químicas de los vidrios de oxinitruro)
- El predominio de los enlaces Si-N sobre los enlaces Al-N (indicado por  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR).

Dolekcekic y sus colaboradores (2004, 2007) investigaron la estructura de vidrios Er-Si-Al-O-N con contenidos en nitrógeno entre 0 y 22 % eq mediante espectroscopía Raman y confirmaron la preferencia del nitrógeno a enlazarse con el silicio en lugar de con el aluminio. El estudio demostró que con la incorporación de nitrógeno tiene lugar una serie de cambios estructurales en el vidrio. Así, mientras que el número unidades  $Q^2$  ( $\text{SiO}_4$  con un oxígeno no-puente) no se ve alterado con el aumento del contenido en nitrógeno, el número de unidades  $Q^3$  ( $\text{SiO}_4$  con un oxígeno no-puente) disminuye con el consiguiente aumento de unidades  $Q^4$  ( $\text{SiO}_3\text{N}$  con un oxígeno no-puente). Los autores propusieron que la conversión tenía lugar de acuerdo con el modelo representado en la Figura 19.



**Figura 19.** Conversión de unidades  $Q^3$  a unidades  $Q^4$  con la incorporación de nitrógeno. (Dolekcekic et al., 2007).

Estos resultados son consistentes con lo de Sakka (1995), quién afirma que el 80% de los átomos de nitrógeno se encuentran en unidades estructurales  $SiO_3N$ . Hay que remarcar que estas unidades estructurales tienen una carga negativa similar a los tetraedros de  $[AlO_4]^-$  y que, por tanto, requieren de un catión modificador para equilibrarla. De este modo, la presencia del grupo estructural  $SiO_3N$  permite acomodar los cationes modificadores en la red vítrea, contribuyendo a una mayor cohesión de la red. Este efecto contrasta con los correspondientes vidrios de óxido, en los que los cationes modificadores producen únicamente la ruptura de la red mediante la formación de oxígenos no-puente.

En contraste con todo lo anterior, la estructura atómica de los nuevos vidrios de oxinitruro con alto contenido en nitrógeno de hasta 68 % eq sintetizados por Hakeem et al. (2005) presenta una mayor diversidad. Estos autores concluyeron que, a medida que el contenido en nitrógeno se acerca a los niveles tan altos de concentración, aumenta la cantidad de enlaces Si-N y, por tanto, la formación de especies  $SiO_2N_2$ ,  $SiON_3$  e, incluso,  $SiN_4$ , es más favorable. Así, para contenidos de nitrógeno inferiores a 20% at, el principal grupo estructural es el  $SiO_3N$ . En cambio, para contenidos en nitrógeno superiores al 35% at, el grupo estructural dominante es el  $SiO_2N_2$ . Así mismo, para estos altos niveles de nitrógeno también se detectó la formación de enlaces Al-N y una mayor posibilidad de aparición de  $N^{[2]}$  y  $N^{[1]}$ . Por tanto, de este estudio se pudo concluir que la estructura atómica de los vidrios de oxinitruro depende sensiblemente del contenido en nitrógeno, además de la composición catiónica.

### **1.5.6. Aplicaciones**

Las propiedades únicas de los vidrios de oxinitruro ha originado la necesidad de buscar áreas para su aplicación. No obstante, las aplicaciones comerciales se ven limitadas por su alto coste, sus procesos de síntesis relativamente complejos y su falta de transparencia. Sin embargo, la disminución de la reactividad química con la incorporación de nitrógeno en vidrio es aprovechada en la fabricación de vidrio ordinario de ventanas mediante el enfriamiento de las láminas de vidrio bajo un flujo de nitrógeno gaseoso (Kozii et al., 2004).

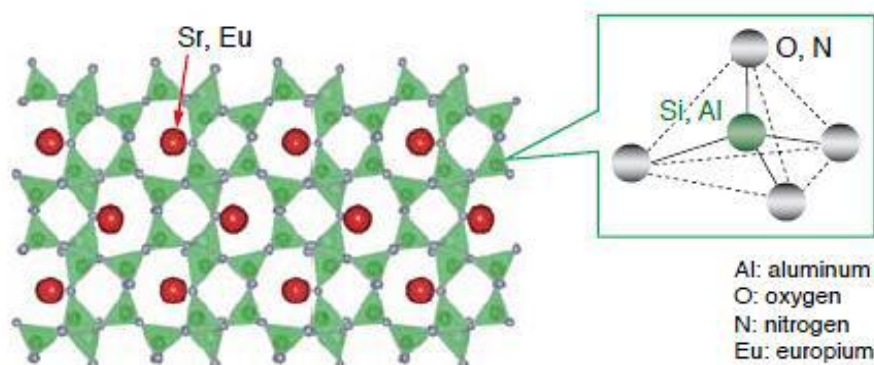
Otras áreas potenciales de aplicación incluyen vidrios de alto módulo elástico para discos duros, selladuras cerámicas, recubrimientos sobre metales, encapsulamiento de residuos radiactivos para su almacenaje, unión de cerámicas estructurales, recubrimientos cerámicos para su uso a altas temperaturas y fibra de vidrio. Asimismo también son varias las aplicaciones sugeridas por diversos autores, como son las aplicaciones para vidrios a prueba de balas o ventanas de gran resistencia (Sakka, 1995).

Recientemente, una nueva familia de materiales con propiedades luminiscentes basados en oxinitruros y nitruros, están alcanzando especial relevancia debido a sus amplias aplicaciones. Los LEDs son una alternativa para la iluminación, basándose en la emisión espontánea de luz de semiconductores, debida a la recolocación radiactiva de electrones y huecos en la red producida por un aporte de corriente y con pequeñas pérdidas de energía. Comparadas con las fuentes de iluminación tradicional estos poseen mayor tiempo de vida útil, mayor eficiencia y estabilidad, lo que conlleva menor consumo energético. Son numerosas las aplicaciones de los dispositivos LEDs, tales como indicadores, luces de vehículos, lámparas de decoración, retroiluminación de móviles y pantallas de cristal líquido; lo que significaría la sustitución definitiva de las lámparas convencionales.

Sin embargo, los inconvenientes que presentan estos materiales han limitado, hasta la fecha, los estudios llevados a cabo; inconvenientes como son: las condiciones de preparación (ya que se requieren altas temperaturas de fusión y una elevada pureza de las materias primas), la poca compresión de la estructura cristalina o el crecimiento de grano. Por contra, estos materiales luminiscentes basados en los oxinitruros han adquirido relevancia por propiedades tales como su excitabilidad por luz azul, alta eficiencia de conversión, emisión en todos los colores, bajo enfriamiento térmico, alta

estabilidad química y alto potencial para su utilización en LEDs blancos (Yuhuan y Rushi, 2007; Xie y Hirotsaki, 2007; Ye et al., 2010).

Se sabe que los iones metálicos de tierras raras (Eu, Ce, Tb, La, Er) presentan transiciones  $4f \leftrightarrow 5d$  que resultan en una amplia banda de emisión en el intervalo entre el UV y el visible, dependiendo en gran medida la posición de las bandas de excitación y emisión de la red huésped, es decir, de su estructura cristalina y su composición. Este fenómeno permite adaptar los espectros de emisión y excitación variando la composición química de la red huésped (Figura 20). Los iones activadores de tierras raras, como  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Tb}^{3+}$ , pueden incorporarse en sitios de cationes alcalinotérreos o de tierras raras en redes basadas en nitruros o en oxinitruros (Van Kreveld, 2002; Seibald, 2012; Yamane et al., 2012). Así pues, las modificaciones de la red cristalina permiten la mejora de las propiedades luminiscentes exigidas a estos materiales para su aplicación en LEDs de luz blanca.



**Figura 20.** Estructura de SiAlON fosforescente para LEDs blancos de alta eficiencia.

## 1.6. Vidrios de oxifluoruro

### 1.6.1. Consideraciones generales

Los vidrios de oxifluoruro son vidrios que contienen oxígeno y flúor. Tradicionalmente, la adición de flúor se ha realizado con el objetivo de disminuir la temperatura de fusión y la viscosidad de los vidrios con las consiguientes ventajas en su procesado. La incorporación del flúor a los vidrios de silicato se realiza desde hace mucho tiempo con dos fines principales; como agentes opalizantes y como fluidificantes (Fernández-Navarro, 2003). Los vidrios de fluoruro de metales pesados

resultan interesantes por sus propiedades ópticas (Akella et al., 1997), mientras que las vitrocerámicas de oxifluoruro dopadas con tierras raras destacan por su aplicación en dispositivos optoelectrónicos (Goutaland et al., 2003).

Otro uso muy interesante de los vidrios de oxifluoruro es su utilización en odontología como polialquenoatos de vidrio. El flúor facilita la degradación del vidrio ya que debilita la red vítrea y favorece la formación de complejos de flúor. La liberación de flúor es fundamental para el ataque, la cura y la prevención de las caries dentales debido a la inhibición de los mecanismos conducentes a su formación, por un lado, y a la protección del esmalte y la dentina frente a las bacterias, por el otro (Hill et al., 1995; Nillington et al., 2004).

Así mismo, se ha visto que la formación de fluoroapatito es estimulada por la presencia de flúor en estos tipos de vidrios (Stanton y Hill, 2005), lo cual justifica el interés existente en la utilización de los vidrios y vitrocerámicos de oxifluoruro como biomateriales. En esta línea, se han desarrollado vitrocerámicas de apatita y mullita (en los que el flúor aparece en la fase de apatito) para su uso como materiales de restauración dental (Hill et al., 1999).

### **1.6.2. Propiedades**

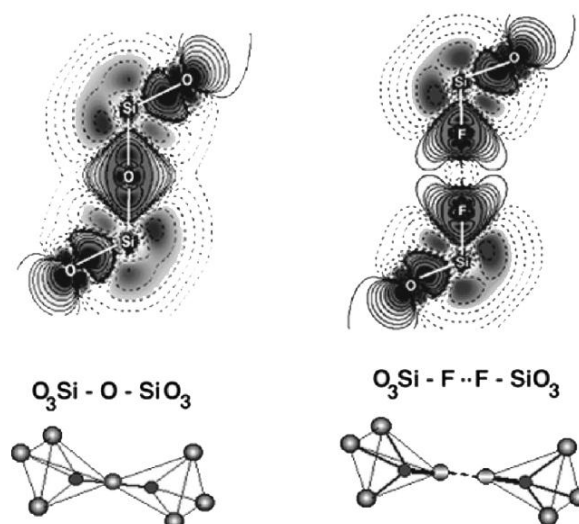
El flúor favorece la cristalización debido a que disminuye la viscosidad permitiendo el movimiento de los átomos y su reagrupación en cristales. Este elemento también actúa como un agente nucleante, por lo que los vidrios de oxifluoruro son menos estables comparados con otros vidrios (Bueno et al., 2005). Así mismo, un aumento en el contenido de flúor se traduce un incremento del coeficiente de expansión térmica y de la conductividad eléctrica y en una disminución del índice de refracción.

Hay estudios (De Barra y Hill, 2000; Hill et al., 1999) que demuestran que el flúor facilita la fusión del vidrio a temperaturas más bajas y actúa como un poderoso perturbador de red creando una marcada disminución en la temperatura de transición vítrea y en la viscosidad, conforme aumenta el contenido en flúor de estos vidrios. Según Ray (1978), la temperatura de transición vítrea depende de la densidad de enlaces de red o la conectividad de la red vítrea. Por tanto, esta disminución se explica sobre la base de que un oxígeno puente es reemplazado por un oxígeno no-



puede y por un átomo de flúor terminal. En consecuencia, se reduce la conectividad de la red y se facilita el movimiento de la estructura vítrea a temperaturas más bajas.

La Figura 21 muestra esquemáticamente el efecto de la sustitución de un oxígeno puente por dos átomos de flúor en un tetraedro de silicio con respecto a la distribución de carga. Las líneas continuas representan un aumento en la densidad de carga y las líneas discontinuas una disminución de la misma. La diferencia de electronegatividad entre el Si y el F es mayor que entre el Si y el O. En consecuencia, los enlaces Si-F son más iónicos y fuertes que los enlaces Si-O. Por tanto, con la sustitución de oxígeno por flúor, aumenta la fuerza de atracción interna entre los aniones y el Si. Sin embargo, hay una fuerte fuerza de repulsión de Coulomb entre los grupos  $\text{SiO}_3\text{F}$  que tiende a separarlos, mientras que los grupos  $\text{SiO}_4$  unidos por oxígenos están fuertemente enlazados. Este fenómeno conduce a una menor reticulación del sistema.



**Figura 21.** Diferencia de densidad de carga entre un tetraedro  $\text{SiO}_4$  (izquierda) y un tetraedro  $\text{SiO}_3\text{F}$  (derecha). (Painter et al., 2002).

Pero aparte de las propiedades térmicas, no hay mucha información disponible respecto a la variación de las propiedades físicas y mecánicas en función del contenido en flúor.

Greene y sus colaboradores (2003) fueron los primeros en estudiar sistemáticamente el efecto del flúor en las propiedades físicas, mecánicas y térmicas del sistema  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$ . Los resultados mostraron que, para una composición catiónica constante, la densidad y el volumen molar no se veían

modificados, mientras que la dureza disminuía ligeramente. Los autores justificaron este efecto por la presencia de una separación de fases en el vidrio, formándose una matriz de aluminosilicato y otra fase rica en modificadores. El flúor entraría en la fase rica en modificadores, quedando la matriz inalterada. Aunque la presencia de esta separación de fases no pudo justificarse, sí que se observó una importante variación de las propiedades térmicas. La temperatura de transición vítrea disminuyó considerablemente (entre  $-7$  y  $-13^{\circ}\text{C}$  por cada equivalente de flúor). Mientras que el coeficiente de expansión térmica aumentó. Los autores atribuyeron estos cambios a la disminución en la densidad de enlaces como resultado de la sustitución de los enlaces  $\equiv\text{Al-O-Si}\equiv$  por las terminaciones  $\equiv\text{Al-F}$ . Por tanto, de este estudio se puede concluir que mientras que los cambios en las propiedades térmicas se justifican de manera consistente con el aumento del contenido en flúor, las propiedades físicas y mecánicas no siguen una correlación con el mismo y, por tanto, no son únicamente una función de la conectividad de la red vítrea.

### 1.6.3. Consideraciones estructurales

El tipo de enlace que forma el flúor determina las propiedades de los vidrios de oxifluoruro. Se ha sugerido que este elemento puede presentarse como clústers de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) en vidrios que contienen calcio como modificador (Rabinovich, 1983), o formando enlaces Al-F o Ca-F en vidrios de calcio-aluminosilicato (Kohn et al., 1991; Hill et al., 1999). Stebbins y Zeng (2000) sostienen que el enlace Al-F es el predominante en vidrios de aluminosilicato y de calcio-aluminosilicato. Un estudio de Liu y Nekvasil (2002) en vidrios de sodio-aluminosilicato afirma que aunque los grupos Al-F-Na son los mayoritarios, la presencia de una pequeña cantidad de enlaces Si-F-Na no se puede despreciar.

La formación de enlaces Si-F puede implicar la formación de diferentes especies, entre ellas el tetrafluoruro de silicio ( $\text{SiF}_4$ ). Este hecho debería evitarse puesto que por un lado está asociado a una pérdida de flúor de la composición y, por otro lado, comporta un problema de seguridad e higiene. En efecto, este  $\text{SiF}_4$  se hidrolizará en presencia de agua (en el ambiente) para formar sílice y ácido fluorhídrico (HF), que es un compuesto peligroso debido a su toxicidad. Por tanto, la composición de vidrios de oxifluoruro debe diseñarse para evitar la pérdida de flúor.

En su modelo de Apantallamiento-Polarizabilidad, Rabinovich (1983) sugirió que la incorporación de un óxido básico en vidrios de silicato que contienen flúor, a menudo elimina la pérdida de  $\text{SiF}_4$  del fundido. La polarizabilidad del anión oxígeno es tres veces la del ion fluoruro y esta propiedad es importante a la hora de determinar la capacidad para apantallar el ion  $\text{Si}^{4+}$  de otros cationes. A bajas temperaturas, el oxígeno es el que apantalla preferentemente al silicio central. Sin embargo, a temperaturas más altas uno de los oxígenos puede desplazarse lejos del catión  $\text{Si}^{4+}$  central y ser reemplazado por un átomo de flúor formando un tetraedro  $\text{SiO}_3\text{F}$ . La formación de las especies  $\text{SiO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SiOF}_3$  y el volátil  $\text{SiF}_4$  sería menos probable, puesto que la incorporación de más átomos de flúor sobre el silicio central implicaría que éste átomo estaría protegido menos eficientemente, a excepción de composiciones con un alto contenido en flúor o para la fusión a temperaturas muy elevadas. La formación de  $\text{SiO}_3\text{F}$  y de otras especies que contengan flúor será incluso menos probable en presencia de oxígenos no-puente cargados negativamente, formados por la incorporación de un óxido básico en fundidos de fluoro-silicato, puesto que estos son más eficientes apantallando el catión de  $\text{Si}^{4+}$  central que los oxígenos puente.

Para evitar la pérdida de flúor, y mantenerlo en la estructura del vidrio, se han establecido diferentes reglas, fundamentalmente enfocadas a mantener el aluminio en coordinación tetraédrica. Cuando el aluminio se encuentra en otros índices de coordinación, como V o VI, el flúor se puede enlazar con el silicio, aumentando la posibilidad de formación de  $\text{SiF}_4$ . Hill y sus colaboradores (1999) sostienen que la formación de enlaces entre el flúor y el aluminio, y no con el silicio, evita la pérdida de flúor y explica la disminución en la temperatura de transición vítrea. Lowenstein (1954) propone que cuando dos tetraedros están conectados por un átomo de oxígeno, sólo el centro de uno de ellos puede estar ocupado por aluminio, mientras que el otro está ocupado por silicio u otro formador de red. Por ello, si un átomo de oxígeno está rodeado por dos átomos de aluminio, uno de ellos deberá estar con un índice de coordinación V o VI (es decir, no actuará como formador de red). Así, el aluminio con un índice de coordinación IV (coordinación tetraédrica) actúa como formador de red, pero su introducción reemplazando al oxígeno no debe superar el 50%. Por tanto, para mantener al aluminio en coordinación tetraédrica, la relación Si:Al debe mantenerse por encima de la unidad.

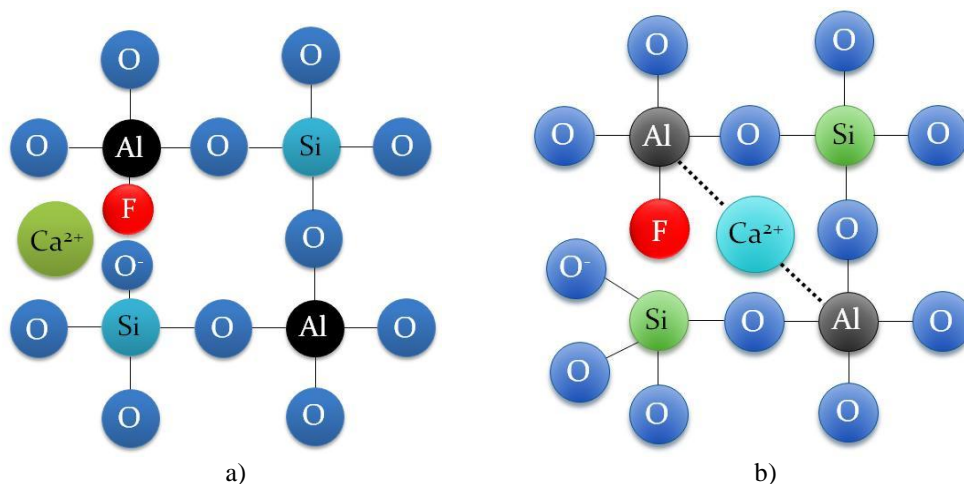
Otro factor importante a controlar es la relación  $\text{MO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , siendo M un elemento alcalino o alcalinotérreo. Cuando es superior a la unidad, se dispone de suficientes

cationes modificadores para compensar la carga de los tetraedros  $\text{AlO}_4^-$ , mientras que si no hay suficientes, el aluminio pasa a un índice de coordinación superior para compensar esta carga él mismo (Shelby, 1997; Stebbins et al., 2000). Wood y Hill (1991) sugirieron que los ratios Si:Al y Ca:Al deben asegurar que el aluminio entre en coordinación tetraédrica y, al mismo tiempo, la existencia de suficientes cationes modificadores para que haya un oxígeno no-puente por tetraedro de silicio. En consecuencia, la relación Al:F debe ser mayor o igual que la unidad para garantizar que todos los átomos de flúor puedan enlazarse con átomos de aluminio.

En cuanto al papel estructural del flúor en vidrios, se han realizado varias investigaciones (Kohn et al., 1991; Stebbins y Zeng, 2000; Stamboulis et al., 2004a, 2004b, 2005). Hill et al. (1999) estudiaron un vidrio de composición  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(1-X)\text{CaO} \cdot X\text{CaF}_2$  en el que la relación Si:Al = 1, la relación Ca:Al > 0,5 y la relación Al:F = 1. En el análisis no se detectaron derivados fluorados de silanos. Los autores concluyeron que no existían enlaces Si-F en la estructura vítrea original, confirmando la hipótesis de Rabinovich. También destacaron el hecho que los tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  no estaban dispuestos de forma completamente aleatoria. En cambio, había una alta frecuencia de enlaces Si-O-Al alternos con los átomos de flúor exclusivamente asociados a los átomos de aluminio y los oxígenos no-puente asociados preferentemente a los átomos de silicio. De hecho, una disposición completamente aleatoria no era previsible de acuerdo al Principio de Lowenstein (1954), en el que se postula que los enlaces Al-O-Al no son propensos a formarse, puesto que resultan en inestabilidad electrostática. Los autores creyeron que esta estructura propuesta justifica la marcada reducción en la temperatura de transición vítrea cuando el flúor se incorpora a estos vidrios, puesto que el flúor actúa como un perturbador de red. Por tanto, se sugirió que la pérdida de flúor en forma de  $\text{SiF}_4$  podía evitarse completamente en vidrios de fluoro-alumino-silicato mediante una apropiada selección de la composición y la incorporación de una cantidad suficiente de óxido modificador.

Más evidencias de que el flúor se encuentra enlazado con el aluminio y no con el silicio vienen apoyadas por experimentos de MAS-NMR realizados por Kohn et al. (1991) en vidrios de fluoro-alumino-silicato de composiciones similares que contenían un óxido básico del tipo  $\text{Na}_2\text{O}$  en lugar de  $\text{CaO}$ . Según el autor, este tipo de enlace es preferible, y mantendría al flúor en la red vítrea, previniendo su pérdida como tetrafluoruro de silicio. En la Figura 22 se muestra una representación

esquemática del flúor enlazado con un átomo de aluminio y un átomo de calcio realizando un papel doble: como un ion de equilibrio de cargas para compensar la carga negativa del tetraedro  $[\text{AlO}_3\text{F}]^-$  y como modificador creando un oxígeno no-puente.



**Figura 22.** Representación esquemática de la estructura de un vidrio de fluoro-alumino-silicato. (a. catión calcio compensando la carga de un oxígeno no-puente y a un tetraedro de aluminio; b. catión calcio compensando la carga de dos tetraedros de aluminio).

Aunque la mayor parte del flúor se encuentra enlazado con el aluminio, estudios más recientes de RMN indican la presencia de enlaces Si-F así como la formación de grupos F-Na(n) (donde n es el número de átomos de Na en la esfera de coordinación del flúor) cuando la fracción molar de Na supera la de Al (Zeng y Stebbins, 2000). En vidrios de silicato libres de aluminio con exceso de cationes modificadores de red, la mayor parte de los iones F<sup>-</sup> están enlazados con estos cationes, aunque de nuevo se encontraron pequeñas concentraciones de enlaces Si-F.

Sin embargo, en otro estudio en el que se empleó <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F MAS-NMR (Stamboulis et al., 2004a, 2004b, 2005) no se encontró ningún indicio de formación de estos enlaces. Debe tenerse en cuenta que los vidrios que presentaban enlaces Si-F, tenían altos ratios Si:Al, lo cual significa que los enlaces Si-F pueden formarse si existe la suficiente cantidad de Si en el sistema, y no hay suficiente cantidad de Al para enlazar a todos los átomos de F presentes en la composición. Por ello, los autores destacaron la importancia de los ratios Si:F y Al:F para determinar la existencia de enlaces Si-F, formándose sólo pequeñas cantidades si la relación  $\text{Al}:\text{Si} \geq 1$ . En este estudio, sin embargo, se detectó la presencia de grupos F-Ca(n) en vidrios con un

contenido en flúor bajo, mientras que en vidrios con un contenido alto se detectaron grupos F-Ca(n) y Al-F-Ca(n). Por ello, los autores propusieron que estas últimas especies responden a la fórmula  $[AlO_xF_y]^{n-}$  (donde  $x = 1-6$ ,  $y = 1-6$  y  $n$  es la carga del complejo) con el Al en el estado de coordinación tetraédrico ( $Al^{IV}$ ). La formación de especies como el  $CaF^+$  implica un descenso de la densidad de enlaces de la red vítrea, puesto que estas especies sólo se enlazarán con un oxígeno no-puente, mientras que en el vidrio sin flúor, los iones  $Ca^{2+}$  enlazan dos oxígenos no-puente. Por tanto, como resultado, la red se debilita, justificándose de esta forma el marcado descenso observado en la temperatura de transición vítrea cuando se introduce flúor. Los autores también sugirieron que, dependiendo de la composición del vidrio, la formación de especies F-Ca(n) puede conllevar a que no hayan suficientes cationes  $Ca^{2+}$  para compensar el déficit de cargas necesario para mantener todo el Al en coordinación tetraédrica. Por tanto, el Al se vería obligado a estar presente con índices de coordinación 5 ó 6, con el fin de equilibrarse él mismo.

En un estudio complementario realizado posteriormente por los mismos autores (Hill et al., 2006) mostraron que el Si puede presentarse en grupos  $Q^3Al$  y  $Q^4Al$ , siendo  $Q^3Al$  un átomo de Si con un oxígeno no-puente y tres enlaces Si-O-Al, y  $Q^4Al$ , un átomo de silicio con cuatro enlaces Si-O-Al. Los autores también encontraron que la proporción de grupos Al-F-M(n), donde M es el catión modificador, aumenta con el contenido en flúor debido a la tendencia del catión modificador para enlazarse con el flúor o compensar la carga de los tetraedros  $AlO_3F$ . Como en su estudio anterior, no se detectó la presencia de enlaces Si-F mediante el análisis con  $^{29}Si$ ,  $^{19}F$  MAS-NMR.

Stebbins y Zeng (2000) realizaron una investigación con ionómeros de vidrios con modificadores mixtos. Estos autores indicaron que en vidrios de fluoroaluminosilicato no sólo existen enlaces Al-F, sino también Si-F y Na-F (modificador-F) cuando hay suficiente Na para compensar la carga de los tetraedros  $AlO_4^-$ . Su estudio mostró que el flúor tiene preferencia por enlazarse con cationes modificadores de mayor intensidad de campo, según el orden:  $La > Ca > Na > K$ . Por tanto, es evidente que no hay una aleatoriedad en las esferas de coordinación de los átomos de flúor, los cuales parece que presentan una mayor afinidad energética hacia los cationes pequeños que presentan una mayor densidad de carga. Este efecto podría justificar la fuerte preferencia de la formación de enlaces Al-F en aluminosilicatos. Sin embargo, los autores mencionan que incluso en el caso más evidente (los vidrios

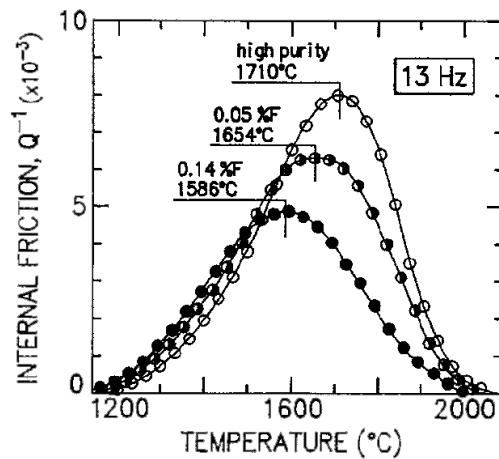
La-Na) el orden estaba lejos de ser completo y la mayoría de los sitios correspondientes al  $F^-$  tenían un entorno catiónico mixto.

Estos mismos autores consideran que la suposición de que los oxígenos puente son reemplazados por átomos de flúor terminales es parcialmente cierta. En vidrios sin flúor, los cationes  $Ca^{2+}$  pueden compensar la carga de dos átomos de oxígeno y mantenerlos unidos. Con un aumento del contenido en flúor, inicialmente se favorece la formación de enlaces Ca-F(n), inhibiendo la formación de enlaces entre oxígenos no-puente. Este efecto resulta en una red con menor cohesión. Por otro lado, las investigaciones anteriores muestran que cuando el Al está en coordinación V y VI, también se pueden formar enlaces Al-F con la presencia de grupos Al-F-Ca(n). Por tanto, incluso el Al en coordinación octaédrica puede mantener el flúor en la estructura del vidrio, en contraposición a la regla establecida por Hill (1999) que indica que solamente el flúor en coordinación tetraédrica puede hacerlo.

Tal y como se ha mostrado, el flúor desarrolla un papel complejo en la estructura de vidrios de aluminosilicato. La comprensión de los diferentes modos en los que se incorpora en la red es de vital importancia para explicar su efecto en las propiedades de los vidrios.

## 1.7. Vidrios de oxifluoronitruro

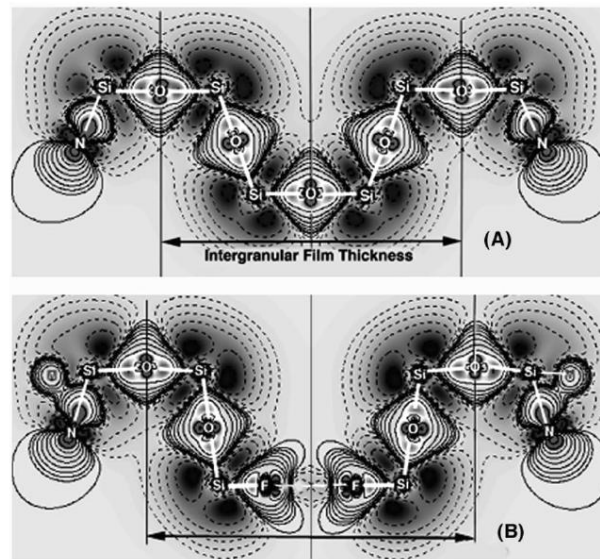
Painter y sus colaboradores (2002) estudiaron la variación de las propiedades y el grosor de la capa de vidrio formada en los bordes de grano que tienen lugar durante la sinterización de nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ) dopado con F y Cl. Los resultados mostraron que la adición de estos dos aniones tan electronegativos tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas a alta temperatura de estas cerámicas. En concreto, se observó una notable reducción de la temperatura de reblandecimiento y de la viscosidad. Este fenómeno se evidencia por la disminución de la fricción interna entre los bordes de grano del nitruro de silicio, medida mediante un péndulo de torsión. En la Figura 23 se muestra como el máximo de fricción interna disminuye sensiblemente, a la vez que se desplaza hacia valores inferiores de temperatura, a medida que aumenta el contenido en flúor en el borde de grano del nitruro de silicio.



**Figura 23.** Comparación de la fricción interna a alta temperatura de cerámicas basadas en el nitruro de silicio dopadas con flúor. (Pezzotti y Ota, 1997).

Estos vidrios de oxinitruro, que se forman en los puntos triples y los bordes de grano de las cerámicas basadas en el nitruro de silicio, se conocen como vidrios de oxifluoronitruro. El grosor de la fase vítrea intergranular está controlado por la compresión debida a las fuerzas atractivas entre los granos y la repulsión de las unidades atómicas estructurales. Una fase intergranular rica en sílice tiene un grosor habitual de 1 nm, mientras que la incorporación de flúor la expande hasta 1,1 nm. Esta expansión de la fase intergranular ocurre debido a dos motivos. Por un lado, la pérdida de conectividad de la red vítrea por la incorporación de un anión monovalente y, por el otro lado, por las fuerzas de repulsión entre los aniones. En la Figura 24 se representa la densidad de carga calculada en un plano de simetría de una fase intergranular, en la que en la parte superior, un grupo  $\text{Si}_6\text{O}_{13}\text{N}_6$  une dos granos de nitruro de silicio. Un oxígeno puente une dos tetraedros de Si, pero con su sustitución por dos átomos de flúor, estos tetraedros se encuentran separados y, además, aparece una fuerza repulsiva entre los dos átomos de flúor. Como resultado, la viscosidad disminuye y el grosor de esta fase intergranular aumenta en 0,1 nm.



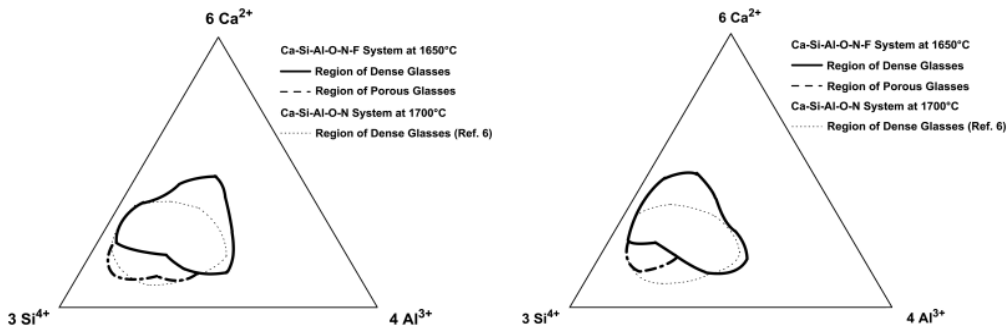


**Figura 24.** Densidad de carga calculada en un plano de simetría de una fase intergranular de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . (A) Grupo  $\text{Si}_6\text{O}_{13}\text{N}_6$ ; (B) Dos átomos de flúor reemplazan uno de oxígeno. (Painter et al., 2002).

En la historia de los vidrios de oxinitruro no hay mucha información acerca de sistemas de oxifluoronitruros y sus propiedades. Wusirika y Chyung (1980) añadieron  $\text{AlF}_3$  a varios vidrios de oxinitruro con vistas a disminuir la temperatura de fusión y mejorar la cristalización de fases nitrogenadas. Vaughn y Risbud (1984) incorporaron nitrógeno en vidrios del sistema Zr-Ba-Al-Y-O-F con intención de aumentar su estabilidad térmica y mejorar sus propiedades mecánicas. De hecho, se observó un cierto aumento en la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y la dureza. Fletcher y Risbud (1988) usaron nitrógeno para aumentar la estabilidad y la durabilidad química de algunos vidrios de fluorofosfato en el sistema M-Al-P-O-F-N (M = Ba, Na).

Sin embargo, no es hasta 20 años más tarde cuando se realizan los primeros estudios sistemáticos para determinar el efecto conjunto de la adición de flúor y nitrógeno en vidrios de aluminosilicato. Hanifi y sus colaboradores (2011) exploraron la formación de vidrio en el sistema Ca-Si-Al-O-N-F y lo compararon con los resultados obtenidos anteriormente por Hampshire et al. (1985) en el sistema Ca-Si-Al-O-N (Figura 25). Los resultados muestran que la región de formación de vidrio a  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  en el sistema de oxinitruro, es menor a la obtenida a una temperatura inferior ( $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ), pero con la adición de F. Para las composiciones de oxifluoronitruro, la región de formación de

vidrio se expande hacia composiciones más ricas en calcio, alcanzando contenidos de hasta el 49 % eq en Ca. La adición de flúor, incluso en cantidades muy bajas (1 % eq F), expande la formación de vidrio y facilita la disolución de los cationes modificadores y del nitrógeno en el fundido. De la comparación de las dos regiones de formación de vidrio en el sistema de oxifluoronitruro se desprende que la zona de composiciones que forma vidrios porosos (línea discontinua), es mayor para el contenido en flúor de 1% eq que para el de 5 % eq. Este hecho es atribuido a una menor viscosidad del fundido en el segundo caso.

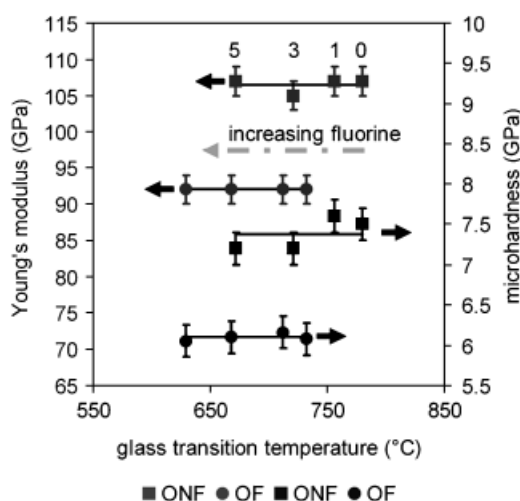


**Figura 25.** Comparación de la región de formación de vidrio entre el sistema Ca-Si-Al-O-N-F (20 % eq N) y el sistema Ca-Si-Al-O-N (20 % eq N). (Izquierda: 1 % eq F; derecha: 5% eq F). (Hanifi et al., 2011).

En este mismo estudio, se estableció el límite de solubilidad del flúor hasta 7 % eq en vidrios con 20 % eq en N (manteniendo constante la relación Al:F). Sin embargo, para contenidos en nitrógeno inferiores, este límite aumentaba, siendo de 8 % eq F para 10 % eq de N, y de 10 % eq F para 5 % eq de N. Igualmente, se encontró que el límite de solubilidad del nitrógeno aumentaba desde 26 % eq, en una composición sin F, hasta 40 % eq en una composición con 1 % eq en F. En cambio, para 5 % eq de F, el límite de solubilidad se reducía otra vez hasta 25 % eq de N. Los autores concluyeron que el flúor afecta a la disolución del nitrógeno, disminuyendo la temperatura de fusión y evitando la formación de fases cristalinas. Este estudio abrió la posibilidad de obtener vidrios con un mayor contenido en nitrógeno mediante la utilización de flúor como fundente, con unas mejores propiedades físicas y mecánicas gracias al conocido efecto del nitrógeno.

En otro estudio (Hanifi et al., 2009) se investigó el efecto de la sustitución sistemática de oxígeno por nitrógeno y flúor, para una composición de relación catiónica Ca:SiAl (28:57:15). Los resultados mostraron que la introducción de flúor no tenía ningún efecto en el volumen molar, la compacidad del vidrio, el módulo del Young ni la

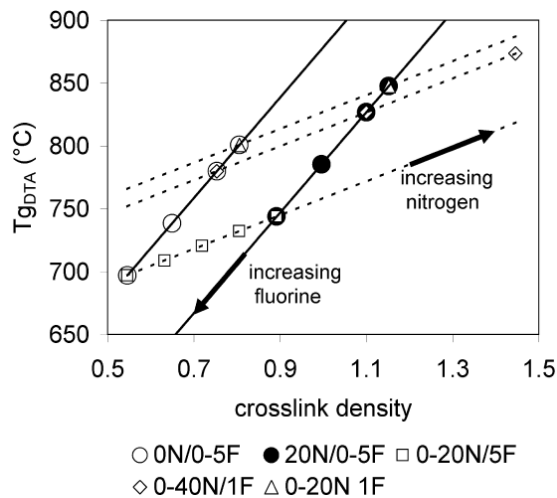
dureza. En cambio, las propiedades térmicas sí que se veían fuertemente afectadas. La temperatura de transición vítrea experimentaba un descenso de 21 °C por cada equivalente de flúor introducido, atribuyéndose este efecto a la sustitución de oxígenos puente por átomos de flúor terminales, y la consiguiente reducción en la cohesión de la red vítrea. Los resultados observados para la introducción de nitrógeno sí que eran consistentes con los obtenidos en sistemas de oxinitruro: aumento de la compacidad, módulo de Young, microdureza, temperatura de transición vítrea y de reblandecimiento dilatométrico. Los gradientes obtenidos para  $T_g$  y  $T_{ds}$  se situaron entre 2,5 y 3°C por cada equivalente en nitrógeno introducido. Los autores destacaron la independencia del módulo de Young y de la microdureza con respecto a la temperatura de transición vítrea en estos vidrios de oxifluoronitruro (tal como se muestra en la Figura 26), en contraposición a resultados anteriores en vidrios de óxido y oxinitruro (Rouxel, 2007).



**Figura 26.** Independencia del módulo de Young y de la microdureza con respecto a la temperatura de transición vítrea para vidrios con 20 % eq N (ONF) o 0 % eq N (OF) con diferentes contenidos en F (0, 1, 3, 5 % eq). (Hanifi et al., 2009).

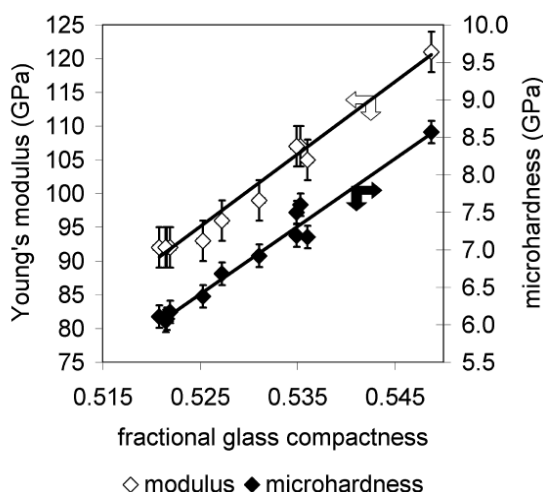
Posteriormente, estos mismos autores hicieron un análisis más exhaustivo de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas, confirmando estos resultados (Hanifi et al., 2012a). Así mismo, intentaron justificar los cambios en las propiedades en base a la estructura del vidrio. Para ello, representaron los datos en función de la densidad de reticulación (en inglés, *crosslink density* o *CLD*). En la Figura 27 se muestra el efecto de la densidad de reticulación sobre la  $T_g$  para diferentes de vidrios (con contenidos de nitrógeno fijos y de flúor variables o viceversa). Como es de esperar, la

dependencia es lineal. Sin embargo, en lugar de aparecer todos los datos alineados, estos se encuentran agrupados en diferentes líneas, según su contenido en flúor y/o nitrógeno. De este modo se observan líneas paralelas para varios contenidos en flúor y un contenido en nitrógeno constante, y para varios contenidos en nitrógeno y un contenido en flúor constante. Los autores justificaron este efecto por la suposición, posiblemente errónea, de considerar que todo el aluminio está en coordinación tetraédrica. En realidad, es muy probable que, con la introducción de flúor en las composiciones, algunos átomos de aluminio cambien su coordinación hacia V o VI. En este caso, los cálculos de la densidad de reticulación serían diferentes y, probablemente, los resultados se ajustarían a una misma recta.



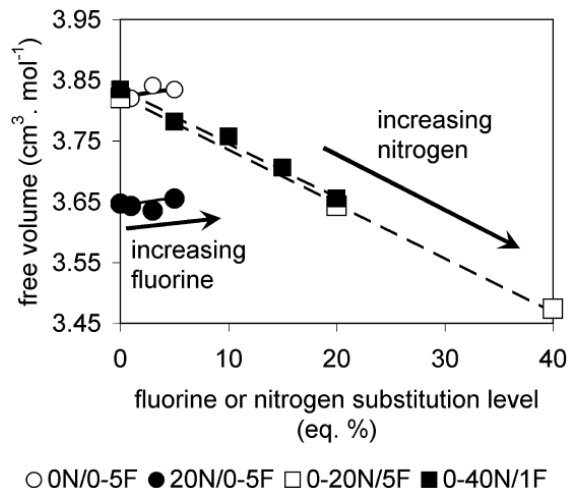
**Figura 27.** Efecto de la densidad de reticulación para diferentes vidrios (para contenidos en N constantes y de F variables o viceversa). (Hanifi et al., 2012a).

En este mismo estudio, se justificó el (casi nulo) efecto de la introducción de flúor en las propiedades mecánicas. Para ello, en primer lugar se determinó la dependencia de éstas (microdureza y módulo de Young) con respecto a la compacidad del vidrio (Figura 28). De la representación se deduce que a mayor compacidad del vidrio, que a su vez está ligado con el empaquetamiento de la red, mayores son ambas propiedades mecánicas.



**Figura 28.** Efecto de la compactación en el módulo de Young y la microdureza. (Hanifi et al., 2012a).

Por otro lado, los autores analizaron como afecta la introducción de nitrógeno y flúor a la compactación del material. Para ello se determinó el volumen libre de la red como la diferencia entre el volumen ocupado por un mol de vidrio (volumen molar) y el volumen ocupado por un mol de iones, y la compactación como la relación entre el volumen ocupado por un mol de iones y el volumen molar. En la Figura 29 se observa como mientras la introducción de nitrógeno disminuye sensiblemente el volumen libre, la introducción de flúor apenas lo aumenta ligeramente. A menor volumen libre, mayor será la compactación del vidrio y por tanto, mayores propiedades mecánicas. El hecho que el flúor apenas afecte al volumen libre y, por tanto, a la compactación, justifica que las propiedades mecánicas apenas se vean alteradas por la introducción de flúor en las composiciones de vidrios de oxinitruro.



**Figura 29.** Variación del volumen libre con el contenido en flúor para un contenido en nitrógeno constante y viceversa. (Hanifi et al., 2012a).

El análisis de estas composiciones fue completado con el estudio de su cristalización (Hanifi et al., 2012b) y de su biocompatibilidad (Hanifi et al., 2014). En este segundo estudio los resultados mostraron que mientras los vidrios de oxifluoronitrato son inertes, la vitrocerámicas favorecen la deposición de hidroxiapatito, a la vez que liberan calcio hacia su entorno. Por tanto, estos materiales tienen potencial como biomateriales, siempre y cuando su composición se ajuste para obtener las estructuras cristalinas más adecuadas.

## **Capítulo 2**

### **Objeto y alcance de la investigación**





Como se recoge en la literatura, existen numerosas investigaciones sobre el efecto del contenido en nitrógeno en las propiedades de vidrios de oxinitruro. Igualmente, el efecto de la adición de flúor sobre las propiedades y la cristalización de vidrios de oxifluoruro ha sido ampliamente estudiado.

Sin embargo, el estudio de la adición combinada de ambos elementos (N y F) en las propiedades de una nueva generación de vidrios, denominados oxifluoronitruros, solo se ha realizado recientemente para el sistema vítreo Ca-Si-Al-O-N-F. En este trabajo se pretende estudiar el efecto, sobre ciertas propiedades físicas, de la adición combinada de los mismos elementos, pero en sistemas vítreos de composición general Ca-M-Si-Al-O-N-F (M=Y, Er, Nd o Mg), definiendo los siguientes objetivos en la investigación:

1. obtener vidrios, correspondientes a tres sistemas vítreos, basados en la sustitución de oxígeno por nitrógeno y/o flúor, de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (siendo M= Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso), modificando el contenido en nitrógeno entre el 0 y 20 % eq, y el contenido en flúor entre el 0 y el 7 % eq.
2. obtener vidrios, correspondientes a cuatro sistemas vítreos, basados en la sustitución de Ca por M, de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y), manteniendo un contenido en nitrógeno y flúor constante.
3. estudiar los efectos de las sustituciones mencionadas sobre las siguientes propiedades de los vidrios:
  - a. físicas: densidad, volumen molar y compacidad.
  - b. mecánicas: microdureza, módulo de Young, módulo de cizalladura, módulo de compresibilidad y coeficiente de Poisson.
  - c. térmicas: coeficiente de expansión térmica, temperatura de transición vítrea y temperatura de reblandecimiento.
  - d. ópticas: índice de refracción.
4. correlacionar las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de cada vidrio con su composición química
5. analizar las causas físico-químicas de las relaciones existentes entre ciertas propiedades físicas y la composición química de los vidrios.

En resumen, se trata de estudiar la estabilidad y las propiedades de una nueva generación de vidrios de oxinitruro, conteniendo flúor como tercer anión de la red vítrea y, generalmente, dos cationes modificadores (siendo uno de ellos el calcio).

## **Capítulo 3**

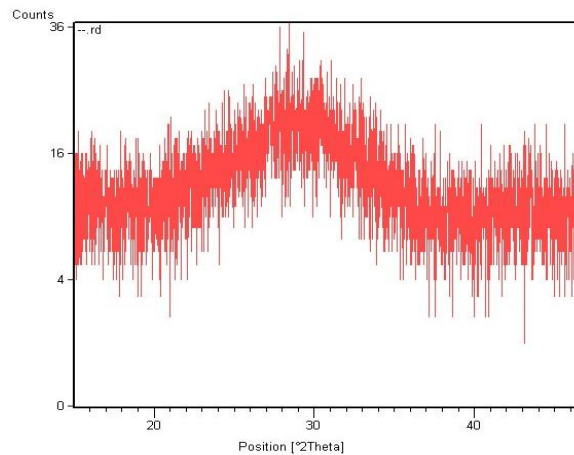
### **Equipos y técnicas experimentales**



### 3.1. Determinación de las fases cristalinas por DRX

El análisis de las estructuras cristalinas presentes en las muestras se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) (X'pert, Philips), empleándose el software X'Pert High Score. El principal objetivo de este análisis fue la determinación de la naturaleza de las muestras: amorfas o cristalinas. Los experimentos se realizaron en el intervalo de 15 a 60° ( $2\theta$ ) con un paso de 0.02° y 0.8 segundos por paso, (velocidad de 0.025°/s). En el caso de muestras con presencia de especies cristalinas, el experimento se repitió desde 10 a 80° ( $2\theta$ ), con un tamaño de paso de 0.01° y 1.0 segundo por paso (velocidad de 0.010°/s).

Un ejemplo de un difractograma típico de un vidrio recocido se muestra en la Figura 30. En éste, la meseta entre 20 y 40° tiene su origen en los grupos silicato y/o aluminosilicato presentes en la estructura del vidrio.



**Figura 30.** Difractograma típico de un vidrio recocido.

### 3.2. Densidad

La densidad ( $\rho$ ) de las muestras de vidrio se obtuvo mediante la técnica de desplazamiento de Arquímedes, utilizando agua destilada a temperatura ambiente como fluido de trabajo, y empleando la siguiente expresión para su cálculo:

$$\rho = 0,0012 + \left[ m_s \cdot \frac{\rho_w - 0,0012}{0,99983 \cdot (m_s - m_w)} \right] \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(Ec. 4)}$$

donde:

- $m_s$ : masa de la muestra seca (g).
- $m_w$ : masa de la muestra sumergida en agua (g).
- $\rho_w$ : densidad del agua a la temperatura de trabajo (g/cm<sup>3</sup>).

A su vez, la densidad del agua se determinó según la expresión:

$$\rho = \frac{0,00002 \cdot T_w^3 - 0,0059 \cdot T_w^2 + 0,0174 \cdot T_w + 999,99}{1000} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(Ec. 5)}$$

siendo  $T_w$  la temperatura del agua.

### 3.3. Volumen molar

El volumen molar ( $V_m$ ) de los vidrios se calculó utilizando la expresión:

$$V_m = \frac{\sum_i x_i m_i}{\rho} \quad \text{(Ec. 6)}$$

donde:

- $x_i$ : fracción de especies iónicas “i”.
- $m_i$ : masa molecular de estas especies.
- $\rho$ : densidad del vidrio obtenida experimentalmente (g/cm<sup>3</sup>).

### 3.4. Compacidad

La compacidad del vidrio ( $C$ ) se obtuvo de acuerdo con la expresión:

$$C = \frac{\left(\sum_1^i x_i V_i\right) \cdot N}{\sum_1^i x_i m_i} \cdot \rho = \frac{\left(\sum_1^i x_i V_i\right) \cdot N}{V_m} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde:

- $x_i$ : fracción de especies iónicas “i”.
- $V_i$ : volumen de las especies iónicas ( $\text{cm}^3$ ).
- $m_i$ : masa molecular de estas especies ( $\text{g/mol}$ ).
- $N$ : número de Avogadro.
- $\rho$ : densidad del vidrio, obtenida experimentalmente ( $\text{g/cm}^3$ ).
- $V_m$ : volumen molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

El valor de  $v_i$  se obtiene a partir de la expresión:

$$V_i = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_i^3 \quad (\text{Ec. 8})$$

utilizando los radios iónicos ( $r_i$ ) que publicó Shannon (1969), referenciados en la Tabla 3.

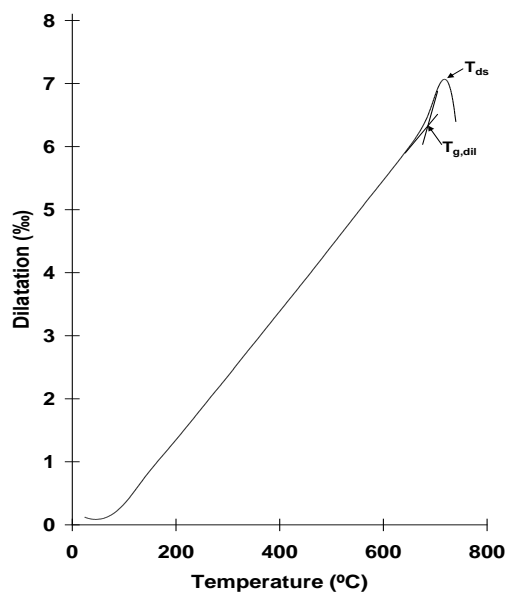
**Tabla 3.** Radios iónicos ( $r_i$ ) utilizados en el cálculo del volumen molar (Shannon, 1969).

Ion	Radio iónico ( $r_i$ ) (pm)
Ca	100,0
Mg	72,0
Er	88,0
Nd	98,3
Y	90,0
Si	26,0
Al	29,0
O	135,0
N	144,0
F	128,5

### 3.5. Dilatometría

Para la realización de los ensayos dilatométricos se prepararon muestras de  $10 \times 3 \times 3$  mm<sup>3</sup>, a partir de las barras de vidrio colado y recocido. El ensayo se llevó a cabo en un equipo de la marca Netzsch (modelo Dil 402-C), en atmósfera de nitrógeno y con una carga constante de 30 N. La velocidad de calentamiento empleada fue de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta superar la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ).

El punto de inflexión de la curva dilatométrica se conoce como la temperatura de transición vítrea ( $T_{g,dil}$ ), mientras que el máximo corresponde a la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ), tal como se muestra en la Figura 31.



**Figura 31.** Representación esquemática de una curva dilatométrica.

El coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) se calculó entre las temperaturas de 300 y 600 °C a partir de la siguiente expresión:

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde:

- $l_0$ : longitud original.



- $\Delta l$ : cambio de longitud que experimenta la muestra.
- $\Delta T$ : cambio de temperatura.

Por tanto, a partir de la expresión anterior se deduce que  $\alpha_{T_1-T_2}$  se define en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

Las curvas dilatométricas de todas las muestras se examinaron para comprobar que no había una disminución de la pendiente de la curva  $\Delta l/l_0$ -temperatura antes del aumento rápido de pendiente por encima de la temperatura de transición vítrea. Dicha disminución de pendiente sería indicativa de un proceso de recocido insuficiente. En este caso, cualquier vidrio que hubiese presentado este comportamiento debería haber sido recocido de nuevo durante otra hora.

### 3.6. Análisis térmico diferencial

Este ensayo se realizó utilizando un equipo Stanton-Redcroft STA 1640. El ensayo se realizó calentando 50 mg de polvo a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bajo atmósfera de nitrógeno. La temperatura de transición vítrea ( $T_{g,ATD}$ ) corresponde al punto de inflexión del pico endotérmico, obteniéndose de igual forma las temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) y de fusión ( $T_m$ ). En la Figura 32 se muestra, a modo de ejemplo, una curva típica de ATD.

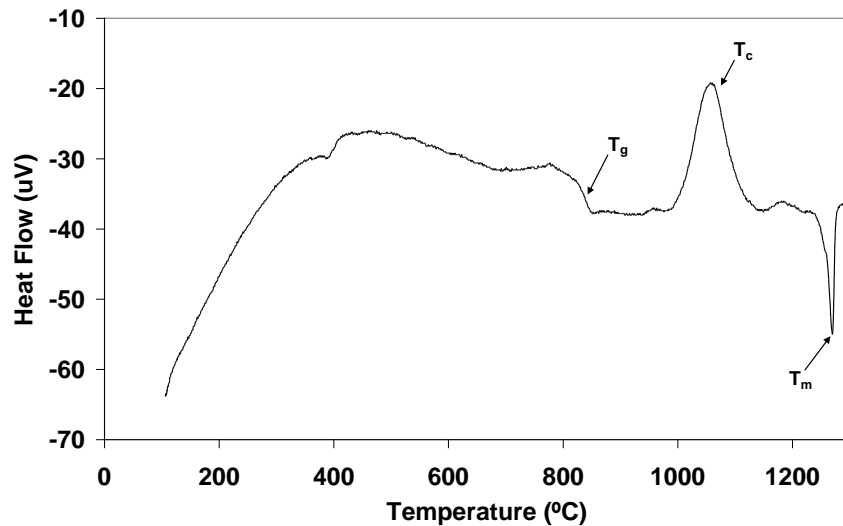


Figura 32. Representación de una curva típica de ATD.

### 3.7. Microdureza

El ensayo de microdureza ( $HV$ ) se realizó en muestras adecuadamente pulidas, utilizando un microdurómetro LECO M400 G1 con un indentador piramidal de diamante a  $136^\circ$  ( $\theta$ , indentador Vickers), aplicando una carga ( $F$ ) de 300 g durante 10 s. La medida de las diagonales resultantes de la indentación ( $D$ ) proporciona una estimación de la dureza del vidrio (Figura 33), utilizando para su cálculo la siguiente expresión:

$$HV = \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} = 1.8544 \cdot \frac{F}{D^2} \text{ (kp/mm}^2\text{)} = 0.01819 \cdot \frac{F}{D^2} \text{ (GPa)} \quad (\text{Ec. 10})$$

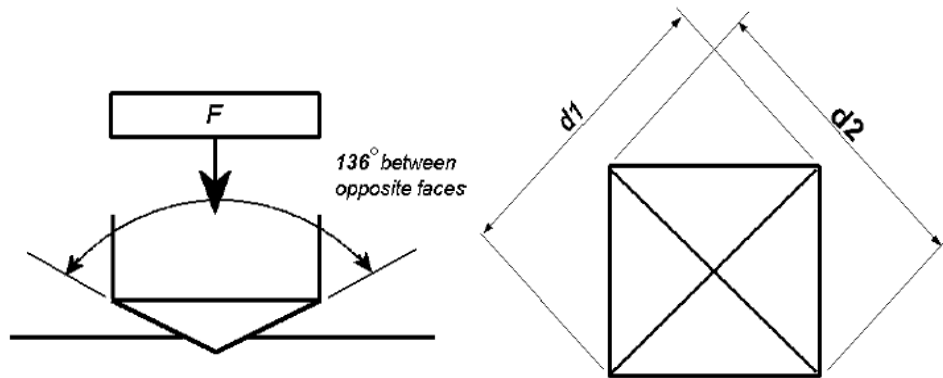


Figura 33. Principio de indentación de la dureza Vickers (Sharafat, 2009a).

### 3.8. Módulo de Young, módulo de cizalladura, módulo de compresibilidad y coeficiente de Poisson.

Un método preciso para la determinación de las propiedades elásticas está basado en la medida de las velocidades ultrasónicas mediante transductores piezoeléctricos (*Ultrasonic Echography Method*) (Rouxel, 2007). Éste, es un método dinámico que permite medir la atenuación y, por tanto, la relajación en muestras pequeñas, incluso con un grosor inferior al centímetro. El principio de las medidas se muestra en la

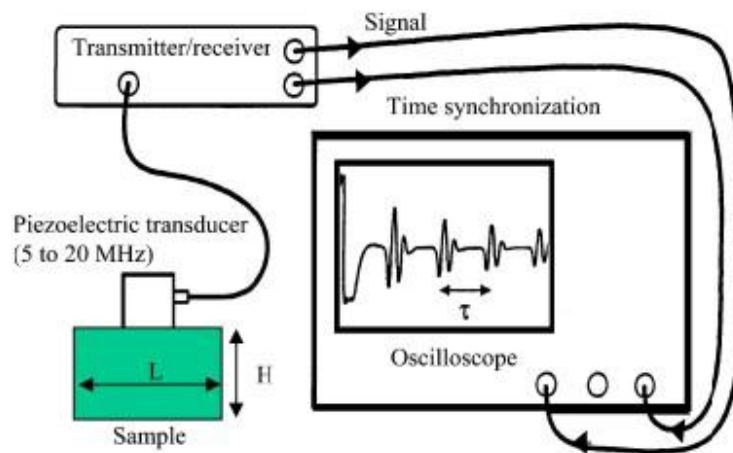
Figura 34. Un transductor piezoeléctrico y un pulsador/receptor generan ondas de sonido longitudinales y transversales, utilizando un osciloscopio digital para la lectura de datos. Con este equipamiento se determinaron las velocidades de onda, longitudinal ( $V_l$ ) y transversal ( $V_t$ ), en muestras prismáticas de 15x10x3 mm, con superficies perfectamente planas y pulidas. Para asegurar un buen contacto entre el transductor y la muestra se utilizó vaselina. El tiempo que transcurre entre dos ecos sucesivos ( $\tau$ ) se relaciona con la velocidad de propagación según:

$$\tau = \frac{2 \cdot L}{V_t} \quad (\text{Ec. 11})$$

siendo  $L$  la longitud de la muestra. Esta expresión permite la determinación de  $V_l$  y  $V_t$ . Teniendo en cuenta esta relación, en un medio homogéneo, isotrópico e infinito (superficie  $\gg$  espesor), el módulo de Young puede calcularse mediante la relación:

$$E = \rho \cdot \frac{3 \cdot V_l^2 - 4 \cdot V_t^2}{\frac{V_l^2}{V_t^2} - 1} \quad (\text{Ec. 12})$$

donde  $\rho$  es la densidad del material.



**Figura 34.** Dispositivo experimental utilizado para la determinación del módulo de Young (Rouxel, 2007).

El módulo de cizalladura ( $G$ ), módulo de compresibilidad ( $B$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) se determinaron, respectivamente mediante las expresiones siguientes:

$$G = \rho \cdot V_t^2 \quad (\text{Ec. 13})$$

$$B = \frac{E \cdot G}{3 \cdot (3 \cdot G - E)} \quad (\text{Ec. 14})$$

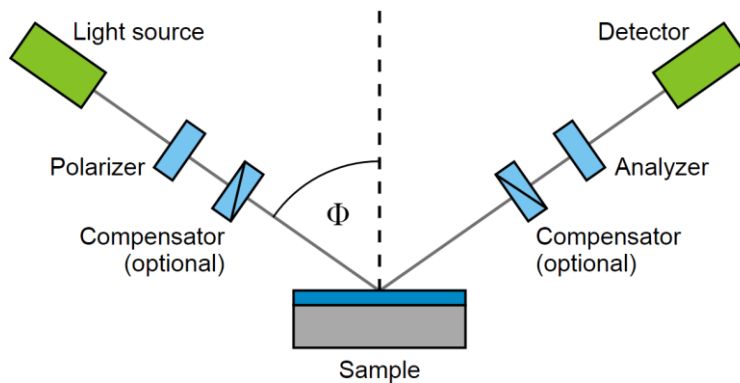
$$\nu = \frac{E}{2 \cdot G} - 1 \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde  $\rho$  es la densidad del material y  $V_t$  es la velocidad de onda transversal.

Como puede observarse, de los cuatro parámetros definidos en las ecuaciones 12 a 15, solo dos son independientes ( $E$  y  $G$ ), mientras que el módulo de compresibilidad ( $B$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) se calculan a partir de los primeros. Por tanto, en el análisis de los resultados se distinguirá entre parámetros independientes ( $E$  y  $G$ ) y parámetros dependientes ( $B$  y  $\nu$ ).

### 3.9. Índice de refracción

El índice de refracción se midió utilizando un elipsómetro (J. A. Woollam and Co. Inc.), cuyo principio de funcionamiento se muestra en la Figura 35. El valor tomado corresponde a la longitud de onda de 500 nm utilizando una muestra de vidrio, pulida con pasta de diamante hasta un acabado de 1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 35.** Principio de funcionamiento de un elipsómetro (Wikipedia, 2014).

## **Capítulo 4**

### **Materiales y metodología**



## 4.1. Materiales

Para la preparación de los vidrios se utilizaron las cantidades necesarias de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE Industries, Yamaguchi, Japón),  $\text{CaF}_2$  (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) o  $\text{MgF}_2$  (Fluka Chemical Corp., Ronknooma, NY), así como óxidos de elevada pureza (99,9%):  $\text{CaO}$  (Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA),  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$  (Fluka Chemical Corp., Ronknooma, NY),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Germany) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokyo, Japan). Los óxidos se calcinaron a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en crisoles de mullita durante 16 horas para eliminar su humedad, elementos volátiles y agua absorbida químicamente, mientras que los fluoruros y los nitruros se mantuvieron en un desecador tras ser secados en una estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Las composiciones fueron ajustadas teniendo en cuenta la cantidad de  $\text{SiO}_2$  superficial presente en las partículas de nitruro de silicio (2,48% en peso, lo que equivale a un 1,28% en peso de oxígeno).

## 4.2. Cálculo de composiciones

En los sistemas Si-Al-O-N y M-Si-Al-O-N, las concentraciones de los componentes suelen expresarse en equivalentes en lugar de en porcentaje atómico. Así, un equivalente de cualquier elemento siempre reacciona con un equivalente de cualquier otro elemento o especie.

En unidades equivalentes, se separan las cargas positivas de las negativas y la concentración de cada especie se expresa como el porcentaje de cargas positivas o negativas que aporta. De esta forma, para un sistema que contenga cuatro cationes diferentes A, B, C y D, se tiene que:

$$\text{Concentración equivalente de A} = \frac{v_A \cdot C_A}{v_A \cdot C_A + v_B \cdot C_B + v_C \cdot C_C + v_D \cdot C_D} \quad (\text{Ec. 16})$$

donde  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  y  $C_D$  son, respectivamente, las concentraciones atómicas de A, B, C y D y  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v_C$  y  $v_D$  sus valencias. En este caso,  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  y  $M_1^n$  y  $M_2^m$ , donde  $m$  y  $n$  son las valencias normales de los cationes metálicos  $M_1$  y  $M_2$ , respectivamente.

De la misma forma, si el sistema contiene tres tipos de aniones, E, F y G, entonces:

$$\text{Concentración equivalente de E} = \frac{v_E \cdot C_E}{v_E \cdot C_E + v_F \cdot C_F + v_G \cdot C_G} \quad (\text{Ec. 17})$$

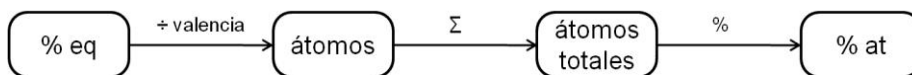
donde  $C_E$ ,  $C_F$  y  $C_G$  son, respectivamente, las concentraciones atómicas de E, F y G y  $v_E$ ,  $v_F$ ,  $v_G$  sus valencias. En este caso,  $O^{-2}$ ,  $N^{-3}$  y  $F^{-1}$ .

Cuando se expresan composiciones en unidades equivalentes, siempre van referidas a base 100, es decir, hay 100 cargas positivas y 100 negativas, utilizando la nomenclatura (% eq). Así, cuando se haga referencia a una composición determinada, ésta se expresará como:

$$\% \text{ eq M} : \% \text{ eq Si} : \% \text{ eq Al} : \% \text{ eq O} : \% \text{ eq N} : \% \text{ eq F}$$

A modo de ejemplo, la composición 20Ca:50Si:30Al:85N:10N:5F contiene 20 % eq de calcio, 50 % eq de silicio, 30 % eq de aluminio, 85 % eq de oxígeno, 10 % eq de nitrógeno y 5 % eq de flúor.

Una vez fijadas las composiciones a preparar, se hace necesario traducir las unidades equivalentes a unidades en masa. Para ello, hay que pasar por las unidades atómicas. Para obtener el porcentaje atómico (% at) de cada elemento, simplemente hay que recalculer la relación entre los distintos componentes del vidrio considerando la valencia de cada uno de ellos. Así, en primer lugar, para cada especie iónica se divide su composición en equivalentes por su valencia. De esta manera, se obtienen los átomos necesarios para proporcionar las cargas que debe aportar esa especie. Seguidamente, se suman todos los átomos necesarios y, por último, se calcula el porcentaje atómico. Esquemáticamente, el proceso de cálculo está representado en la Figura 36.



**Figura 36.** Esquema del proceso de conversión de unidades equivalentes a unidades atómicas.

En la Tabla 4 se muestra la conversión de la composición (en equivalentes) 20Ca:50Si:30Al:85N:10N:5F.



**Tabla 4.** Conversión de unidades equivalentes a unidades atómicas.

	Ca	Si	Al	O	N	F	
<b>Contenido (% eq)</b>	20	50	30	85	10	5	
<b>Valencia</b>	2	4	3	2	3	1	$\Sigma$
<b>Átomos</b>	10.0	12.5	10	42.5	3.3	5.0	83.33
<b>% at</b>	12	15	12	51	4	6	100

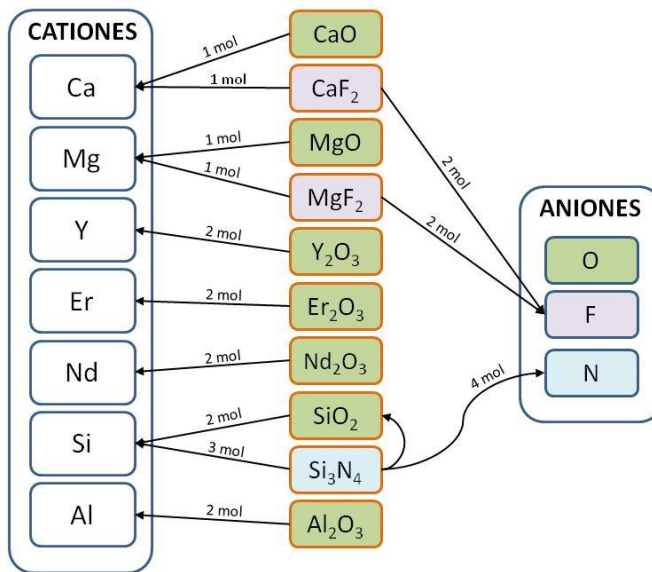
De la tabla se deduce que esta composición, expresada en unidades atómicas, equivale a 12Ca:15Si:12Al:51O:4N:6F. De nuevo, merece la pena recordar que en unidades equivalentes se distingue entre cationes y aniones, mientras que, por el contrario, en unidades atómicas aniones y cationes se consideran conjuntamente.

Como paso final, solo queda trasladar estas unidades a los porcentajes necesarios de los diferentes óxidos, nitruros y/o fluoruros que aportarán cada uno de los elementos a la composición vítrea. Para ello, hay que tener presente la relación molar entre cada elemento y su/s respectivo/s compuestos, así como la masa molecular de estos.

En cuanto a los cationes ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Y}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ), estos son aportados por sus respectivos óxidos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con excepción del  $\text{Si}^{+4}$ . En efecto, parte de la cantidad necesaria es aportada con el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) utilizado para introducir nitrógeno (anión), introduciéndose el resto de silicio en forma de óxido ( $\text{SiO}_2$ ). Además, como se ha mencionado en el apartado 4.1, en el cálculo de la cantidad necesaria de nitruro de silicio, se ha tenido presente su contenido en sílice (2,48% en peso) resultante de la oxidación superficial de las partículas de nitruro de silicio en contacto con el aire.

En cuanto al resto de aniones, el flúor es introducido como fluoruro de calcio o magnesio ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ), teniendo en cuenta el calcio o magnesio aportados por el respectivo fluoruro, siendo, por tanto, menor la cantidad de óxido de calcio o magnesio necesaria. Por su parte, el oxígeno es aportado a partir de todos los óxidos introducidos en la composición.

En la Figura 37 se muestra una representación esquemática de la relación entre las materias primas y los cationes y aniones aportados a la composición.



**Figura 37.** Relación entre materias primas y cationes y aniones aportados a la composición.

### 4.3. Nomenclatura y composiciones formuladas

En las tablas 5 y 6 se presentan las composiciones formuladas para cada uno de los sistemas vítreos estudiados junto con la nomenclatura con la que se hará referencia a los mismos durante la presente memoria.

En la Tabla 5 se recogen tres sistemas vítreos que responden a la composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (siendo M= Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso), en los cuales se ha estudiado la sustitución de oxígeno por nitrógeno y/o flúor.

Asimismo, en la Tabla 6 se recogen cuatro sistemas vítreos que responden a la composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y), en los cuales se ha estudiado la sustitución de Ca por M.

Obsérvese que los sistemas vítreos 2 y 3 se encuentran presentes, simultáneamente, en las tablas 5 y 6; se ha preferido mantener esta duplicidad para favorecer la comprensión del lector. En consecuencia, el número total de sistemas estudiados ha sido de cinco.

**Tabla 5.** Nomenclatura y composiciones formuladas para los sistemas vítreos, basados en la sustitución de O por N y/o F, de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F).

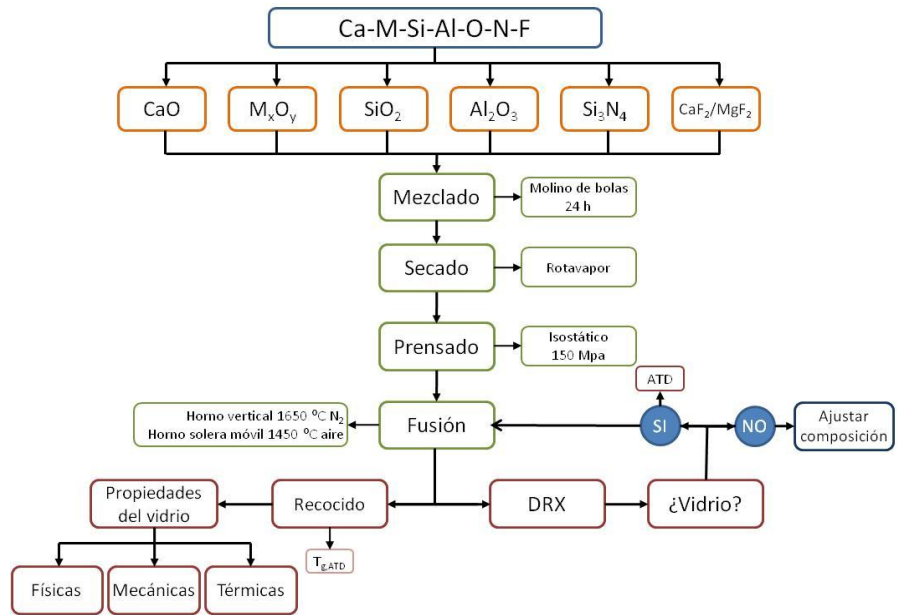
		Composición de cada vidrio (% eq)								
		Ca	Y	Mg	Si	Al	O	N	F	
Sistemas vítreos, basados en la sustitución de O por N y/o F, de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F)	Sistema vítreo Ca-Ca	20			50	30	100	0		
							99	1		
							97	0	3	
							95	5		
							93	7		
							90	0		
							89	1		
							87	10	3	
							85	5		
							83	7		
							80	0		
							79	1		
							77	20	3	
							75	5		
	73	7								
		Sistema vítreo Ca-Y	10	10		50	30	100	0	
	99							1		
	97							0	3	
	95							5		
	93							7		
	90							0		
	89							1		
	87							10	3	
	85							5		
	83							7		
	80							0		
	79							1		
	77							20	3	
75	5									
73	7									
	Sistema vítreo Ca-Mg	10		10	50	30	90	0		
89							10	1		
87							3			
80							0			
79							20	1		
77							1			
	Sistema vítreo Ca-Mg	15		15	55	15	100	0		
99							1			
97							0	3		
95							5			
90							0			
89							1			
87							10	3		
85							5			
85							0			
84							1			
82							15	3		
80							5			

**Tabla 6.** Nomenclatura y composiciones formuladas para los Sistemas vítreos, basados en la sustitución de Ca por M, de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F.

		Composición de cada vidrio (% eq)									
		Ca	Mg	Er	Nd	Y	Si	Al	O	N	F
Sistemas vítreos, basados en la sustitución de Ca por M, de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F	Sistema vítreo Ca-Mg	20	0								
		25	5								
		20	10								
		15	15				55	15	85	10	5
		10	20								
		5	25								
		0	30								
	Sistema vítreo Ca-Er	29		1							
		27		3							
		25		5							
		20		10			55	15	85	10	5
		15		15							
		10		20							
	Sistema vítreo Ca-Nd	25			5						
		20			10						
		15			15						
		10			20		55	15	85	10	5
	Sistema vítreo Ca-Y	20				10					
		10				20					
		20				0					
15					5						
10					10	50	30	75	20	5	
5				15							

#### 4.4. Procedimiento experimental para la obtención de los vidrios

El procedimiento experimental que se ha seguido para preparar todas las composiciones se muestra esquemáticamente en la Figura 38, pudiendo destacar tres etapas del proceso (mezclado, prensado y fusión y recocido), las cuales se detallan a continuación.



**Figura 38.** Representación esquemática del procedimiento experimental para la preparación de muestras.

#### 4.4.1. Mezclado

La dosificación de las materias primas se realizó por pesada, preparando muestras de 50 g para cada una de las composiciones estudiadas. El proceso de mezclado se realizó por vía húmeda, en un molino planetario, utilizando isopropanol como medio dispersante, y empleando un tiempo de mezclado de 4 horas. Para el secado de la mezcla se utilizó un evaporador rotativo, introduciendo posteriormente el material seco en estufa a 105°C durante 12 horas

#### 4.4.2. Prensado

A continuación, la mezcla seca de materias primas se compactó en frío, utilizando una prensa isostática, a una presión máxima de 150 MPa. La compactación del material permitió reducir el volumen de la masa empleada hasta ajustarlo a la capacidad del crisol de grafito utilizado en la etapa posterior de fusión.

### 4.4.3. Fusión y recocido

Inicialmente se fundieron mezclas de 15 g a la temperatura máxima de 1650 °C, utilizando crisoles de grafito recubiertos en su pared interior con nitruro de boro, evitando el contacto directo entre el fundido y el crisol y, con esto, la contaminación de la muestra (Figura 39). Este recubrimiento no implica ninguna contaminación del vidrio, ya que la reacción entre el nitruro de boro y el fundido de oxinitruro es poco favorable termodinámicamente.

La fusión se realizó en un horno tubular vertical en una atmósfera de nitrógeno a 0,1 MPa durante 1 hora. Transcurrido este tiempo, el crisol se extrajo rápidamente de la zona caliente del horno, realizando un enfriamiento, en aire, súbito (o *quenching*) del fundido (Figura 39).



**Figura 39.** Crisol de grafito con su pared interior recubierta de nitruro de boro (izquierda) y Vidrio recién extraído del horno (derecha).

Una vez enfriadas, las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonidos y se pulieron a mano con papel de SiC de 76  $\mu\text{m}$  para eliminar la capa superficial de nitruro de boro adherida. Posteriormente, las muestras se cortaron, secaron y molturaron, con el fin de acondicionarlas para su posterior caracterización: determinación de su naturaleza amorfa o cristalina por DRX y determinación de su temperatura de transición vítrea por ATD. Las composiciones amorfas fueron seleccionadas y fundidas de nuevo, utilizando esta vez una masa de la mezcla inicial de 35 g. En este caso, el fundido se coló en un molde de grafito precalentado a la  $T_{g,ATD}$  del vidrio, introduciéndolo posteriormente (fundido y molde) en un horno eléctrico a esta misma temperatura de transición vítrea durante una hora (Figura 40). Transcurrido este tiempo, el molde (con el fundido) se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente.



**Figura 40.** Colado de un vidrio en un molde precalentado a su  $T_{g,ATD}$ . Para realizar la operación de manera óptima se requieren dos personas.

Las composiciones de vidrios de óxidos, es decir, aquellas que no contienen nitrógeno en su composición, se fundieron en un horno de solera móvil a 1450 °C, utilizando atmósfera de aire y crisoles de alúmina.

## 4.5. Cálculo de parámetros característicos de una red vítrea

### 4.5.1. Densidad de reticulación

La densidad de reticulación (en inglés *crosslink density*,  $CLD$ ) de un vidrio de aluminosilicato modificado con calcio se puede calcular utilizando las siguientes expresiones, en las que los corchetes representan fracciones molares:

$$CLD = \frac{N_{PCL} - N_T}{N_{FC}} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

- $N_{PCL}$ : número de enlaces potenciales (*potential crosslinks*), dado por:

$$N_{PCL} = 2[SiO_2] + 4[Al_2O_3] \quad (\text{Ec. 19})$$

- $N_T$ : número de terminaciones de la red vítrea, calculadas como la diferencia entre el número oxígenos no-puente más el de átomos de flúor y la carga

necesaria para compensar los tetraedros de Al, es decir, equivaldría a los oxígenos no-puente que dejarían de generarse debido a la compensación de carga realizada por el catión modificador. Así, se tiene que:

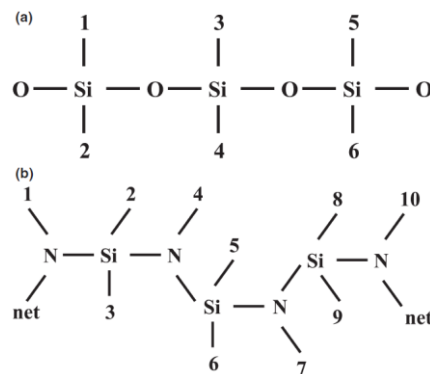
$$N_T = \{2[CaO] + 4[CaF_2]\} - 2[Al_2O_3] \quad (\text{Ec. 20})$$

- $N_{FC}$ : número de cationes formadores de red, que puede determinarse según:

$$N_{FC} = [SiO_2] + 2[Al_2O_3] \quad (\text{Ec. 21})$$

Cabe destacar la presunción de que la totalidad del Al está ocupando posiciones tetraédricas, es decir, que todo el Al actúa como formador de red.

La introducción de nitrógeno, como sustituto del oxígeno, supone la sustitución en la red de 3 grupos  $SiO_2$  por un grupo  $Si_3N_4$ . La Figura 41(a) muestra una unidad estructural  $Si_3O_4$  con 6 enlaces, mientras que en la Figura 41(b) se representa una unidad estructural  $Si_3N_4$  con 10 enlaces. Esta diferencia en el número de enlaces se justifica por los enlaces adicionales que introduce cada átomo de nitrógeno.



**Figura 41.** Representación esquemática de la sustitución de un grupo estructural  $Si_3O_4$  (a) por un grupo estructural  $Si_3N_4$  (b), indicando el número de enlaces asociado con cada especie. (net = *network*, es decir, red). (Hanifi et al., 2012a).

Teniendo en cuenta este hecho, las ecuaciones 19 y 21 pueden reescribirse para introducir el efecto de la introducción de nitrógeno, con lo cual se obtiene:

$$N_{PCL} = 2[SiO_2] + 4[Al_2O_3] + 10[Si_3N_4] \quad (\text{Ec. 22})$$

$$N_{FC} = [SiO_2] + 2[Al_2O_3] + 3[Si_3N_4] \quad (\text{Ec. 23})$$

Las ecuaciones 20, 22 y 23, junto con la 18, son las que se han empleado en el cálculo de la densidad de reticulación ( $CLD$ ) para cada composición.



### 4.5.2. Intensidad de campo catiónico efectiva

La intensidad de campo catiónico efectiva (*ECFS*, *effective cationic field strength*) de una composición con cationes modificadores mixtos  $M_1$  y  $M_2$  se calculó mediante la expresión:

$$ECFS = CFS_{M1} \cdot \frac{C_{M1}}{C_{M1} + C_{M2}} + CFS_{M2} \cdot \frac{C_{M2}}{C_{M1} + C_{M2}} \quad (\text{Ec. 24})$$

Donde:

- $CFS_{M1}$  y  $CFS_{M2}$ : intensidad de campo catiónico de los metales 1 y 2, calculados según:

$$CFS_{Mi} = \frac{v_i}{r_i^2} \quad (\text{Ec. 25})$$

Siendo  $v_i$  y  $r_i$  la valencia y el radio iónico del catión metálico, respectivamente.

- $C_{M1}$  y  $C_{M2}$ : concentraciones de los metales 1 y 2 en porcentaje atómico.

### 4.5.3. Tetraedros por catión modificador

El número de tetraedros por catión modificador (*TpM*) de una composición con cationes modificadores mixtos  $M_1$  y  $M_2$  se determinó mediante la siguiente expresión:

$$TpM = \frac{[Si] + [Al]}{[M_1] + [M_2]} \quad (\text{Ec. 26})$$

En la que [X] representa la fracción atómica del ion X en la fórmula del vidrio.

## 4.6. Análisis de resultados

Se procurará obtener correlaciones entre las propiedades determinadas experimentalmente (según el capítulo 3 de esta memoria) con la composición vítrea y con alguno de los parámetros característicos de la red vítrea (calculados según al apartado 4.5.).

En el caso de que alguna de estas correlaciones sea lineal, en el intervalo estudiado, a la pendiente de la línea recta experimental se le denominará gradiente.

## **Capítulo 5**

### **Resultados y discusión**



En este trabajo se analizan las propiedades físicas, mecánicas y térmicas de varios sistemas de oxinitruro de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) con diferentes contenidos de aniones y cationes. Drew y sus colaboradores (1981) sugirieron que los efectos de la incorporación de aniones y cationes en una composición vítrea deben ser estudiados independientemente, ya que los cambios en la densidad de reticulación pueden deberse tanto a la sustitución de unos (aniones) como de los otros (cationes). Otro motivo se encuentra en el hecho que algunas propiedades, tales como la microdureza o la temperatura de transición vítrea, varían mucho con la intensidad de campo catiónico, la polarizabilidad o los índices de coordinación de otros cationes en la red vítrea (Ramesh et al., 1997; Hampshire, 2003). Por tanto, el efecto de la composición en las propiedades solamente puede abordarse mediante un estudio sistemático.

Por lo anteriormente expuesto, este apartado se ha dividido en dos subapartados. En el primero, se analiza el efecto de la sustitución sistemática de oxígeno por nitrógeno y/o flúor, manteniendo la relación catiónica constante, la cual es 20Ca:50Si:30Al (en % eq). Las relaciones Ca:Al y Al:Si se han escogido para mantener el aluminio en coordinación tetraédrica, ya que éstas son 1:1 ( $>1:2$ ) y 1:1,25 ( $<1:1$ ), respectivamente. En el segundo sistema estudiado, se reemplazan 10 equivalentes de Ca por 10 de Y, siendo la relación M:Al de 0,83:1, todavía superior al límite de 1:2. Por tanto, se espera que en ambos casos los átomos de aluminio entren en la red vítrea como unidades tetraédricas  $[AlO_4]$ , con la formación de enlaces Al-F. Esto evitará la formación indeseada de los enlaces Si-F que conducen a la pérdida de flúor mediante la formación de  $SiF_4$ , tal como se ha comentado anteriormente (Hill et al., 1999). En el tercer sistema estudiado se sustituye Ca por Mg, por lo que, al ser ambos divalentes, los ratios se mantienen constantes.

Los resultados correspondientes a los sistemas Ca y Ca-Y han sido ya publicados en el *Journal of the American Ceramic Society* con el título “*Properties of Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F glasses: independent and additive effects of fluorine and nitrogen*”. Asimismo, se han presentado, en sendas ponencias, en los congresos ECERS’07 y SECV’07, con los títulos respectivos de “*Independent and additive affects of nitrogen and fluorine on the properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers*” y “*Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F. Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno*”, respectivamente. Tanto las ponencias como el artículo mencionado se adjuntan en los anexos que acompañan a esta memoria.

En el apartado 5.2 se investiga el efecto de la sustitución progresiva de calcio por otros cationes divalentes (magnesio) o trivalentes (itrio, erbio, neodimio) en las propiedades de vidrios con una relación aniónica constante de 85O:10N:5F (en % eq). La relación catiónica de referencia en este caso es 30(Ca+M):55Si:15Al, siendo M cualquiera de los cationes analizados. En este caso, la relación (Ca+M):Al oscila entre 2,34:1 y 3:1, siendo en cualquier caso muy superior al límite establecido de 1:2, tal como se ha comentado. Igualmente, la relación Al:Si es 1:2,75, en este caso inferior al límite 1:1 recomendado. En consecuencia, de acuerdo con lo establecido líneas arriba, ambos favorecen la presencia del aluminio en posiciones tetraédricas. Los resultados de este apartado han sido publicados en el *Journal of the American Ceramic Society* con el título “*Factors controlling properties of Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd or Ca-Y-modified aluminosilicate glasses containing nitrogen and fluorine*”, artículo también incluido en el anexo de la presente memoria.

## **5.1. Efecto de la sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor en tres sistemas vítreos de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (donde M=Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso)**

### **5.1.1. Sistema vítreo Ca-Ca**

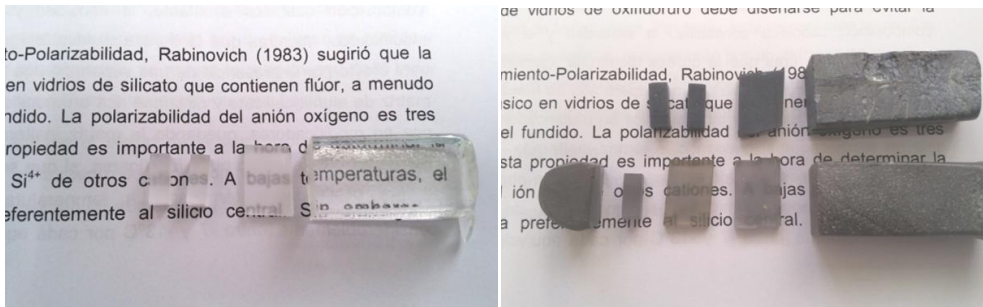
En la Tabla 7 se muestran las composiciones del sistema vítreo Ca-Ca con una composición catiónica fija y diferentes contenidos en flúor y nitrógeno, así como su apariencia, transparencia, color y naturaleza de los fundidos determinada por DRX.

**Tabla 7.** Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Composición (% eq)						Apariencia	Transparencia (1,5 mm)	Color	DRX
Ca	Si	Al	O	N	F				
<i>Serie 0N</i>									
			100	0	0	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
			99	0	1	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
20	50	30	97	0	3	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
			95	0	5	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
			93	0	7	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
<i>Serie 10N</i>									
			90	10	0	Denso	Sí	Negro	Amorfo
			89	10	1	Denso	Sí	Negro	Amorfo
20	50	30	87	10	3	Denso-NH*	No	Gris oscuro	Amorfo
			85	10	5	Denso-NH*	Sí	Gris oscuro	Amorfo
			83	10	7	Denso-NH*	Sí	Gris oscuro	Amorfo
<i>Serie 20N</i>									
			80	20	0	Poroso	Sí	Negro	Amorfo
			79	20	1	Denso	Sí	Negro	Amorfo
20	50	30	77	20	3	Denso	Sí	Negro	Amorfo
			75	20	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
			73	20	7	Denso	No	Gris	Amorfo

\*NH = No homogéneo

La mayor parte de las muestras son transparentes a la luz (con un espesor de 1,5 mm). En la Figura 42 se pueden observar los diferentes niveles de transparencia de una muestra de oxifluoruro (izquierda) y dos de oxifluoronitruro (derecha). En esta última, se observa como, de los vidrios de oxifluoronitruro fotografiados, únicamente la muestra inferior presenta cierta transparencia a la luz.



**Figura 42.** Imagen de un vidrio de oxifluoruro (izquierda) y de dos vidrios de oxifluoronitruro (derecha) con diferente transparencia.

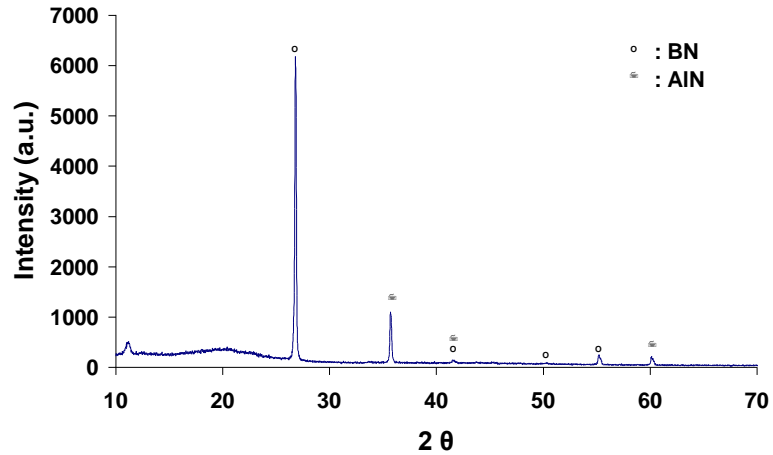
Todas las composiciones, como revela la técnica de DRX, son de naturaleza amorfa. Esto corrobora las suposiciones previamente establecidas, puesto que la composición catiónica está situada dentro de la región de formación de vidrio para un contenido en nitrógeno de 20 % eq (0 % eq flúor) que publicó Drew (1981) y también dentro de la región de formación de vidrio para 20 % eq de nitrógeno y 5 % eq de flúor que reportó Hanifi et al. (2011).

La composición 20Ca:50Si:30Al:80O:20N presenta una cantidad apreciable de burbujas atrapadas en su interior probablemente por el nitrógeno desprendido durante la fusión del material, tal y como Rouxel y sus colaboradores mencionaron en su trabajo (2005). Sin embargo, en la composición fundida a 1700°C se reduce de forma drástica la presencia de burbujas ocluidas, lo que sugiere una reducción de la viscosidad del fundido. De esta misma forma, las composiciones formuladas con flúor no presentan burbujas ocluidas, incluso para los contenidos en flúor más bajos (1% eq), lo que sugiere que su adición disminuye la viscosidad del fundido notablemente permitiendo el flujo de gases a su través; hecho que corrobora los resultados obtenidos por otros autores (Hill et al., 1999; De Barra y Hill, 2000). El resto de composiciones no presentan estas características y, por tanto, su viscosidad en estado fundido es suficientemente baja como para permitir que estas burbujas de N o F puedan escapar.

Un hecho característico observado tras la fusión de estos vidrios es la presencia de un residuo verde y esponjoso adherido a la capa de nitruro de boro en la parte interna de los crisoles tras la fusión de las composiciones con un contenido en flúor más elevado (5 y 7 % eq). El difractograma de DRX de este residuo sugiere la presencia de nitruro boro (BN) y carburo de silicio (SiC), tal como se muestra en la Figura 43. De acuerdo



con Hanifi (2008), este segundo compuesto debe generarse a partir de la reacción entre el tetrafluoruro de silicio y el carbono de los crisoles de grafito, según:



**Figura 43.** Diffractograma de DRX del residuo verde y esponjoso formado durante la fusión de los vidrios con alto contenido en flúor (Hanifi, 2008).

La liberación de  $\text{SiF}_4$  del fundido sugiere que hay un límite en la incorporación de flúor en este sistema de oxifluoronitruro. Además, puesto que este compuesto es nocivo, se sugiere que la preparación de vidrios con un contenido superior a 7 % eq no es recomendable desde el punto de vista de higiene, seguridad y salud laboral.

#### 5.1.1.1. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades físicas

Los resultados de densidad, volumen molar y compacidad se presentan en la Tabla 8 y su evolución con el contenido en flúor y en nitrógeno se muestran en las figuras 44 a 46. Los errores mostrados en la tabla, obtenidos para un intervalo de confianza del 95% (Mandel, 1967), corresponden a los mayores valores obtenidos, para cada propiedad, en las diferentes composiciones estudiadas. Dichos errores también se muestran en las gráficas.

**Tabla 8.** Densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Composición (% eq)						Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Compacidad
Ca	Si	Al	O	N	F			
<i>Serie 0N</i>								
			100	0	0	2,76	7,99	0,521
			99	0	1	2,76	8,01	0,520
20	50	30	97	0	3	2,77	7,98	0,523
			95	0	5	2,77	7,98	0,525
			93	0	7	2,76	7,99	0,526
<i>Serie 10N</i>								
			90	10	0	2,81	7,87	0,532
			89	10	1	2,81	7,86	0,533
20	50	30	87	10	3	2,80	7,90	0,532
			85	10	5	2,81	7,86	0,536
			83	10	7	2,82	7,86	0,538
<i>Serie 20N</i>								
			80	20	0	2,86	7,75	0,543
			79	20	1	2,85	7,78	0,542
20	50	30	77	20	3	2,86	7,76	0,546
			75	20	5	2,86	7,75	0,548
			73	20	7	2,86	7,75	0,549
<i>Error experimental</i>						± 0,01	± 0,01	± 0,001

Tal como se muestra en las figuras anteriormente mencionadas, la introducción de flúor en la red vítrea no supone ningún cambio en la densidad ni en el volumen molar de los vidrios, mientras que aumenta ligeramente la compacidad. Estos datos resultan de gran interés, puesto que el efecto perturbador que ejerce el flúor en la red debería implicar una disminución de la densidad del vidrio. Sin embargo, esta propiedad está influenciada por dos factores: el peso y el volumen de los átomos en el vidrio. En efecto, la introducción de flúor en la red vítrea implica la sustitución de un átomo de oxígeno ( $O^{2-}$ ) por dos de flúor ( $F^-$ ); y puesto que el peso molecular del oxígeno es 15,9994 g/mol y el del flúor es 18,9984 g/mol, hay un aumento del peso de los átomos que forman la red vítrea. Pero, también debe tenerse en cuenta que cada átomo de oxígeno es sustituido por dos de flúor, los cuales ocuparán aproximadamente el doble de volumen ya que los radios iónicos de ambos iones son

similares (135 pm para el oxígeno frente a 128,5 del flúor). Puesto que la densidad permanece constante, se deduce que el volumen del vidrio aumenta en la misma medida en la que lo hace el peso, de manera que el valor de densidad permanece constante.

Aunque oxígeno y flúor tienen diferentes valores de  $m_i$ , los valores de  $x_i$  se modifican de tal manera que el término  $\sum x_i \cdot m_i$  apenas se ve modificado por la incorporación de flúor. El volumen molar se calcula como el cociente entre  $\sum x_i \cdot m_i$  y la densidad (ver ecuación 6). Dado que la densidad de los vidrios se mantiene constante, el valor del volumen molar permanecerá también invariable:

$$V_m = \frac{\sum^i x_i m_i}{\rho} \quad (\text{Ec. 6})$$

Este hecho es especialmente relevante, ya que la sustitución de un átomo de un  $\text{O}^{2-}$  (radio iónico 135 pm) por dos aniones  $\text{F}^-$  (radio aniónico 128,5 pm) debería conllevar un aumento del volumen molar o de la compacidad, la cual, al menos, puede observarse ligeramente en la Figura 46. En este caso, y a pesar que para cada serie de datos uno de los puntos parece salirse de la tendencia marcada por el resto, el ajuste es bastante lineal, si se tiene en cuenta el error asociado a la determinación de esta propiedad.

Por lo que respecta a la sustitución de oxígeno por nitrógeno, a partir de los datos anteriores se observa que la densidad aumenta linealmente con su contenido. Teniendo en cuenta que la sustitución de 20 % eq de oxígeno por nitrógeno reduce la masa de la red, la mayor densidad de estos vidrios se justifica por una reducción en el volumen a causa de que el nitrógeno es tricoordinado. La disminución del volumen molar y el aumento en la compacidad confirman este efecto. Así mismo, los valores de la ordenada en el origen de la densidad y el volumen molar son prácticamente idénticos para todos los contenidos en flúor. En cambio, en el caso de la compacidad se observa un ligero aumento a medida que lo hace el contenido en flúor.

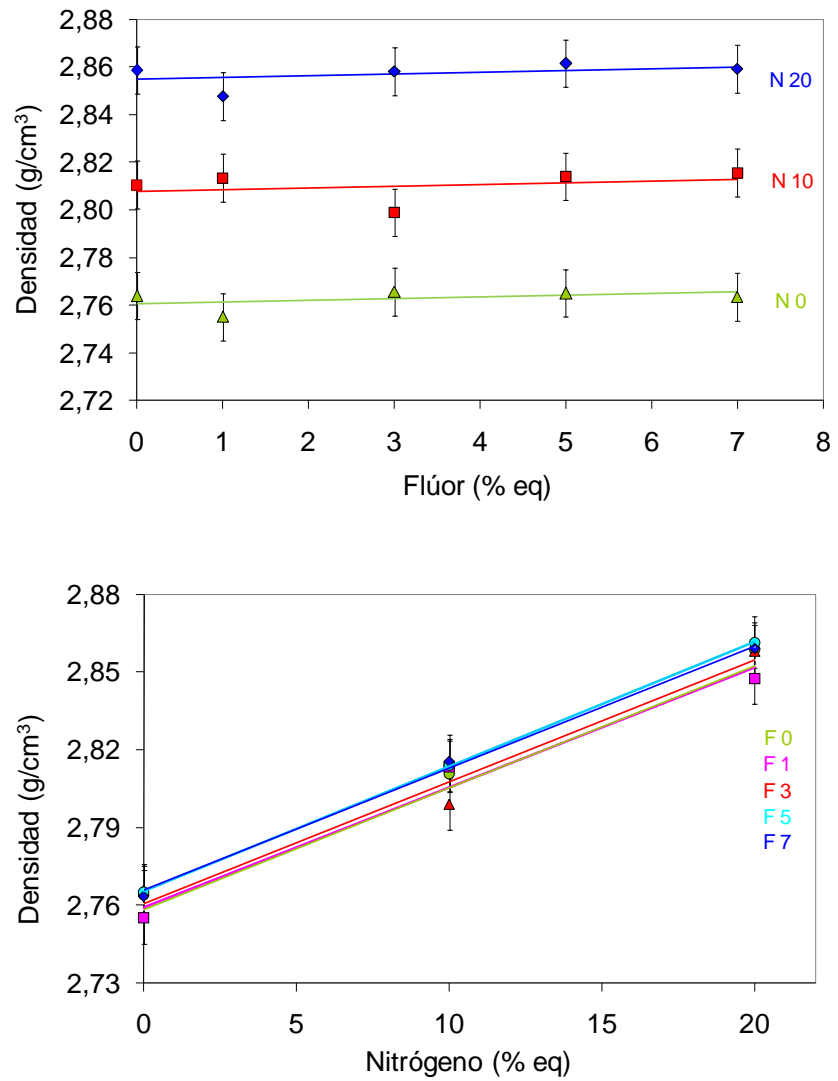
Esta mejora en las propiedades físicas con el contenido en nitrógeno, está de acuerdo con otros estudios previos en vidrios de oxinitruro (Drew et al., 1981, 1983; Hampshire et al., 1985, 1994; Brow y Pantano, 1987; Ramesh et al., 1997; Pomeroy y Hampshire, 2003; Dolekcekic et al., 2004; Pomeroy et al., 2005). En cambio, si se

comparan los vidrios de oxifluoronitruro con los de oxifluoruro, se observa como la densidad aumenta con la incorporación de nitrógeno. Los resultados obtenidos sugieren que el nitrógeno actúa como un reticulador, incluso en presencia de un anión modificador tan fuerte como el flúor.

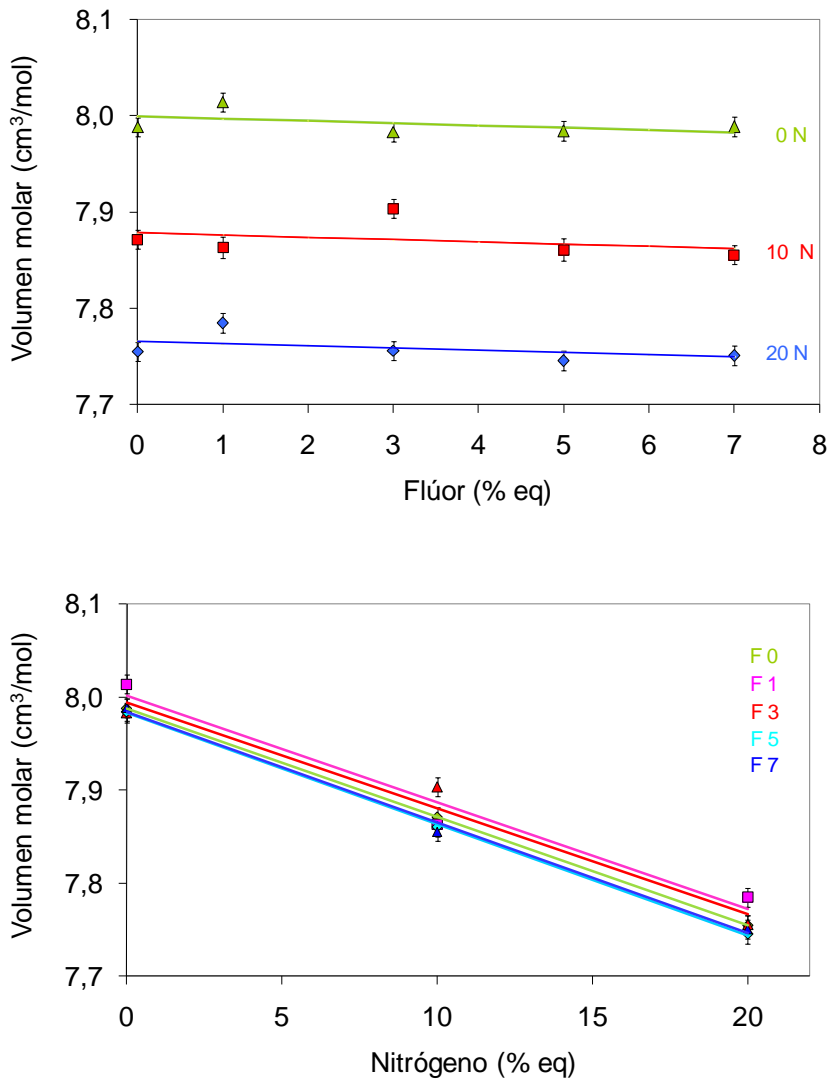
A la vista de los resultados anteriores y puesto que la variación de las propiedades con la composición es lineal, los valores de estas propiedades se han ajustado a la ecuación de una recta por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 9 y en las figuras 44 a 46. En esta tabla también se incluyen los valores de compacidad y volumen molar obtenidos por Hanifi y sus colaboradores (2012a) para vidrios del mismo sistema, con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al, y con contenidos en flúor y nitrógeno de 0-5% eq y 0-20 % eq, respectivamente. Como puede observarse, las tres propiedades se correlacionan linealmente con el contenido en nitrógeno y flúor, con coeficientes de regresión cercanos a 0,99 y con valores de error estándar similares a los obtenidos experimentalmente (tabla 8).

**Tabla 9.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades físicas estudiadas. En cursiva se indican los valores de volumen molar y compacidad calculados por Hanifi et al. (2012a) para vidrios del mismo sistema con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al.

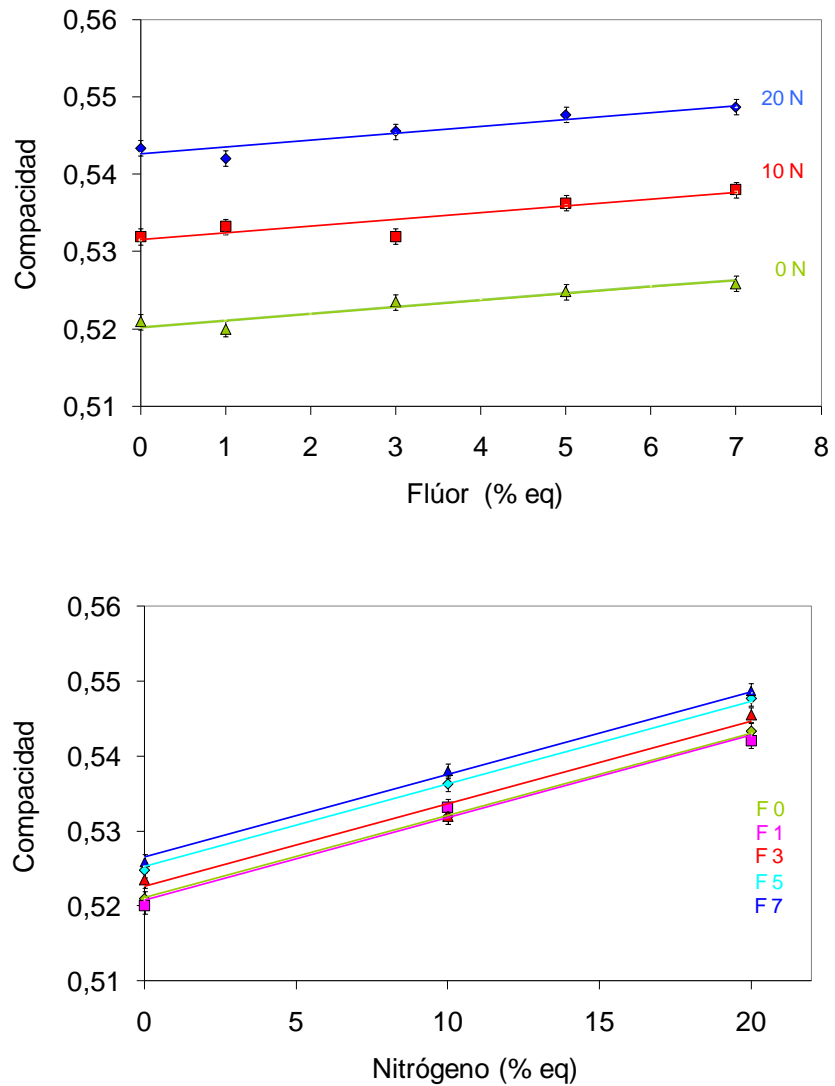
Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>	
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	2,7606	0,0047	0,0007	0,0052	0,9857	
Volumen molar	cm <sup>3</sup> /mol	7,9978	-0,0117	-0,0023	0,0147	0,9815	
		<i>Hanifi et al. (2012a)</i>	<i>7,99</i>	<i>-0,008</i>	<i>0,004</i>	<i>0,0090</i>	<i>0,9929</i>
Compacidad		0,5202	0,0011	0,0009	0,0010	0,9914	
		<i>Hanifi et al. (2012a)</i>	<i>0,522</i>	<i>0,0007</i>	<i>-0,0001</i>	<i>0,0006</i>	<i>0,9963</i>



**Figura 44.** Relación entre la densidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (izquierda) y nitrógeno (derecha). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 45.** Relación entre el volumen molar de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (izquierda) y nitrógeno (derecha). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 46.** Relación entre la compactidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (izquierda) y nitrógeno (derecha). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

Del análisis de ambos estudios se desprende que, aunque tanto los gradientes como los valores del error estándar obtenidos son ligeramente superiores a los de Hanifi et al. (2012a), estos corroboran los resultados previos, ampliando el intervalo de estudio para otros valores de relación catiónica.

Los valores mostrados en la Tabla 9 permiten calcular el efecto del flúor y el nitrógeno sobre una propiedad dada. De esta forma, por ejemplo, el valor de la compacidad puede expresarse como:

$$C = 0,5202 + 0,0011 \cdot [N] + 0,0009 \cdot [F] \quad (\text{Ec. 28})$$

Siendo [N] y [F] las concentraciones de nitrógeno y flúor en porcentaje equivalente (% eq), respectivamente. Así, por ejemplo, para 10 % eq de nitrógeno y 5 % eq de flúor se obtendría que el valor calculado es de 0,5357, frente al de 0,536 obtenido experimentalmente. Por tanto, la bondad del ajuste y la concordancia entre los valores experimentales y los calculados mediante la expresión empírica obtenida para cada una de estas propiedades permite afirmar que la sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor es independiente y aditiva para los vidrios de Ca-Si-Al-oxifluoronitruro estudiados.

#### **5.1.1.2. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades mecánicas**

Los valores de las propiedades mecánicas de los vidrios estudiados se presentan en la Tabla 10 junto con el valor más alto del error de medida para cada una de ellas. Estos mismos resultados se muestran en la Figura 50 (microdureza) y la Figura 51 (módulo de Young).

Como se muestra en la Figura 50, la microdureza de los vidrios con un contenido en nitrógeno de 0 y 10 % eq se mantiene constante con el aumento del contenido en flúor. Así los valores para 0 y 7 % eq en flúor son similares y puede considerarse que la dispersión de los puntos experimentales está dentro del error experimental. En cambio, la microdureza de los vidrios con 20 % eq en nitrógeno disminuye conforme aumenta su contenido en flúor, siguiendo una tendencia prácticamente lineal.



**Tabla 10.** Composiciones y propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Composición (% eq)						Microdureza (GPa)	Módulo de Young ( <i>E</i> ) (GPa)	Módulo de cizalladura ( <i>G</i> ) (GPa)	Módulo de compresibilidad ( <i>B</i> ) (GPa)	Coeficiente de Poisson ( $\nu$ )
Ca	Si	Al	O	N	F					
<i>Serie 0N</i>										
			100	0	0	6,14	90,2	36,0	60,9	0,25
			99	0	1	6,08	90,5	36,1	61,4	0,25
20	50	30	97	0	3	6,19	91,9	36,9	59,7	0,24
			95	0	5	6,26	91,2	36,6	60,3	0,25
			93	0	7	6,04	89,3	35,7	60,0	0,25
<i>Serie 10N</i>										
			90	10	0	6,77	99,1	39,7	65,9	0,25
			89	10	1	6,99	99,5	39,7	67,4	0,25
20	50	30	87	10	3	6,78	98,5	39,4	65,7	0,25
			85	10	5	6,60	99,2	39,7	66,1	0,25
			83	10	7	6,62	96,1	38,4	64,6	0,25
<i>Serie 20N</i>										
			80	20	0	7,89	107,8	43,3	70,6	0,25
			79	20	1	7,66	108,7	43,6	71,7	0,25
20	50	30	77	20	3	7,57	107,2	42,7	72,9	0,25
			75	20	5	7,42	110,3	43,8	75,9	0,26
			73	20	7	7,05	104,8	41,8	71,1	0,25
<i>Error experimental</i>						$\pm 0,12$	$\pm 1,9$	$\pm 1,0$	$\pm 1,9$	$\pm 0,01$

Por lo que respecta al módulo de Young (*E*) y al módulo de cizalladura (*G*), el análisis de los datos mostrados en la Tabla 10 y en la Figura 51 (únicamente para el caso de *E*) pone de manifiesto que ambas propiedades son independientes del contenido en flúor de los vidrios, para los tres contenidos en nitrógeno estudiados. Es decir, todo parece indicar que estas dos propiedades no se ven afectadas por el contenido en flúor presente en la red vítrea. De hecho, el módulo de Young es una función directa de la fuerza de enlace atómico y está estrechamente relacionada con la compacidad de la red vítrea tal como se mostrará más adelante en este mismo apartado. En efecto, que el módulo de Young se mantenga constante se justifica con el hecho que la compacidad sea independiente del contenido en flúor de la red vítrea.

En principio, podría asumirse que el papel perturbador del flúor aparece sólo para los vidrios con un alto contenido en nitrógeno, contrarrestando el efecto de refuerzo en la

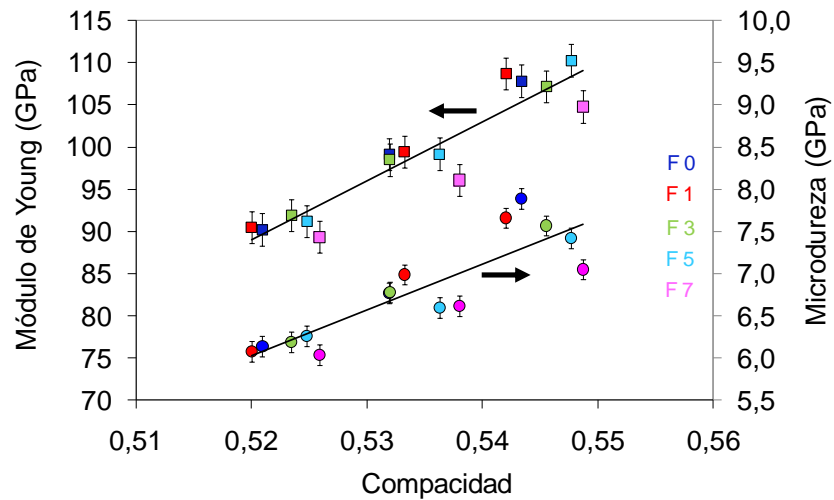
red vítrea que tiene el nitrógeno. Asimismo, se podría sugerir que esta disminución podría ser debida a una mayor pérdida de nitrógeno en estos vidrios. Sin embargo, tal pérdida de nitrógeno debería reflejarse en ambas propiedades y este papel perturbador sólo aparece reflejado en la microdureza y no en el módulo de Young. Por tanto, todo parece indicar que la adición de flúor tiene una ligera influencia en la microdureza de las composiciones con un mayor contenido en nitrógeno. En todo caso, esta disminución se encuentra dentro del intervalo de error experimental y, por tanto, es poco relevante.

Respecto al efecto del nitrógeno en la microdureza, el módulo de Young y el módulo de cizalladura, se puede comprobar como la tendencia en los tres casos es lineal. Al igual que para las propiedades físicas, estos resultados están en consonancia con los de investigaciones previas en vidrios de oxinitruro (Drew et al., 1981, 1983; Hampshire et al., 1985, 1994; Brow y Pantano, 1987; Ramesh et al., 1997; Pomeroy y Hampshire, 2003; Dolekcekic et al., 2004; Pomeroy et al., 2005). La mejora en las propiedades mecánicas con la sustitución de oxígeno divalente por nitrógeno trivalente sugiere una red vítrea más rígida.

En cuanto al módulo de compresibilidad ( $B$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), como cabía esperar, se pueden aplicar los mismos comentarios que para el módulo de Young ( $E$ ) y el módulo de cizalladura ( $G$ ) ya que son dependientes de las mismas: sus valores no dependen del contenido en flúor, mientras que la incorporación de nitrógeno se traduce en un aumento de estas propiedades. Estos resultados son consistentes con los observados en vidrios de oxifluoronitruro por Hanifi (2008) y en vidrios de oxinitruro por Rouxel et al. (2005).

En estudios previos (Pomeroy et al., 2003a; Rouxel, 2007) se observó que el aumento en el módulo de Young cuando el oxígeno era sustituido por el nitrógeno se debía solamente a un aumento en la compacidad del vidrio. El módulo de Young es el reflejo de la fuerza de enlace media en la red vítrea, y una mayor fuerza de enlace media debería reflejarse en una compacidad del vidrio más alta. Por tanto, ambas propiedades deberían estar relacionadas. A fin de comprobar si este efecto se confirma en vidrios oxi-fluoro-nitrogenados, se ha representado la gráfica pertinente, la cual se muestra en la Figura 47. Como puede comprobarse, la relación entre el módulo de Young y la compacidad del vidrio (línea superior) es razonablemente lineal. Asimismo, en esta gráfica se ha representado la influencia de la compacidad

sobre la microdureza, la cual también sigue una cierta linealidad aunque, en este caso, la dispersión de los puntos es ligeramente superior. En todo caso, parece razonable afirmar, tal como sostienen Hanifi y sus colaboradores (2012a), que un aumento en la densidad de empaquetamiento atómico produce un incremento tanto en el módulo de Young como en la microdureza.



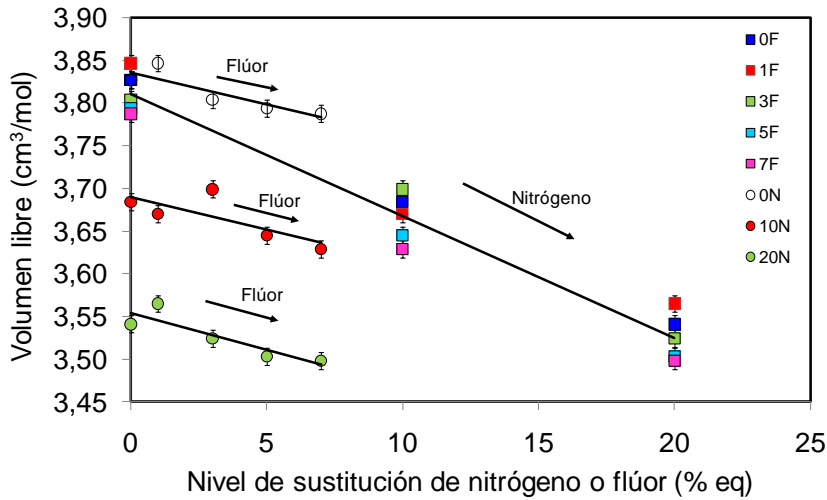
**Figura 47.** Relación entre la compacidad, el módulo de Young (□) y la microdureza (○) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

A partir de esta observación, se hace necesario entender cómo el nitrógeno y el flúor cambian la densidad de empaquetamiento de la red vítrea, es decir, la compacidad. Este parámetro se define como la relación entre el volumen ocupado por un mol de iones y el volumen ocupado por un mol de vidrio. Por tanto, es controlado por el volumen de los iones y el volumen restante, o volumen libre, definiéndose este último como la diferencia entre el volumen molar y el volumen ocupado por los iones.

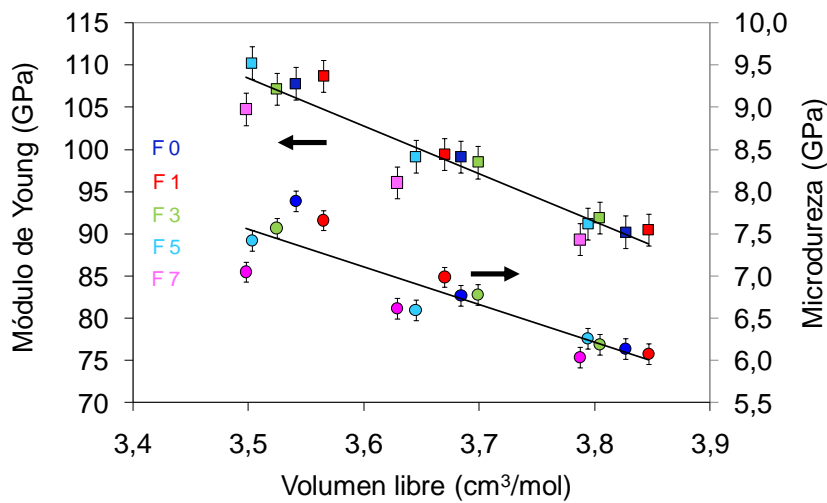
En la Figura 48 se muestra el efecto de la incorporación de nitrógeno y flúor en el volumen libre. La incorporación de flúor conduce a una disminución del volumen libre en la red vítrea, aunque solo de una manera muy ligera ( $-0,0079 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por la incorporación de 1 % eq en F), mientras que el efecto del nitrógeno es mucho más acusado ( $-0,0143 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por la incorporación de 1 % eq en N).

Teniendo en cuenta que el volumen libre controla la compacidad y ésta, a su vez, controla el módulo de Young (Rouxel, 2007), se ha considerado oportuno analizar la influencia del volumen libre sobre la microdureza y el módulo de Young (ver Figura 49). Del análisis de los resultados representados se desprende que existe una relación

razonablemente lineal entre estas dos propiedades mecánicas y el volumen libre de la red vítrea, especialmente en el caso del módulo de Young, tal como señala Pomeroy (2015).



**Figura 48.** Variación del volumen libre con el contenido en flúor o nitrógeno para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca (● contenido en nitrógeno constante y flúor variable, series 0N, 10N y 20N; ■ contenido en flúor constante y nitrógeno variable, series 0F, 1F, 3F, 5F y 7F).



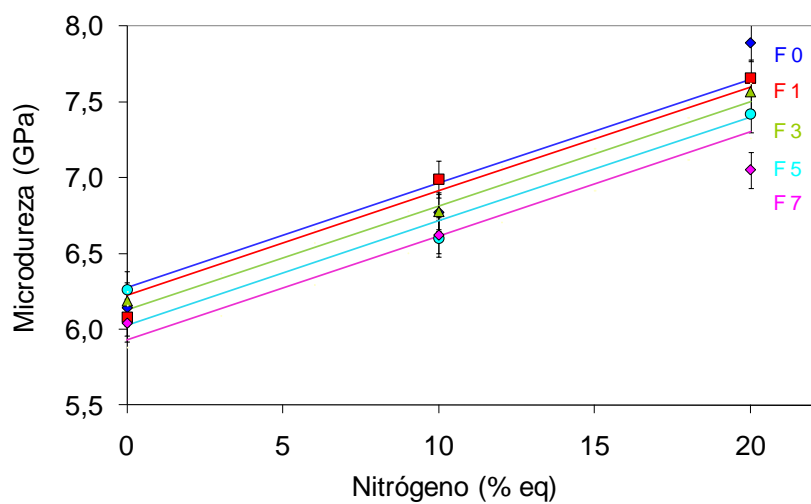
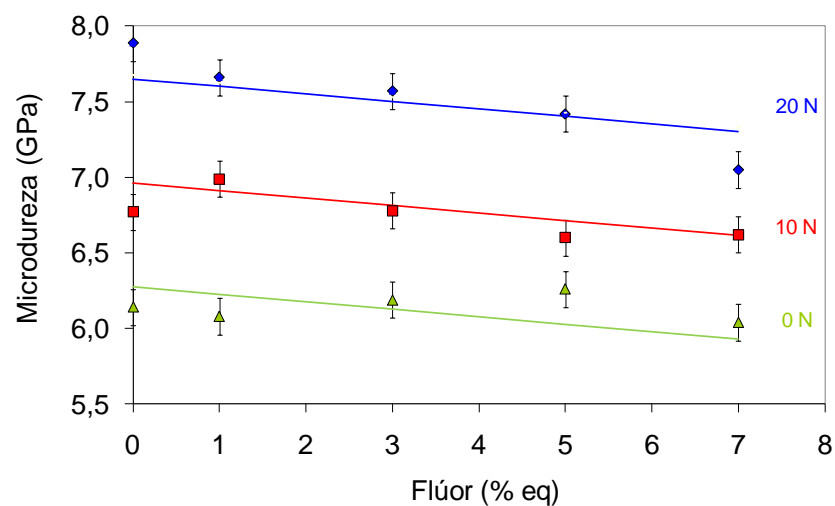
**Figura 49.** Relación entre el volumen libre, el módulo de Young (□) y la microdureza (○), para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Análogamente a lo que se ha realizado con las propiedades físicas, se ha realizado el ajuste lineal por mínimos cuadrados de la microdureza y el módulo de Young a partir

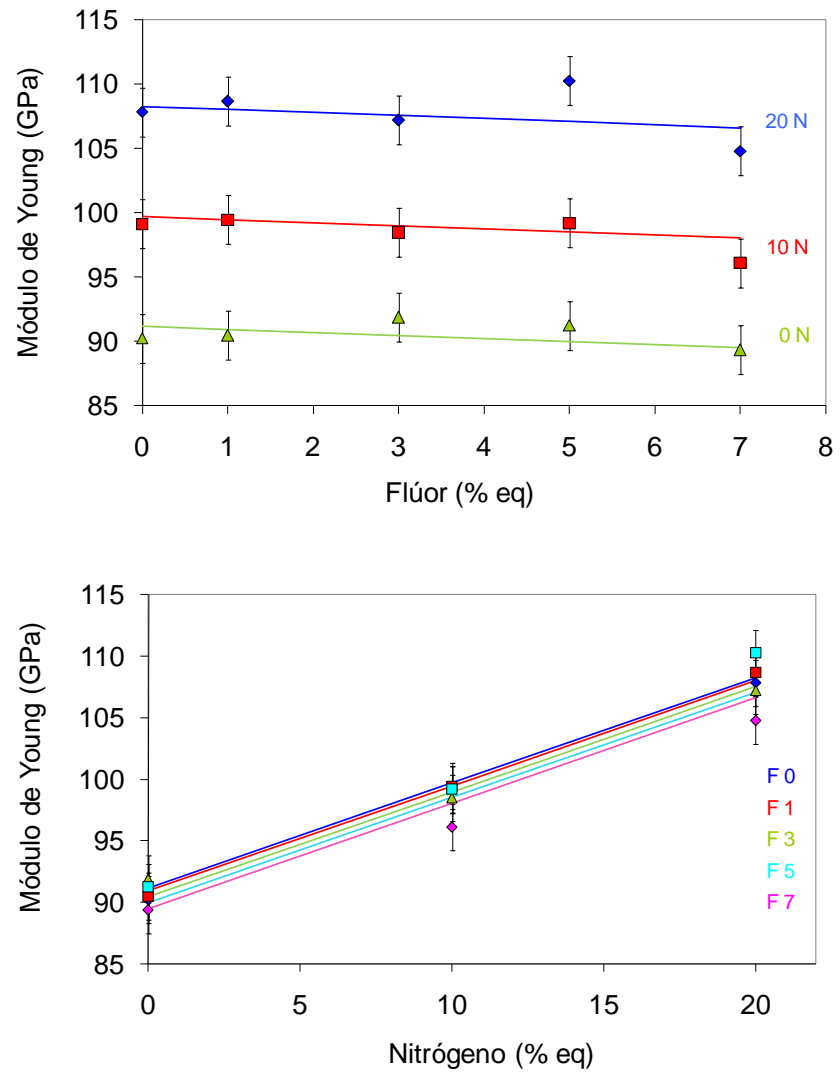
de los valores experimentales (Tabla 11 y figuras 50 y 51). Los resultados muestran que los valores obtenidos para la microdureza son muy similares a los obtenidos por Hanifi et al. (2012a) para el mismo sistema. En cuanto al módulo de Young, parece que el efecto del nitrógeno es superior y el del flúor inferior a los valores publicados en este estudio anterior, aunque, en todo caso, estas desviaciones pueden considerarse despreciables si tenemos en cuenta el error de medida asociado a los valores experimentales.

**Tabla 11.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. En cursiva se indican los valores de microdureza y módulo de Young calculados por Hanifi et al. (2012a) para vidrios del mismo sistema con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al.

Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
Microdureza	GPa	6,27	0,069	-0,050	0,158	0,9435
		<i>6,21</i>	<i>0,061</i>	<i>-0,038</i>	<i>0,104</i>	<i>0,9854</i>
Módulo de Young	GPa	91,20	0,856	-0,238	1,41	0,9687
		<i>93</i>	<i>0,72</i>	<i>-0,46</i>	<i>1,38</i>	<i>0,9816</i>
Módulo de cizalladura (G)	GPa	36,50	0,339	-0,109	0,58	0,9661
Módulo de compresibilidad (B)	GPa	60,45	0,599	-0,045	1,41	0,9375



**Figura 50.** Relación entre la microdureza de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 51.** Relación entre el módulo de Young de los vidrios 20Ca:50Si:30Al y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

Por lo que respecta a los gradientes del módulo de cizalladura y de compresibilidad, solo existen datos del efecto del nitrógeno sobre las mismas (Hanifi, 2008). Al igual que en el caso de la microdureza, los resultados son similares a los obtenidos en el presente estudio, siendo de  $0,30 \text{ \% eq N}^{-1}$  y de  $0,56 \text{ \% eq N}^{-1}$  para el módulo de cizalladura y de compresibilidad, respectivamente.

Los valores mostrados en la Tabla 11 permiten determinar la influencia del contenido en nitrógeno y flúor sobre cualquiera de las propiedades estudiadas. De esta forma, por ejemplo, el valor del módulo de Young puede expresarse como:

$$E = 91,2 + 0,856 \cdot [N] - 0,238 \cdot [F] \quad (\text{GPa}) \quad (\text{Ec. 29})$$

Siendo [N] y [F] las concentraciones de nitrógeno y flúor en porcentaje equivalente (% eq), respectivamente. Así, por ejemplo, para 10 % eq de nitrógeno y 5 % eq de flúor se obtendría un valor calculado de 98,6 GPa frente al valor de 99,2 GPa obtenido experimentalmente. Por tanto, de manera similar a lo establecido para las propiedades físicas, la bondad del ajuste y la concordancia entre los valores experimentales y los calculados mediante la expresión empírica obtenida para cada una de estas propiedades, permite afirmar que la sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor es independiente y aditiva para los vidrios de Ca-Si-Al-oxifluoronitruro estudiados.

### 5.1.1.3. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades térmicas

Los resultados de la caracterización térmica de los vidrios estudiados se recogen en la Tabla 12 y se muestran representados en la Figura 52 (temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ )), 52 (temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ )) y 53 (coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ )). En algunos casos, el error de medida no se representa en las gráficas por ser más pequeño que el propio punto experimental. El análisis de los resultados pone de manifiesto que el flúor reduce las temperaturas de transición vítrea ( $T_{g,ATD}$  y  $T_{g,dil}$ ) y el punto de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) a la vez que aumenta el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) describiendo, en los tres casos, una tendencia prácticamente lineal. Estas tendencias deben justificarse analizando los factores que facilitan el movimiento de las unidades estructurales y reducen la energía necesaria para que éste tenga lugar. Cuando se sustituye oxígeno por flúor, la conectividad de la red vítrea disminuye dado que el flúor es un átomo terminal, es decir, no-puente. Cuando el Al está en posición tetraédrica, y hay suficiente cantidad de éste para garantizar la formación de enlaces Al-F, es de esperar que la sustitución de oxígeno por flúor favorezca la formación de grupos Al-F que resulten en una perturbación ordenada de la estructura del vidrio. Así mismo, en caso de que no haya suficiente Al para enlazarse con el F, existe la idea generalizada que la formación de enlaces Ca-F



también afecta a la conectividad de la red vítrea, lo cual se justifica si se tiene en cuenta la sustitución que se produce: un grupo en el que el Ca enlaza dos oxígenos no-puente es sustituido por otro en el que hay un oxígeno no-puente y un átomo de flúor (Stamboulis et al., 2004b). De hecho, el nivel de perturbación de la red del vidrio depende fuertemente de la proporción de los enlaces que forma el flúor, ya que el efecto de cada uno de ellos es diferente. Se piensa que la estructura del vidrio se ve mucho más afectada cuando el F se enlaza con el Al o Si, que son los cationes formadores de red, que cuando se enlaza con el Ca.

**Tabla 12.** Composiciones y propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Composición (% eq)						Coeficiente de expansión térmica $\alpha_{300-600} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \cdot 10^6$	Temperatura de transición vítrea			Temp. de reblandecimiento dilatométrico $T_{ds} (^{\circ}\text{C})$
Ca	Si	Al	O	N	F		$T_{g,onset} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,ATD} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,dil} (^{\circ}\text{C})$	
<i>Serie 0N</i>										
			100	0	0	7,62	822	837	778	818
			99	0	1	7,65	784	826	774	809
20	50	30	97	0	3	7,84	736	759	689	727
			95	0	5	7,97	703	726	650	692
			93	0	7	8,56	680	695	624	662
<i>Serie 10N</i>										
			90	10	0	7,19	821	868	812	832
			89	10	1	7,20	798	822	767	813
20	50	30	87	10	3	7,44	752	805	707	754
			85	10	5	7,71	737	756	697	740
			83	10	7	7,66	727	735	645	687
<i>Serie 20N</i>										
			80	20	0	6,81	877	889	840	879
			79	20	1	6,86	841	862	802	841
20	50	30	77	20	3	7,25	795	825	750	799
			75	20	5	7,17	775	788	706	751
			73	20	7	7,36	735	749	665	712
<i>Error experimental</i>						$\pm 0,1$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$

Las composiciones estudiadas han sido diseñadas de manera que  $\text{Al:F} > 1$ ,  $\text{Si:Al} > 1$  y  $\text{Ca:Al} > 0,5$ , con la finalidad que el Al esté en coordinación tetraédrica y haya suficiente Al para enlazarse con el F. De esta forma, el aluminio podría mantener al F

en la estructura del vidrio y la mayoría de los enlaces del flúor serían Al-F, y no Si-F o Ca-F.

Aunque este razonamiento debería ir acompañado de un análisis estructural de estas composiciones, con el fin de corroborar la preferencia estructural del flúor, las tendencias observadas en las propiedades térmicas con el contenido en flúor para los vidrios de oxifluoruro y oxinitruro son lo suficientemente similares como para considerar que ambos sistemas den lugar a iguales enlaces de flúor (grupos Al-F), independientemente, por tanto, de la presencia de nitrógeno.

La adición de nitrógeno mejora la densidad de reticulación de la red por la formación en enlaces  $N\equiv(SiO_3)_3$  y  $-(SiO_3)_2$ . Esto aumenta la energía necesaria para el movimiento de las unidades estructurales, debido a la mayor fuerza de unión entre las mismas (Drew et al., 1983; Hampshire et al., 1985; Leng-Ward y Lewis, 1990; Sun et al., 1996; Pomeroy et al., 2003a, 2003b, 2005; Dolekcekic et al., 2007; Hakeem et al., 2007b; Hampshire y Pomeroy, 2008a, 2008b; Hanifi, 2008). Como se observa en en las figuras 52 a 54, la sustitución de oxígeno por nitrógeno aumenta la temperatura de transición vítrea y la de reblandecimiento dilatométrico, mientras que disminuye el coeficiente de expansión térmica de los vidrios de oxifluoronitruro. Los mayores valores de las temperaturas características de estos vidrios, comparados con los de oxifluoruro para cada uno de los contenidos en flúor, confirman el papel reforzante del nitrógeno en la red vítrea. Cuando el nitrógeno se incorpora en el vidrio, se requiere más energía para alcanzar la viscosidad correspondiente a  $T_g$  o  $T_{ds}$ , en comparación con un vidrio sin nitrógeno. El fenómeno opuesto ocurre cuando se añade flúor. En este caso, se requiere menos energía para que las unidades estructurales puedan moverse y, por tanto, estas temperaturas características son inferiores.

Respecto al coeficiente de expansión térmica, merece la pena destacar que en algunos estudios previos se sostiene que es muy difícil afirmar que exista una relación lineal entre este parámetro y el contenido en nitrógeno (Sun et al., 1996; Hampshire y Pomeroy, 2008a; Hanifi, 2008). Sin embargo, en los resultados obtenidos en el presente trabajo se aprecia una clara tendencia lineal entre este coeficiente y el contenido en flúor o en nitrógeno. En cualquier caso, las variaciones obtenidas son consistentes con los resultados obtenidos en todos los trabajos previos.

De manera análoga a lo que se ha realizado con las propiedades físicas y mecánicas, en la Tabla 13 se presentan los valores del ajuste lineal por mínimos cuadrados de las propiedades térmicas en función del contenido en nitrógeno y flúor. Estos ajustes están representados en las figuras 52 a 54 junto con los puntos experimentales. Los valores obtenidos permiten calcular la influencia del contenido en nitrógeno y flúor sobre cada una de las diferentes propiedades estudiadas. De esta forma, la temperatura de transición vítrea obtenida por análisis térmico diferencial puede expresarse como:

$$T_{g,ATD} = 931,8 + 2,70 \cdot [N] - 19,75 \cdot [F] \quad (\text{Ec. 30})$$

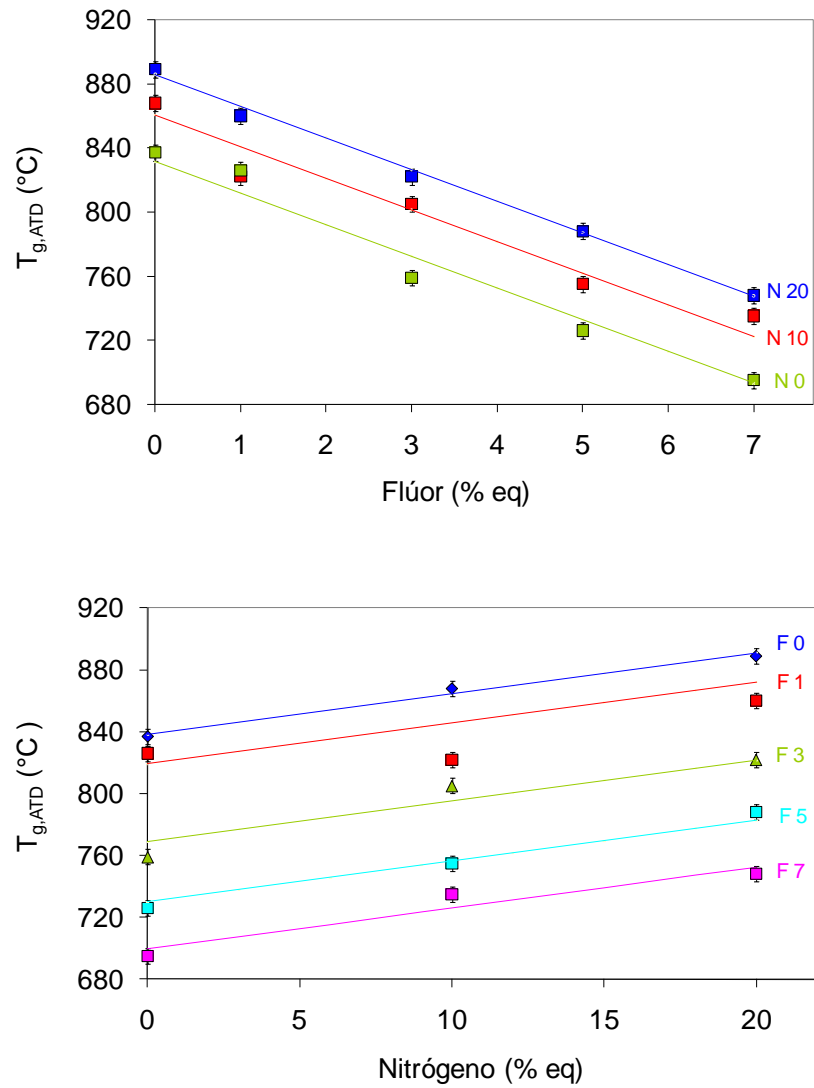
Siendo [N] y [F] las concentraciones de nitrógeno y flúor en porcentaje equivalente (% eq), respectivamente. Así, por ejemplo, para 10 % eq de nitrógeno y 5 % eq de flúor se tiene que el valor calculado es de 759°C frente al de 756°C obtenido de manera experimental. Por tanto, de manera similar a lo establecido para las propiedades físicas y mecánicas, la bondad del ajuste y la concordancia entre los valores experimentales y los calculados mediante la expresión empírica para cada una de estas propiedades permiten afirmar que la sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor es independiente y aditiva para los vidrios de Ca-Si-Al-oxifluoronitruro estudiados.

**Tabla 13.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. En cursiva se indican los valores de  $T_{g,ATD}$  calculados por Hanifi et al. (2012a) para vidrios del mismo sistema con relación catiónica 28Ca:57Si:15Al.

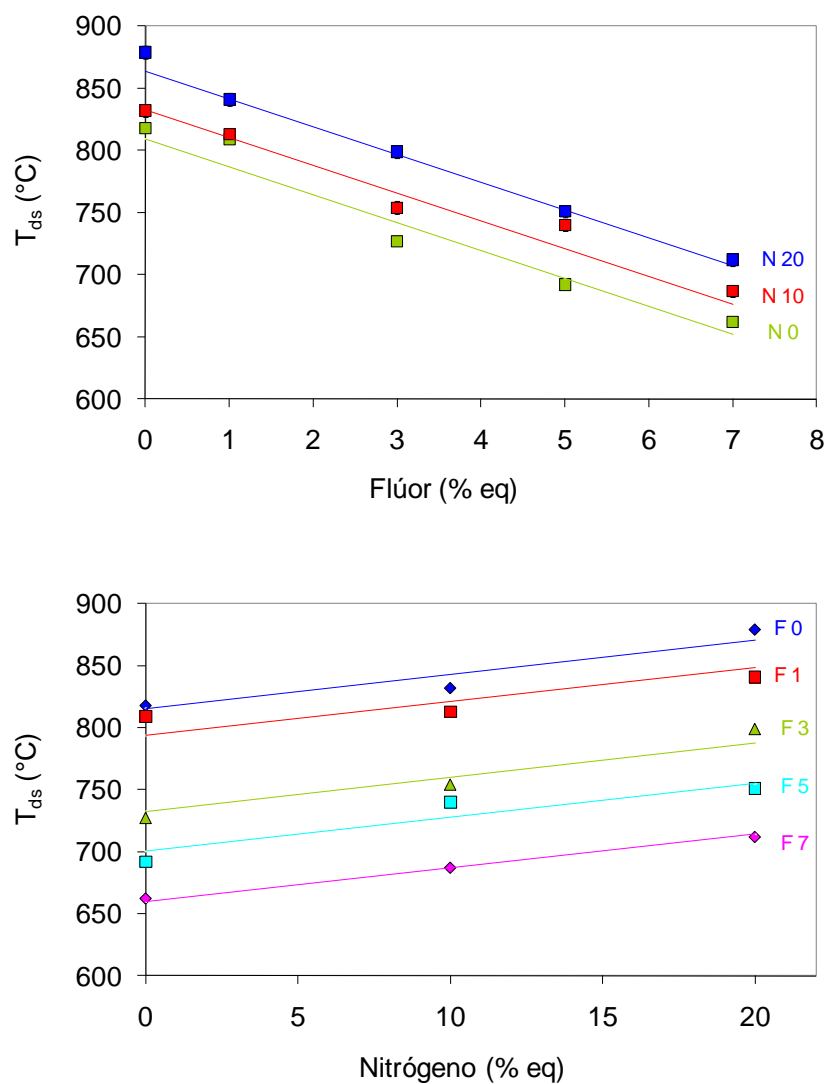
Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
$T_{g,ATD}$	°C	831,8	2,70	-19,65	9,54	0,9764
<i>Hanifi et al. (2012a)</i>		<i>801</i>	<i>2,3</i>	<i>-20,8</i>	<i>6,57</i>	<i>0,9893</i>
$T_{g,dil}$	°C	777,6	2,48	-23,53	13,61	0,9646
$T_{ds}$	°C	809,4	2,84	-22,10	11,38	0,9731
$\alpha_{300-600}$	°C <sup>-1</sup>	7,60	0,094	-0,042	0,129	0,9297

El análisis de los resultados pone de manifiesto la marcada influencia de la incorporación de flúor sobre la temperatura de transición vítrea y de reblandecimiento de las composiciones estudiadas. En efecto, por cada 1 % eq de F, estas temperaturas disminuyen alrededor de 20 °C (-19,7°C/% eq F la  $T_{g,ATD}$ ; -23,5°C/% eq F la  $T_{g,dil}$  y -22,1°C/% eq F la  $T_{ds}$ ). Estos valores están dentro del intervalo obtenido en otros estudios previos en vidrios de oxifluoruro (-14,1°C/% eq F, Hill et al. (1999); entre -7,7°C/% eq F y -13,1°C/% eq F Greene et al., 2003)) y oxifluoronitruro (-20,8 °C/% eq F para la  $T_{g,ATD}$  en el estudio de Hanifi et al. (2012a)).

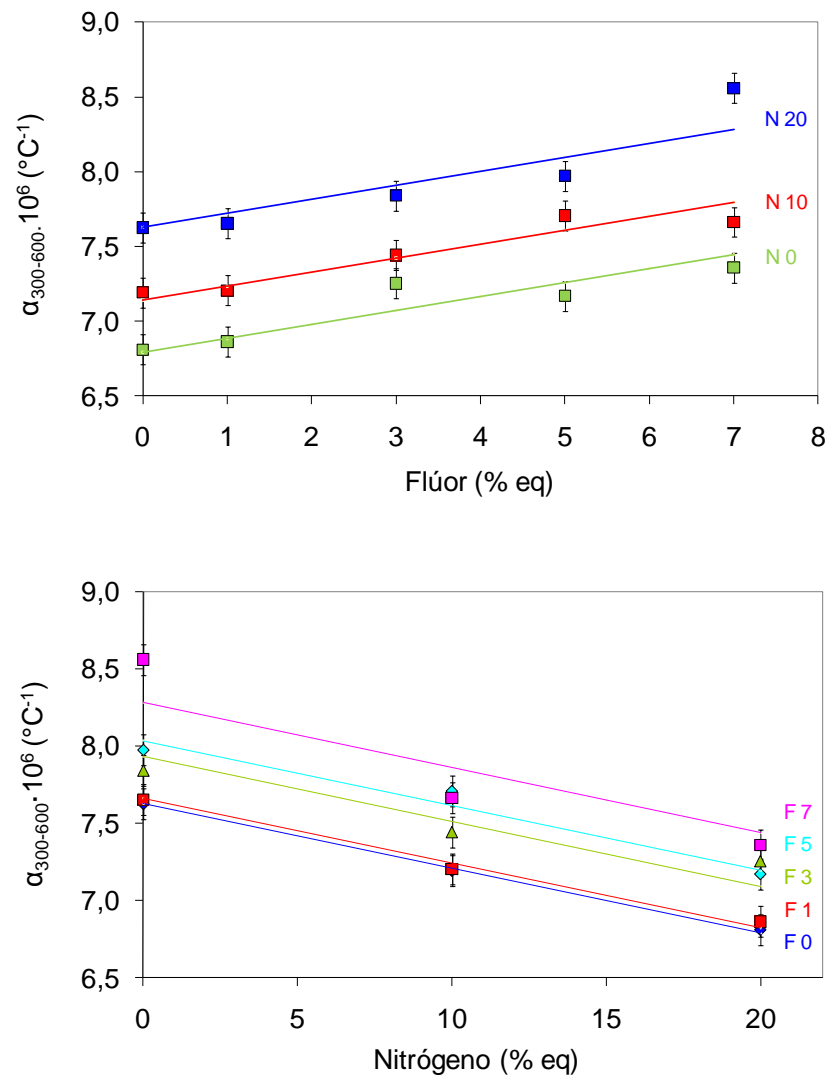
Sin embargo, el efecto del nitrógeno en estas propiedades térmicas es mucho más moderado que el del flúor. Los gradientes obtenidos oscilan entre los 2,48 y los 2,84 °C/% eq N, según la temperatura característica. Nuevamente, estos valores son acordes con los publicados previamente en vidrios de oxinitruro (entre 2,6 y 4,1 °C/% eq N para la  $T_{g,ATD}$  y entre los 2,3 y los 3,8 °C/% eq N para la  $T_{ds}$  según Hampshire y Pomeroy (2008a)) y vidrios de oxifluoronitruro (2,3 °C/% eq N para la  $T_{g,ATD}$  en el estudio de Hanifi et al. (2012a)). De estos datos se desprende que, en lo referente a las propiedades térmicas, el papel constructivo desarrollado por el nitrógeno no es tan intenso como el papel modificador del flúor.



**Figura 52.** Variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 53.** Variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 54.** Variación del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

#### 5.1.1.4. Efecto del flúor y del nitrógeno en el índice de refracción

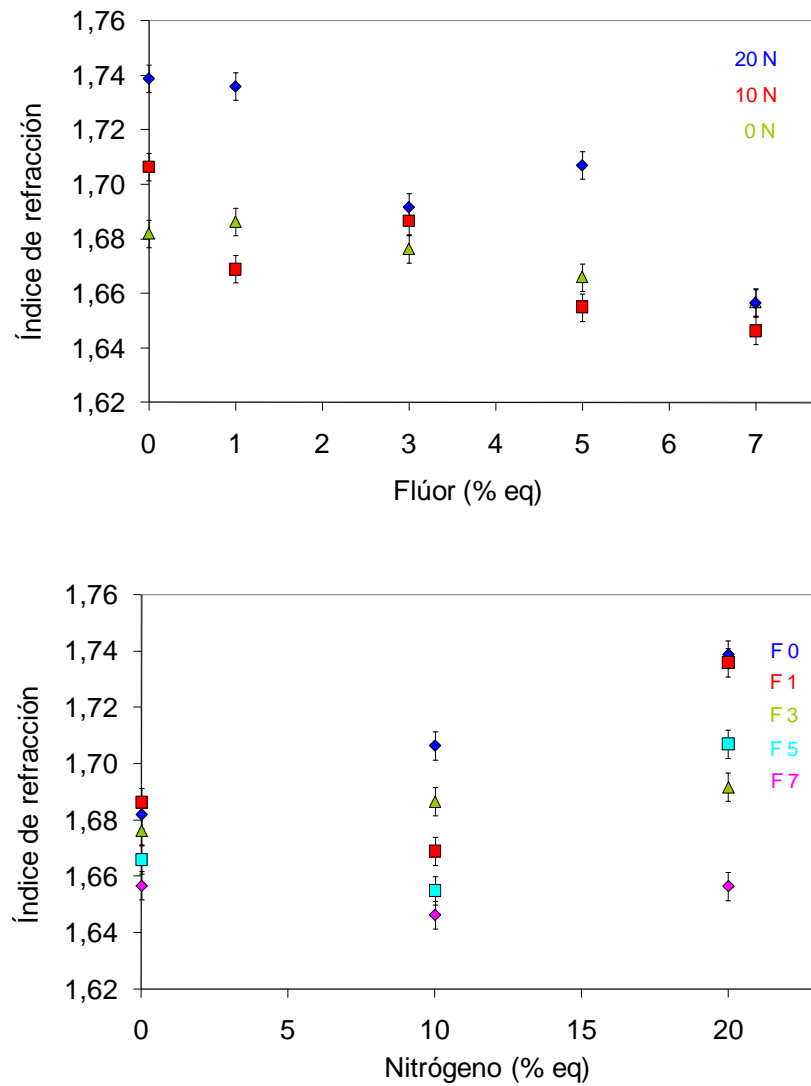
Los valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Ca se muestran en la Tabla 14 y se han representado, en función del contenido en flúor y nitrógeno, en las gráficas mostradas en la Figura 55. Del análisis de dichas gráficas se desprende que los resultados obtenidos no siguen una tendencia

claramente definida, por lo que, contrariamente a lo que ocurre con las propiedades estudiadas hasta el momento, no es posible establecer una relación entre el índice de refracción y el contenido de flúor y/o nitrógeno. En cualquier caso, se puede observar una tendencia general de disminución de esta propiedad con el contenido en flúor y de aumento con el contenido en nitrógeno. Ambas observaciones están de acuerdo con lo publicado por otros autores (Drew, 1986; De Barra y Hill, 2000; Stambolius et al., 2005).

**Tabla 14.** Valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Ca.

Composición (% eq)						Índice de refracción
Ca	Si	Al	O	N	F	
<i>Serie 0N</i>						
			100	0	0	1,682
			99	0	1	1,686
20	50	30	97	0	3	1,676
			95	0	5	1,666
			93	0	7	1,657
<i>Serie 10N</i>						
			90	10	0	1,706
			89	10	1	1,669
20	50	30	87	10	3	1,687
			85	10	5	1,655
			83	10	7	1,646
<i>Serie 20N</i>						
			80	20	0	1,739
			79	20	1	1,736
20	50	30	77	20	3	1,692
			75	20	5	1,707
			73	20	7	1,657
<i>Error experimental</i>						±0,005





**Figura 55.** Variación del índice de refracción con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

El índice de refracción de un vidrio depende tanto de su densidad como de la estructura electrónica de cada uno de sus iones, tal como indica la relación de Lorenz-Lorenz:

$$R_m = \left( \frac{M}{\rho} \right) \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad (\text{Ec. 31})$$

donde:

- $R_m$  es la refractividad molar.
- $M$  es el peso molecular.
- $\rho$  es la densidad.
- $n$ : es el índice de refracción.

Esta ecuación puede reorganizarse, para calcular el índice de refracción según:

$$n = \left[ \frac{2 \cdot R_m \cdot \rho + M}{M - \rho \cdot R_m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 32})$$

De esta ecuación se desprende que el índice de refracción varía con:

- La refractividad molar, la cual depende de la polarizabilidad de los iones en el vidrio.
- La densidad del vidrio.
- La masa molecular, que depende de la composición.

Teniendo en cuenta lo anterior y, puesto que la composición catiónica de los vidrios analizados es constante, el valor del índice de refracción dependerá solamente de la cantidad de flúor y nitrógeno en el vidrio. De acuerdo con Coon y Doyle (1989), la refracción iónica (que es proporcional a la polarizabilidad de los iones) del nitrógeno es de 66,6, mientras que la del oxígeno es solamente de 13,3. Esto justifica que la sustitución de oxígeno por nitrógeno aumente el índice de refracción. Además, no debe perderse de vista que la introducción de nitrógeno aumenta la densidad y ligeramente la masa molecular, cambios que también favorecen el aumento de esta propiedad óptica. En cambio, la polarizabilidad del ion oxígeno es tres veces superior a la del ion flúor (Rabinovich, 1983), siendo posiblemente ésta la causa de la disminución del índice de refracción con la sustitución de oxígeno por flúor, ya que tanto la densidad como la masa molecular permanecen aproximadamente constantes.

### 5.1.2. Sistema vítreo Ca-Y

En la Tabla 15 se muestran las composiciones del sistema vítreo Ca-Y, en el que el calcio está parcialmente sustituido por itrio, con una composición catiónica fija y

diferentes contenidos en flúor y nitrógeno, así como su apariencia, transparencia, color y naturaleza de la muestra ensayada por DRX.

**Tabla 15.** Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.

Composición (% eq)							Apariencia	Transparencia (1,5 mm)	Color	DRX
Ca	Y	Si	Al	O	N	F				
<i>Serie 0N</i>										
				100	0	0	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
				99	0	1	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
10	10	50	30	97	0	3	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
				95	0	5	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
				93	0	7	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
<i>Serie 10N</i>										
				90	10	0	SE - Poroso	Sí	Negro	Amorfo
				89	10	1	Poroso	Sí	Negro	Amorfo
10	10	50	30	87	10	3	Denso	Sí	Negro	Amorfo
				85	10	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
				83	10	7	Denso	Sí	Negro	Amorfo
<i>Serie 20N</i>										
				80	20	0	SE - Poroso	Sí	Negro	Amorfo
				79	20	1	Poroso	Sí	Negro	Amorfo
10	10	50	30	77	20	3	Denso	No	Negro	Amorfo
				75	20	5	Denso	No	Gris	Amorfo
				73	20	7	Denso	No	Gris	Amorfo

SE = Superficie Esponjosa

Como puede apreciarse, la gran mayoría de las muestras son transparentes a la luz (con un espesor de 1,5 mm) y todas las composiciones resultaron ser amorfas tras el ensayo de DRX.

Las composiciones con nitrógeno y con bajo contenido en flúor (0 o 1 % eq) presentaron una cantidad notable de burbujas atrapadas en su interior. Por el contrario, las composiciones con mayores contenidos en flúor son completamente densas. De manera similar a lo comentado para el sistema vítreo Ca-Ca, estas burbujas corresponden al nitrógeno que escapa del fundido pero que, debido a la baja viscosidad de éste, quedan atrapadas en su interior. Su desaparición a medida que

aumenta la cantidad de flúor queda justificada por la menor viscosidad de estas composiciones, lo cual permite la liberación de cualquier burbuja de gas que se genere en su interior. Las composiciones con burbujas en su interior fueron preparadas de nuevo a una temperatura de fusión 50°C superior (1700°C). Bajo estas condiciones, los vidrios formados apenas contenían burbujas en su interior, lo que corrobora la teoría de que este problema tenga su origen en la elevada viscosidad de los vidrios fundidos a 1650°C.

Por otro lado, cabe destacar también la presencia de un residuo verde y esponjoso en las paredes de los crisoles para aquellas composiciones con mayor contenido en flúor (5 y 7 % eq). Al igual que en el caso de los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca, todo parece indicar que este residuo obtenido corresponde a SiC generado a partir de SiF<sub>4</sub>, tal como se ha comentado anteriormente en el apartado 5.1.1.

#### **5.1.2.1. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades físicas**

Los resultados de densidad, volumen molar y compacidad de las composiciones del sistema vítreo Ca-Y se recogen en la Tabla 16 junto con el mayor error de medida obtenido durante la realización de los ensayos. Estos resultados se han representado en función del contenido en flúor y en nitrógeno en las figuras 56 a 58.

Del análisis de los resultados se desprende que la sustitución de oxígeno por flúor se traduce en cambios prácticamente inapreciables tanto en la densidad como en el volumen molar, de manera similar a lo observado para el sistema vítreo Ca-Ca. Conviene recordar que este efecto se justifica porque el incremento de masa que tiene lugar al reemplazar un ion O<sup>2-</sup> por dos F<sup>-</sup> va acompañado de un aumento de volumen similar, manteniendo el valor de la densidad prácticamente constante.

Igualmente, cabría esperar un aumento del volumen molar debido a la sustitución de un átomo de un O<sup>2-</sup> (radio iónico 135 pm) por dos aniones F<sup>-</sup> (radio aniónico 128,5 pm). Sin embargo, los valores de las fracciones molares de ambos elementos se modifican de tal manera que el volumen molar no se ve afectado por la introducción de flúor en la red vítrea.

**Tabla 16.** Densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.

Composición (% eq)							Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Compacidad
Ca	Y	Si	Al	O	N	F			
<i>Serie 0N</i>									
				100	0	0	3,01	7,87	0,547
				99	0	1	3,00	7,89	0,546
10	10	50	30	97	0	3	3,00	7,91	0,547
				95	0	5	2,99	7,90	0,548
				93	0	7	2,99	7,91	0,549
<i>Serie 10N</i>									
				90	10	0	3,08	7,73	0,561
				89	10	1	3,06	7,76	0,559
10	10	50	30	87	10	3	3,08	7,73	0,563
				85	10	5	3,07	7,72	0,565
				83	10	7	3,07	7,74	0,565
<i>Serie 20N</i>									
				80	20	0	3,12	7,64	0,572
				79	20	1	3,11	7,67	0,571
10	10	50	30	77	20	3	3,12	7,65	0,574
				75	20	5	3,14	7,59	0,579
				73	20	7	3,13	7,60	0,579
<i>Error experimental</i>							± 0,01	± 0,01	± 0,001

Por otro lado, la introducción de nitrógeno en la composición conlleva un claro aumento en la densidad, a pesar de que en este caso se reemplazan  $3O^{2-}$  por  $2N^{3-}$ . Esto demuestra que el aumento en la densidad de reticulación del vidrio implica un mayor número de enlaces y una red vítrea mucho más compacta, es decir, con un menor volumen.

De manera análoga a lo realizado en el apartado 5.1.1.1, los datos experimentales se han ajustado a la ecuación de una recta por el método de mínimos cuadrados, obteniéndose los resultados que se recogen en la Tabla 17. Es esta tabla también se incluyen los valores anteriormente obtenidos para el sistema vítreo Ca-Ca. Como puede observarse, las tres propiedades se correlacionan linealmente con el contenido en nitrógeno y flúor, obteniéndose coeficientes de regresión lineal aceptables y

valores del error estándar ligeramente superiores a los obtenidos experimentalmente (Tabla 16).

**Tabla 17.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades físicas del sistema vítreo Ca-Y. En cursiva se indican los valores obtenidos para el sistema vítreo Ca-Ca (apartado 5.1.1.1).

Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	3,0037	0,0063	-0,0003	0,0099	0,9716
	<i>Sistema vítreo Ca-Ca</i>	<i>2,7606</i>	<i>0,0047</i>	<i>0,0007</i>	<i>0,0052</i>	<i>0,9857</i>
Volumen molar	cm <sup>3</sup> /mol	7,8970	-0,0135	-0,0025	0,0259	0,9575
	<i>Sistema vítreo Ca-Ca</i>	<i>7,9978</i>	<i>-0,0117</i>	<i>-0,0023</i>	<i>0,0147</i>	<i>0,9815</i>
Compacidad		0,5453	0,0014	0,0008	0,0018	0,9801
	<i>Sistema vítreo Ca-Ca</i>	<i>0,5202</i>	<i>0,0011</i>	<i>0,0009</i>	<i>0,0010</i>	<i>0,9914</i>

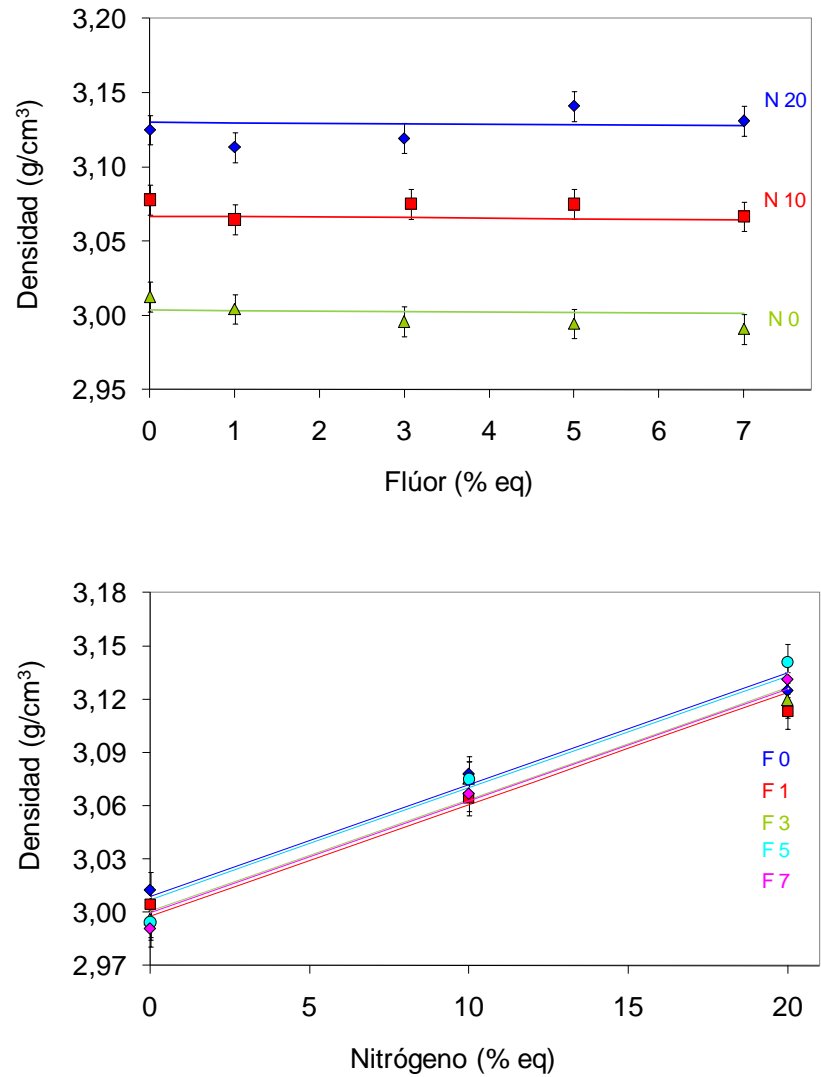
Al comparar ambos sistemas, y exceptuando las diferencias existentes en el caso del nitrógeno (caso en el que cabe tener presente que su efecto sobre la densidad y el volumen molar es mayor en el sistema vítreo Ca-Y que en el sistema vítreo Ca-Ca), se observa que los valores del gradiente, respecto a cualquiera de los dos iones, son bastante similares. Así, los resultados obtenidos, junto con los de Hanifi et al. (2012a), vienen a confirmar los resultados previos, ampliando el intervalo de estudio también a un sistema con modificadores mixtos.

Los valores mostrados en la Tabla 9 permiten calcular la influencia del contenido en nitrógeno y flúor en cualquiera de las propiedades estudiadas. De esta forma, el valor del volumen molar puede expresarse como:

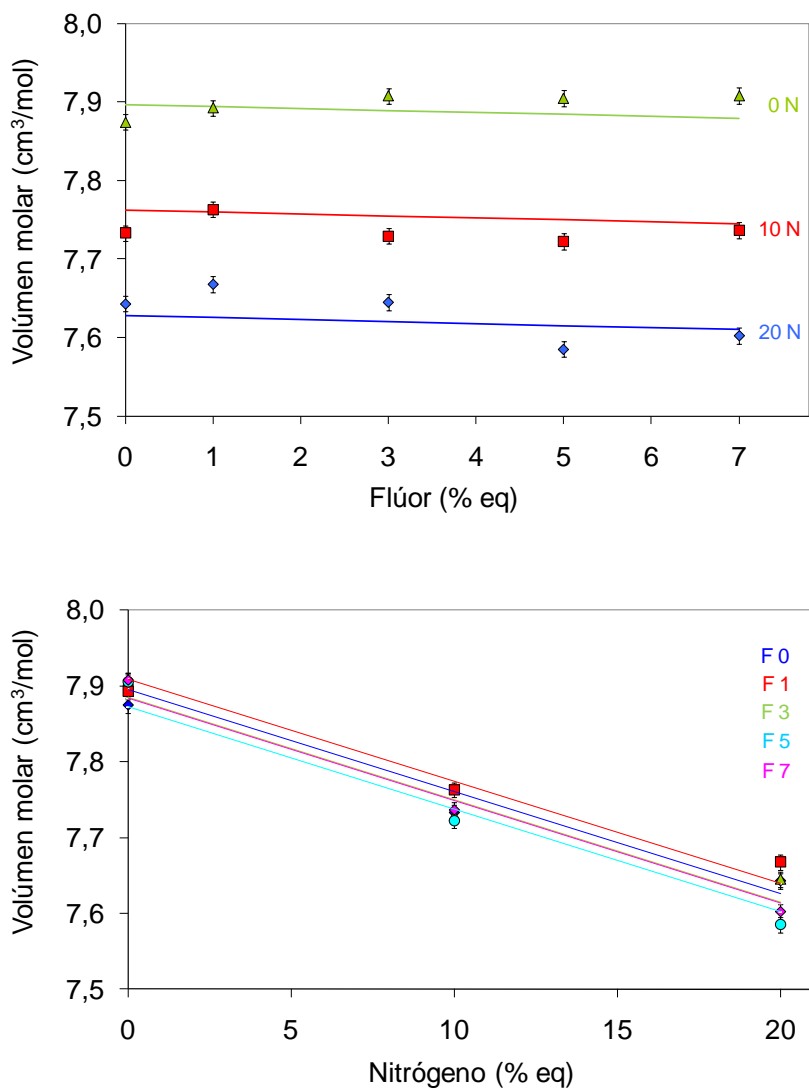
$$V_m = 7,8970 - 0,0135 \cdot [N] - 0,0025 \cdot [F] \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad (\text{Ec. 33})$$

Siendo [N] y [F] las concentraciones de nitrógeno y flúor en porcentaje equivalente (% eq), respectivamente. Así, por ejemplo, para 20 % eq de nitrógeno y 7 % eq de flúor se tiene que el valor calculado es de 7,61 cm<sup>3</sup>/mol frente al de 7,60 cm<sup>3</sup>/mol obtenido experimentalmente. La buena correlación entre los valores experimentales y los calculados permite afirmar (de manera similar a lo visto hasta el momento) que la

sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor es independiente y aditiva para los vidrios de oxifluoronitruro estudiados.

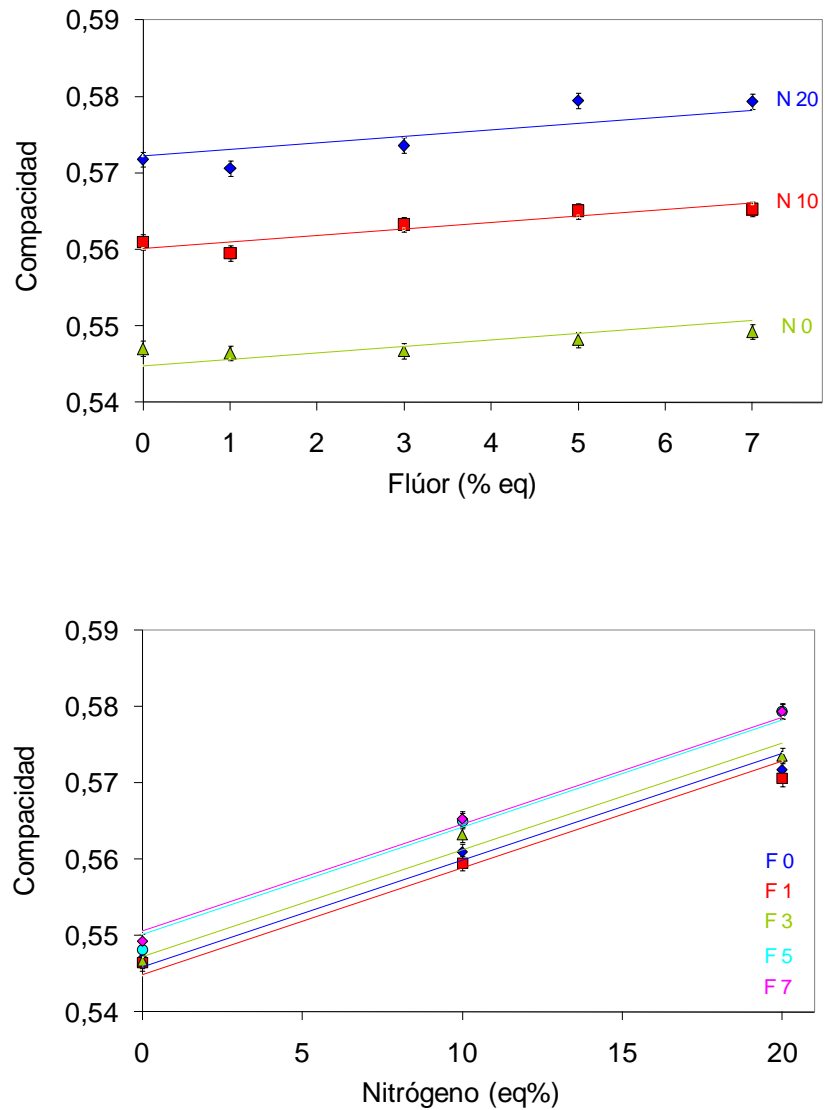


**Figura 56.** Relación entre la densidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 57.** Relación entre el volumen molar de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.





**Figura 58.** Relación entre la compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

### 5.1.2.2. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades mecánicas

Los valores de las propiedades mecánicas de los vidrios estudiados se presentan en la Tabla 18 junto con el error experimental más alto para cada una de ellas. En las figuras 62 y 63 se han representado la evolución de la microdureza y del módulo de

Young, respectivamente, en función del contenido en flúor y en nitrógeno de las composiciones preparadas.

**Tabla 18.** Composiciones y propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.

Composición (% eq)							Microdureza (GPa)	Módulo de Young ( <i>E</i> ) (GPa)	Módulo de cizalladura ( <i>G</i> ) (GPa)	Módulo de compresibilidad ( <i>B</i> ) (GPa)	Coeficiente de Poisson ( <i>ν</i> )
Ca	Y	Si	Al	O	N	F					
<i>Serie 0N</i>											
				100	0	0	6,64	100,0	40,0	66,9	0,25
				99	0	1	6,52	102,3	40,9	68,3	0,25
10	10	50	30	97	0	3	6,54	98,4	39,4	64,8	0,25
				95	0	5	6,50	96,7	38,5	66,2	0,26
				93	0	7	6,36	95,8	38,4	63,2	0,25
<i>Serie 10N</i>											
				90	10	0	7,52	108,8	42,9	78,6	0,27
				89	10	1	7,43	110,4	44,0	75,2	0,26
10	10	50	30	87	10	3	7,51	110,3	43,9	75,8	0,26
				85	10	5	7,51	114,0	45,3	78,6	0,26
				83	10	7	7,33	108,8	43,2	75,6	0,26
<i>Serie 20N</i>											
				80	20	0	8,40	119,7	47,6	66,9	0,26
				79	20	1	8,34	119,6	47,4	68,3	0,26
10	10	50	30	77	20	3	8,41	119,3	47,7	64,8	0,25
				75	20	5	8,00	118,8	46,7	66,2	0,27
				73	20	7	7,52	116,3	46,0	63,2	0,26
<i>Error experimental</i>							± 0,11	± 2,0	± 1,0	± 2,0	± 0,01

Como se aprecia en la Figura 62 la microdureza de los vidrios con un contenido en nitrógeno de 0 y 10 % eq se mantiene constante con el aumento del contenido en flúor. Así los valores para 0 y 7 % eq en flúor (extremos del intervalo objeto de estudio) son similares, pudiendo considerarse que la dispersión de los puntos experimentales está dentro del error experimental. En cambio, la microdureza de los vidrios con 20 % eq en nitrógeno disminuye conforme aumenta su contenido en flúor, siguiendo una tendencia decreciente que podría ajustarse a una línea recta. Este mismo efecto ya se observó para los vidrios de la misma relación catiónica con Ca como único catión modificador. No obstante, un análisis más minucioso de los resultados pone de manifiesto que la disminución en el valor de la microdureza

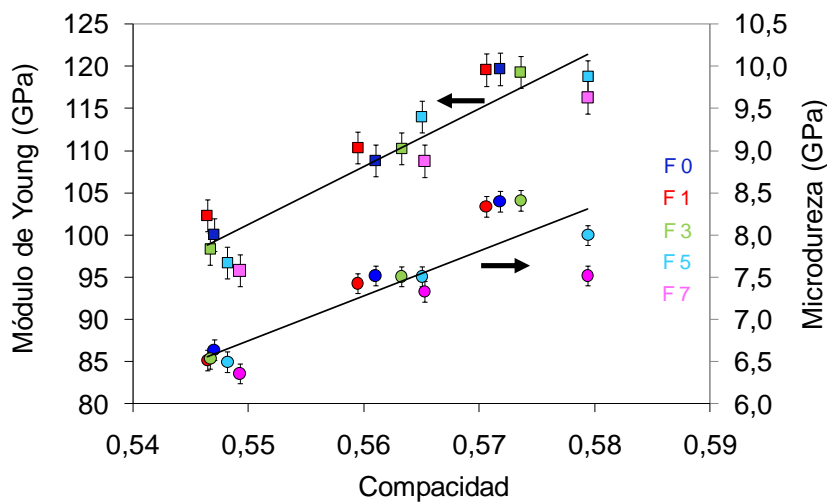
solamente se observa para los vidrios con 5 y 7 % eq en F. Los valores de esta propiedad obtenidos para los vidrios entre 0 y 3 % eq son similares. Una posible explicación de esta disminución podría ser la mayor pérdida de nitrógeno de estas composiciones, pero, si esto fuera cierto, el valor del módulo de Young también debería descender (o aumentar menos intensamente).

Por lo que respecta al módulo de Young ( $E$ ) y al módulo de cizalladura ( $G$ ), los resultados recogidos en la Tabla 18 y la Figura 63 (únicamente para el caso de  $E$ ) ponen de manifiesto que ambas propiedades permanecen constantes e independientes del contenido en flúor de los vidrios, para los tres contenidos en nitrógeno estudiados. Esto es consistente con lo observado anteriormente en los vidrios de oxifluoronitruro, tanto en los estudiados por otros autores (Hanifi et al., 2012a) como en los estudiados en el presente trabajo (apartado 5.1.1.2).

Respecto al efecto del nitrógeno sobre la microdureza, el módulo de Young ( $E$ ) y el módulo de cizalladura ( $G$ ), se aprecia una tendencia creciente lineal en los tres casos. De manera similar a lo comentado para el sistema vítreo Ca-Ca, estos resultados están en consonancia con los de investigaciones previas en vidrios de oxinitrúro (Drew et al., 1981, 1983; Hampshire et al., 1985, 1994; Brow y Pantano, 1987; Ramesh et al., 1997; Pomeroy y Hampshire, 2003; Dolekcekic et al., 2004; Pomeroy et al., 2005; Hanifi et al., 2009, 2012a). De esta forma, la mejora en las propiedades mecánicas con la sustitución de oxígeno divalente por nitrógeno trivalente parece indicar la presencia de una red vítrea más rígida.

Por otro lado, el flúor parece no tener efecto sobre el valor del módulo de compresibilidad ( $B$ ), dentro del intervalo de composiciones objeto de estudio. En cambio, la incorporación de nitrógeno se traduce en un aumento significativo de esta propiedad. En cuanto al coeficiente de Poisson, éste parece ser independiente tanto del contenido en flúor como del de nitrógeno, ya que, en todos los casos, la dispersión de los valores experimentales se encuentra dentro del intervalo de error de medida. Cabe recordarse que los resultados obtenidos para estas dos propiedades eran predecibles a raíz de los resultados obtenidos para el módulo de Young ( $E$ ) y el módulo de cizalladura ( $G$ ), ya que  $B$  y  $\nu$  son dependientes de  $E$  y  $G$ . Así mismo, estos resultados son consistentes con los obtenidos en el sistema vítreo Ca-Ca y los publicados anteriormente en vidrios de oxifluoronitrúro (Hanifi, 2008) y de oxinitrúro (Rouxel et al., 2005).

Análogamente al análisis realizado para el sistema vítreo Ca-Ca, se ha estudiado el efecto de la compacidad sobre el módulo de Young y la microdureza (ver el gráfico recogido en la Figura 59). Tal como se ha observado en el sistema anteriormente estudiado, la relación es lineal, especialmente en el caso del módulo de Young, donde se observa una menor dispersión de los puntos, si se compara con los obtenidos para el caso de la microdureza. A pesar de esto, todo apunta a que a mayor nivel de empaquetamiento atómico, mayores son los valores de estas dos propiedades mecánicas.

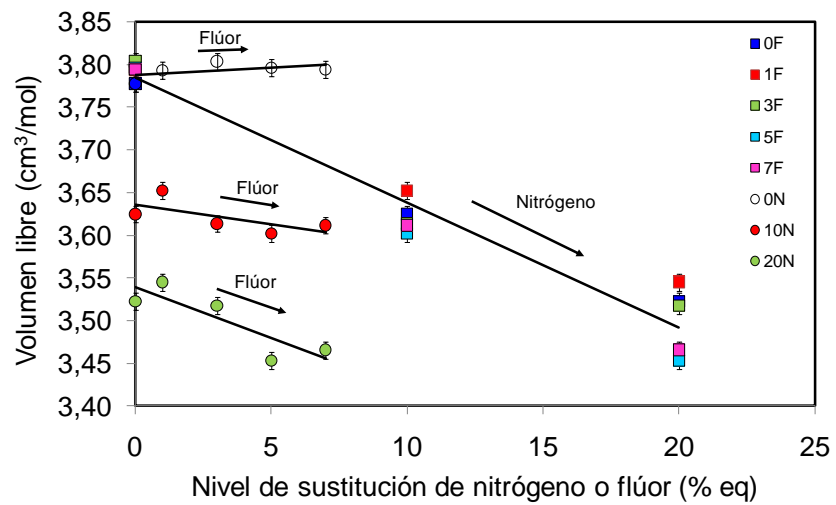


**Figura 59.** Relación entre la compacidad, el módulo de Young (□) y la microdureza (○) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.

Para este sistema, también es necesario analizar cómo el nitrógeno y el flúor influyen en la compacidad o densidad de empaquetamiento de la red vítrea. Debe recordarse que este parámetro es controlado por el volumen libre, es decir, la diferencia entre el volumen ocupado por un mol de vidrio y el volumen ocupado por un mol de iones.

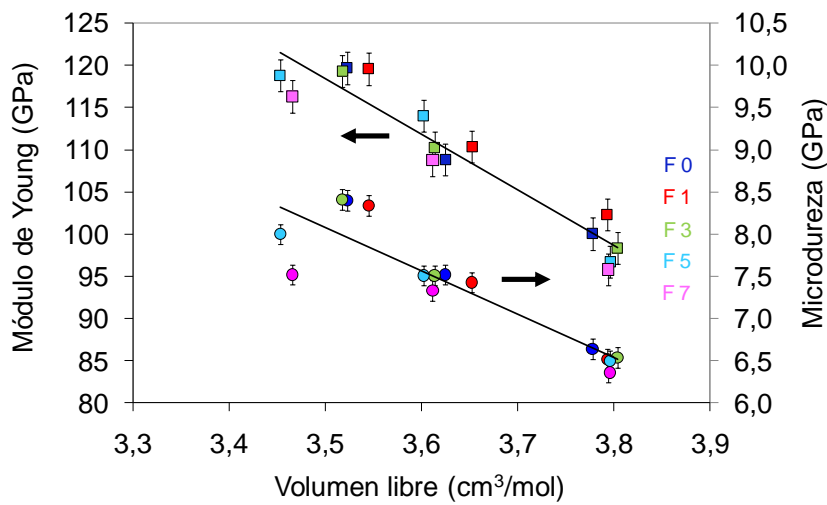
En la Figura 60 se muestra el efecto de la incorporación de nitrógeno y flúor en el volumen libre. La incorporación de flúor conduce a cambios prácticamente inapreciables en el volumen libre para 0 y 10 % eq en nitrógeno, mientras que para el grupo de vidrios con 20 % eq en nitrógeno se observa una clara disminución en el volumen libre. Si se analizan las 15 composiciones de manera global, la variación del volumen libre producida por el flúor es claramente inferior ( $-0,0049 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por la incorporación de 1 % eq en F) en comparación con el efecto del nitrógeno ( $-0,0146 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por la incorporación de 1 % eq en N). De manera general (exceptuando la

tendencia de los vidrios con 20% eq en N) estos resultados son consistentes con lo observado por Hanifi y sus colaboradores (2012a).



**Figura 60.** Variación del volumen libre con el contenido en flúor o nitrógeno para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y (● contenido en nitrógeno constante y flúor variable, series 0N, 10N y 20N; ■ contenido en flúor constante y nitrógeno variable, series 0F, 1F, 3F, 5F y 7F).

Pomeroy (2015) argumenta que si las propiedades mecánicas están controladas por la compacidad y ésta, al mismo tiempo, está controlada por el volumen libre del vidrio, entonces debería observarse una relación entre las primeras y éste último. Con el fin de comprobar la bondad de esta afirmación, se ha realizado la representación del módulo de Young y de la microdureza en función del volumen libre del vidrio (Figura 61). Si bien no se obtiene un ajuste perfecto, se puede apreciar claramente una tendencia decreciente de ambas propiedades con el volumen libre de la red vítrea. Podemos afirmar por tanto que dicho volumen libre, modificado con la variación de los niveles de sustitución de oxígeno por flúor y nitrógeno de las composiciones, controla la microdureza y el módulo de Young de estos vidrios.

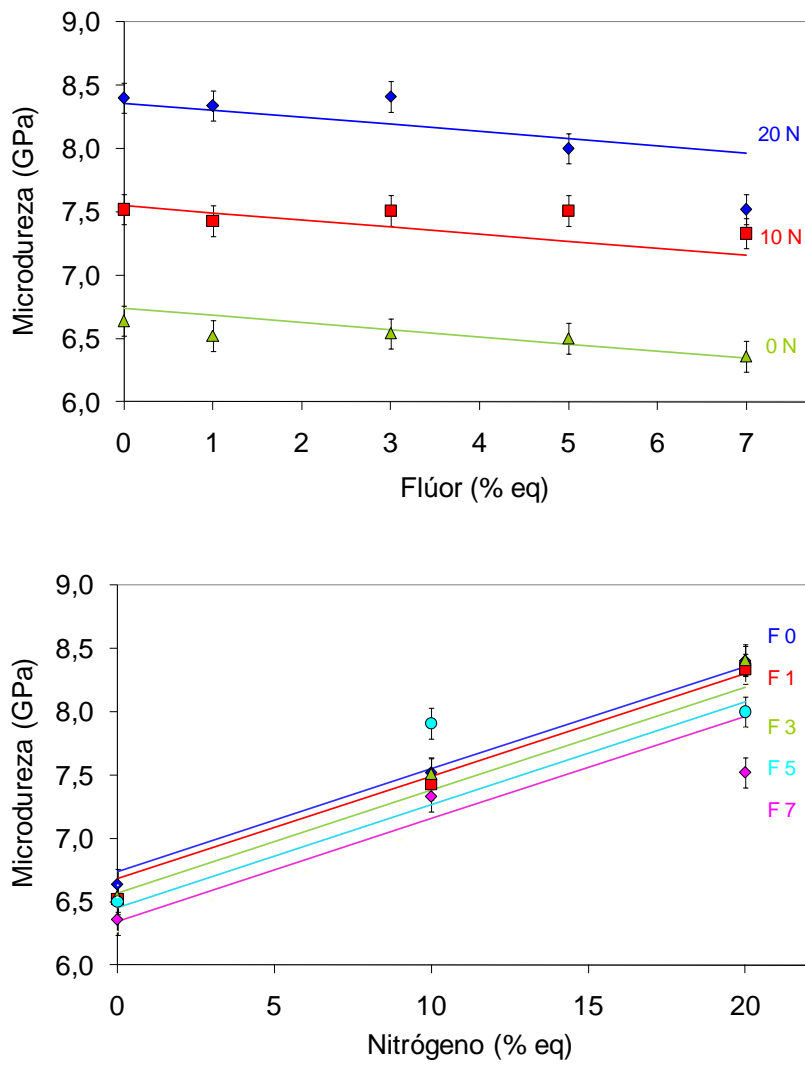


**Figura 61.** Relación entre el volumen libre, el módulo de Young (□) y la microdureza (○) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.

Para finalizar este apartado, queda analizar el ajuste lineal por mínimos cuadrados de la microdureza y el módulo de Young a partir de los valores experimentales, que se muestra en la Tabla 19 y se representa en las figuras 62 y 63 junto con los puntos experimentales. Los resultados muestran que los valores obtenidos son muy similares a los calculados para vidrios con la misma relación catiónica del sistema vítreo Ca-Ca. Es por ello que se puede plantear el análisis del efecto del nitrógeno y el flúor en las propiedades con independencia del catión o cationes modificadores. Este análisis será abordado más adelante en el apartado 5.1.4.

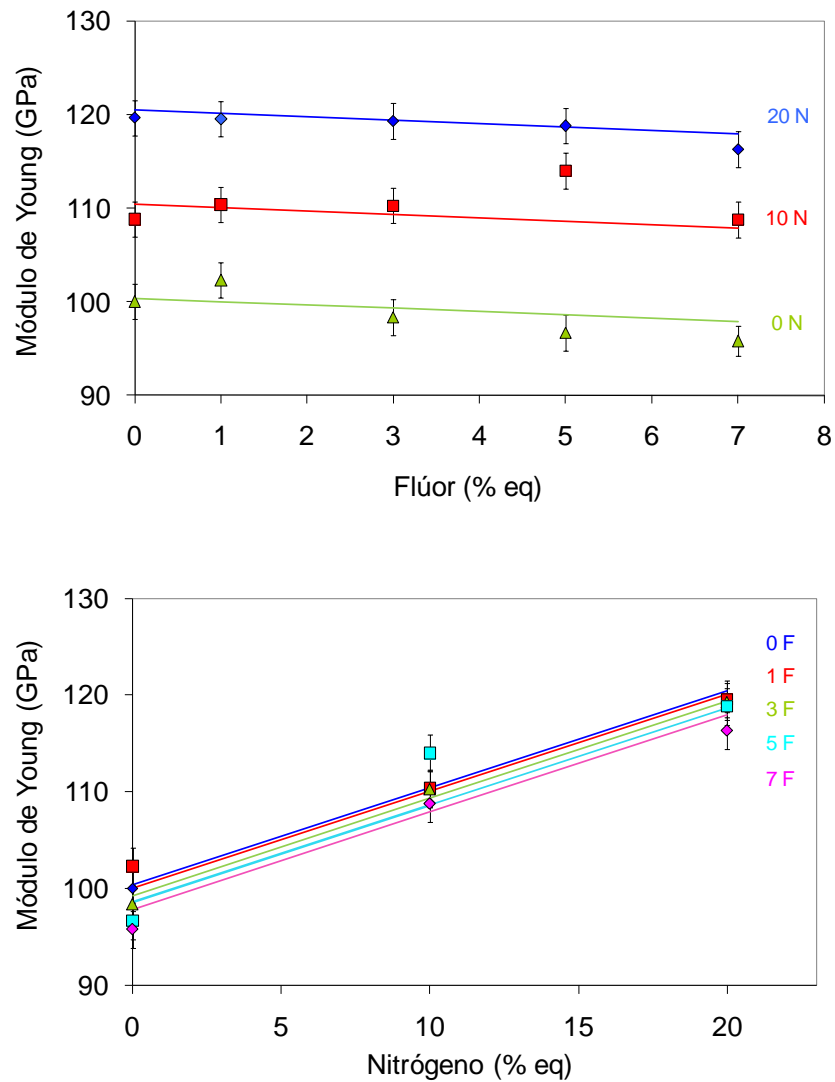
**Tabla 19.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y. En cursiva se indican los valores de microdureza y módulo de Young obtenidos para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
Microdureza	GPa	6,74	0,080	-0,056	0,184	0,9444
		<i>6,27</i>	<i>0,069</i>	<i>-0,050</i>	<i>0,158</i>	<i>0,9435</i>
Módulo de Young	GPa	100,39	1,005	-0,360	2,06	0,9525
		<i>91,20</i>	<i>0,856</i>	<i>-0,238</i>	<i>1,41</i>	<i>0,9687</i>
Módulo de cizalladura (G)	GPa	40,12	0,381	-0,151	0,86	0,9438
		<i>36,50</i>	<i>0,339</i>	<i>-0,109</i>	<i>0,58</i>	<i>0,9661</i>
Módulo de compresibilidad (B)	GPa	67,20	0,854	-0,171	2,39	0,9145
		<i>60,45</i>	<i>0,599</i>	<i>-0,045</i>	<i>1,41</i>	<i>0,9375</i>



**Figura 62.** Relación entre la microdureza de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.





**Figura 63.** Relación entre el módulo de Young de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

### 5.1.2.3. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades térmicas

En la Tabla 20 se recogen las propiedades térmicas de los vidrios estudiados del sistema vítreo Ca-Y: temperatura de transición vítrea (*onset*, ATD y dilatométrica), temperatura de reblandecimiento y coeficiente de expansión térmica. En las figuras 64 a 66 se ha representado, respectivamente, la variación de  $T_{g,ATD}$ ,  $T_{ds}$  y  $\alpha_{300-600}$  en

función del contenido en flúor y nitrógeno. Del análisis de los resultados mostrados en dichas figuras se desprende que la adición de flúor a las composiciones conlleva una disminución de las temperaturas de transición vítrea (medida tanto en el ATD como por dilatometría,  $T_{g,ATD}$  y  $T_{g,dil}$ ) y el punto de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) de una manera claramente lineal. Estas mismas tendencias ya se han observado para el sistema de vidrios con Ca como único catión modificador. De nuevo, cabe recordar que esta tendencia se justifica por la disminución de la densidad de reticulación del vidrio cuando los oxígenos puente son sustituidos por átomos de flúor no-puente.

**Tabla 20.** Composiciones y propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Y.

Composición (% eq)							Coeficiente de expansión térmica $\alpha_{300-600} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \cdot 10^6$	Temperatura de transición vítrea			Temp. de reblandecimiento dilatométrico $T_{ds} (^{\circ}\text{C})$
Ca	Y	Si	Al	O	N	F		$T_{g,onset} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,ATD} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,dil} (^{\circ}\text{C})$	
<i>Serie 0N</i>											
				100	0	0	6,64	846	876	810	844
				99	0	1	6,71	813	837	778	820
10	10	50	30	97	0	3	6,66	789	799	731	770
				95	0	5	6,81	726	752	690	734
				93	0	7	7,26	656	710	652	699
<i>Serie 10N</i>											
				90	10	0	6,72	850	878	828	876
				89	10	1	6,21	826	856	783	823
10	10	50	30	87	10	3	6,81	804	812	740	793
				85	10	5	6,95	786	792	712	763
				83	10	7	6,76	746	760	674	724
<i>Serie 20N</i>											
				80	20	0	6,45	910	921	865	919
				79	20	1	6,73	862	892	815	867
10	10	50	30	77	20	3	7,20	815	840	782	841
				75	20	5	7,19	782	805	723	773
				73	20	7	6,65	752	779	700	756
<i>Error experimental</i>							$\pm 0,1$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$

En las composiciones de este sistema se cumple que  $\text{Al:F} > 1$ ,  $\text{Si:Al} > 1$  y  $(\text{Ca/Y}):\text{Al} > 0,5$ , de manera que, por un lado, el Al debería estar en posiciones con coordinación tetraédrica y, por otro, debería haber suficiente Al para enlazarse con el

F. Por tanto, el aluminio puede mantener al F en la estructura del vidrio y la mayoría de los enlaces del flúor serán Al-F en lugar de Si-F o Ca-F.

Asimismo, tal y como se aprecia en las figuras 64 a 66, la sustitución de oxígeno por nitrógeno aumenta la temperatura de transición vítrea y la de reblandecimiento dilatométrico. Los mayores valores de las temperaturas características de estos vidrios, comparados con los de oxifluoruro para cada uno de los contenidos en flúor, confirman que la adición de nitrógeno mejora la densidad de reticulación entre los tetraedros  $(\text{Si,Al})(\text{O,N,F})_4$ , aumentando la energía necesaria para el movimiento de las unidades estructurales. Cuando el nitrógeno se incorpora en el vidrio, se requiere más calor para alcanzar la viscosidad correspondiente a  $T_g$  o  $T_{ds}$ , en comparación con un vidrio sin nitrógeno. El fenómeno opuesto ocurre cuando se añade flúor. En este caso, se requiere menos calor para que las unidades estructurales puedan moverse y, por tanto, estas temperaturas características son inferiores.

Mención aparte merece el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ). A diferencia de lo que se ha observado para el sistema vítreo Ca-Ca, en este sistema no se observa que este parámetro siga una variación clara con la adición de nitrógeno o flúor. En este sentido, en algunos estudios previos se sostiene que es muy difícil afirmar que exista una relación lineal entre este parámetro y el contenido en nitrógeno (Sun et al., 1996; Hampshire y Pomeroy, 2008a; Hanifi, 2008). En efecto, en este caso los valores se encuentran mezclados entre ellos y no puede apreciarse ningún tipo de tendencia. Es más, los valores del coeficiente de expansión térmica de los vidrios con 20 % eq en nitrógeno son superiores a los de los vidrios con 10 % eq N y éstos, a su vez, son superiores a los vidrios con 0 % eq N, lo cual parece contradictorio. Para asegurarse de que no había ningún error experimental, se repitieron la mayoría de los ensayos sin obtener ningún cambio significativo en los resultados. Posiblemente, la complejidad de este sistema con los efectos opuestos de nitrógeno y oxígeno y el calcio divalente compitiendo con el itrio trivalente por la coordinación de la red sean la causa de estos resultados inconsistentes.

De manera similar a lo que se ha realizado con las propiedades físicas y mecánicas, en la Tabla 21 se presentan los valores del ajuste lineal de las propiedades térmicas con respecto al contenido en nitrógeno y flúor. En la misma tabla se presentan los datos calculados para el sistema vítreo Ca-Ca. De la comparación de ambos sistemas se desprende que los valores obtenidos en los dos casos son muy similares. En efecto,

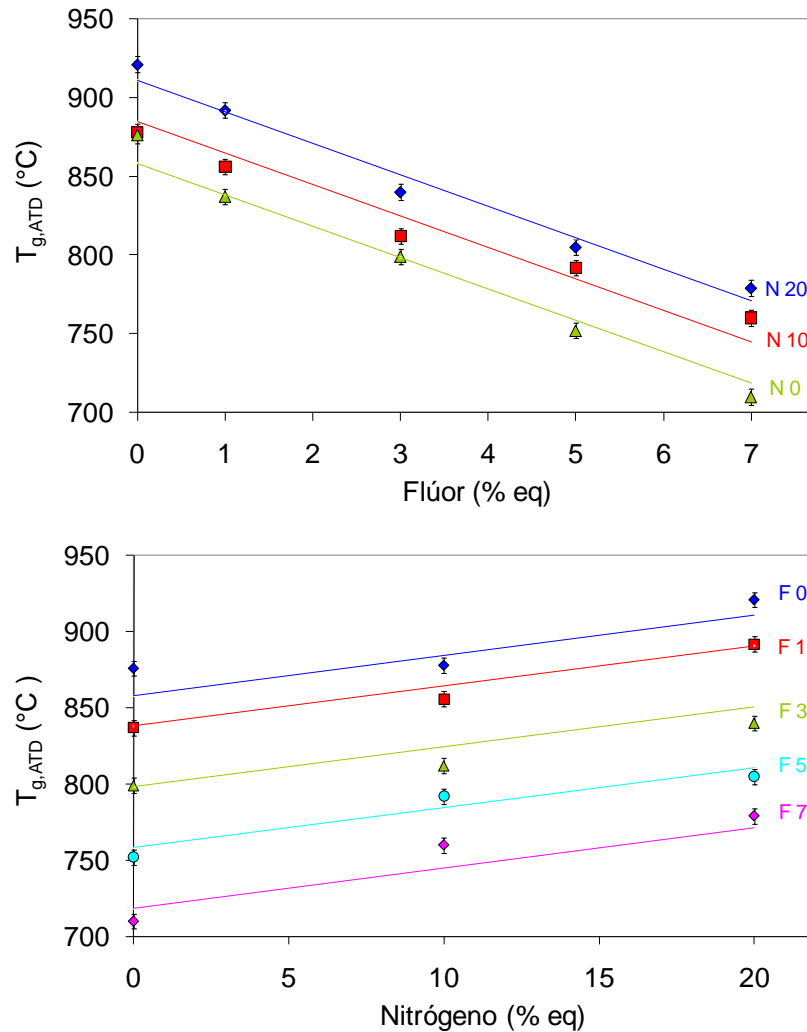
las diferencias entre uno y otro sistema son muy pequeñas y se deben básicamente al error experimental asociado a la determinación de estas propiedades. No obstante, hay que señalar que el coeficiente de expansión térmica no puede expresarse como una función lineal del contenido en flúor y nitrógeno ya que, como se ha comentado anteriormente, la variación de este parámetro no sigue ninguna tendencia clara a medida que se modifica la composición, observándose como la dispersión de los datos experimentales es comparable al error de medida.

**Tabla 21.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades térmicas del sistema vítreo Ca-Y. En cursiva se indican los valores obtenidos para vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

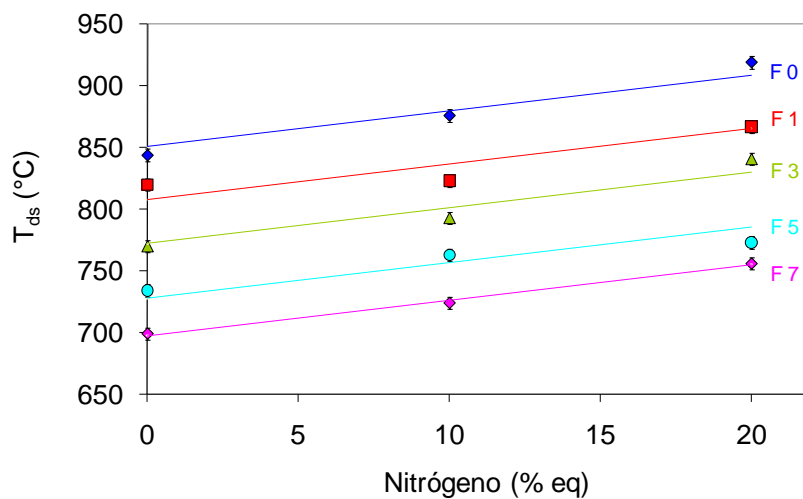
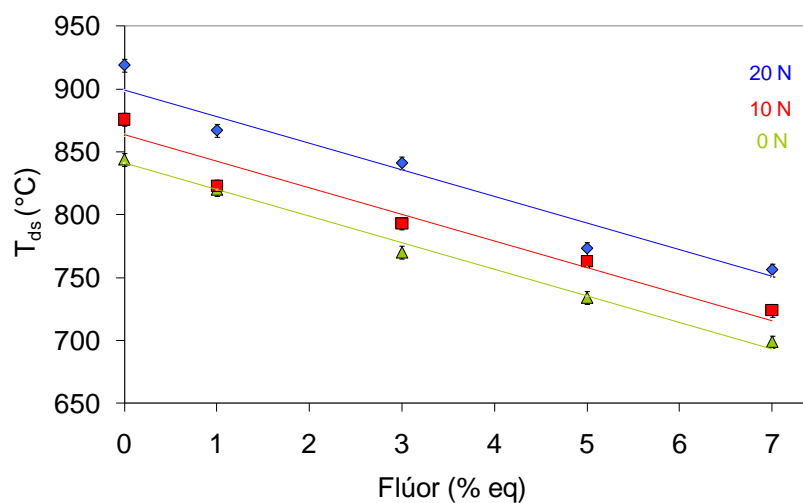
Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
T <sub>g,ATD</sub>	°C	858,1	2,63	-19,95	10,47	0,9723
		<i>831,8</i>	<i>2,70</i>	<i>-19,65</i>	<i>9,54</i>	<i>0,9764</i>
T <sub>g,dil</sub>	°C	800,2	2,24	-21,99	11,11	0,9726
		<i>777,6</i>	<i>2,48</i>	<i>-23,53</i>	<i>13,61</i>	<i>0,9646</i>
T <sub>ds</sub>	°C	838,9	2,89	-21,15	12,61	0,9648
		<i>809,4</i>	<i>2,84</i>	<i>-22,10</i>	<i>11,38</i>	<i>0,9731</i>
α <sub>300-600</sub>	°C <sup>-1</sup>	6,59	0,001	0,056	0,257	0,2813
		<i>7,60</i>	<i>0,094</i>	<i>-0,042</i>	<i>0,129</i>	<i>0,9297</i>

De los valores presentados se observa como la incorporación de flúor provoca una drástica disminución en las temperaturas de transición vítrea y de reblandecimiento dilatométrico. En efecto, por cada 1 % eq de F, estas temperaturas disminuyen alrededor de 20 °C (-20,0°C/% eq F la T<sub>g,ATD</sub>; -22,0°C/% eq F la T<sub>g,dil</sub> y -21,2 °C/% eq F la T<sub>ds</sub>). Como se ha comentado en el apartado 5.1.1.3, estos valores están dentro del intervalo obtenido en otros estudios previos en vidrios de oxifluoruro (-14,1°C/% eq F, Hill et al. (1999); entre -7,7°C/% eq F y -13,1°C/% eq F Greene et al., 2003)) y oxifluoronitruro (-20,8 °C/% eq F para la T<sub>g,ATD</sub> en el estudio de Hanifi et al. (2012a)).

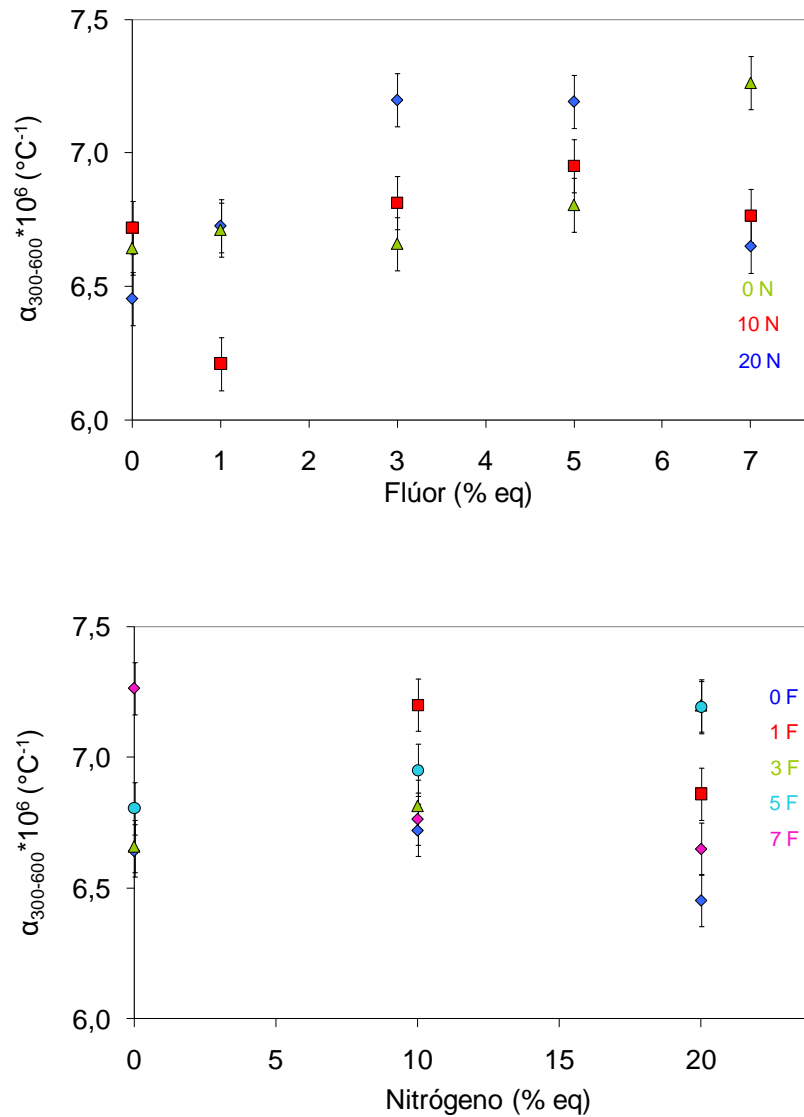
Este gran poder perturbador del flúor en las propiedades térmicas contrasta con el efecto reticulante del nitrógeno que, por otro lado, es mucho más moderado. Así, los gradientes obtenidos oscilan entre los 2,24 y los 2,89 °C/% eq N, según la temperatura característica. Cabe recordar que estos valores son semejantes a los publicados previamente en vidrios de oxinitruro (entre 2,6 y 4,1 °C/% eq N para la  $T_{g,ATD}$  y entre los 2,3 y los 3,8 °C/% eq N para la  $T_{ds}$  según Hampshire y Pomeroy (2008a)) y vidrios de oxifluoronitruro (2,3 °C/% eq N para la  $T_{g,ATD}$  según Hanifi et al. (2012a)).



**Figura 64.** Variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Y. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 65.** Variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Y. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 66.** Variación del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Y. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

#### 5.1.2.4. Efecto del flúor y del nitrógeno en el índice de refracción

Los índices de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Y se muestran en la Tabla 22 y se han representado en la Figura 67 en función del contenido en flúor y nitrógeno.

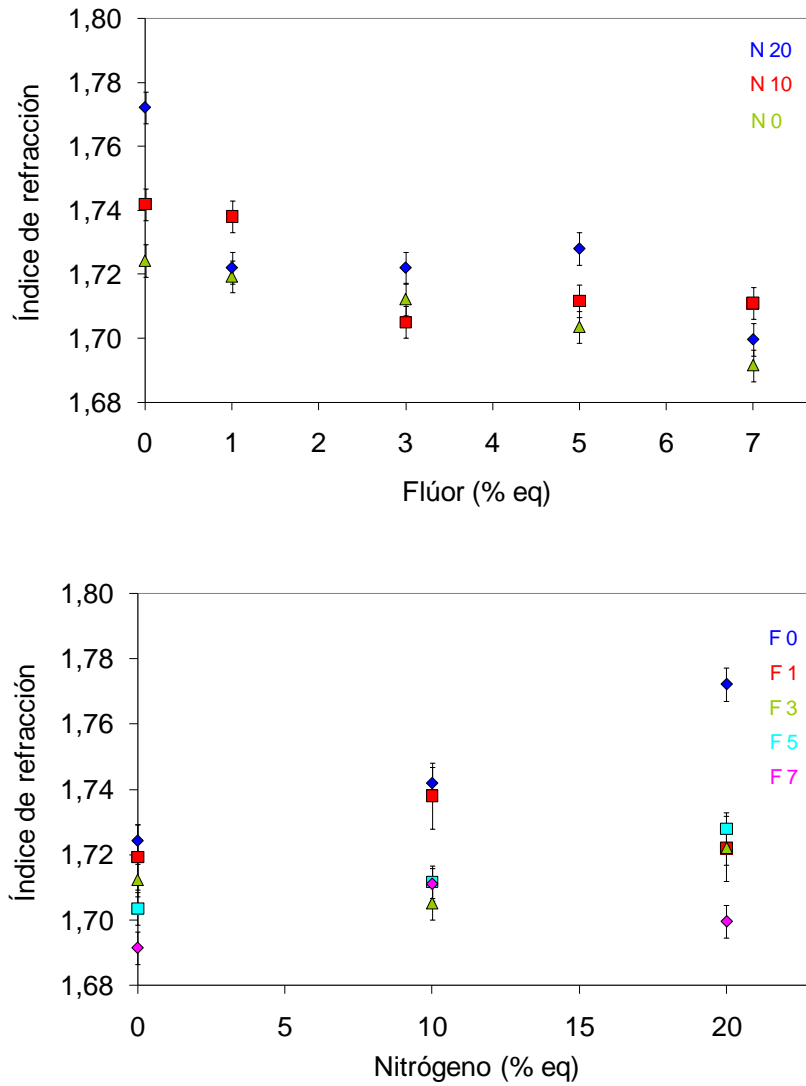
**Tabla 22.** Valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Y.

Composición (% eq)							Índice de refracción
Ca	Y	Si	Al	O	N	F	
<i>Serie 0N</i>							
				100	0	0	1,72
				99	0	1	1,72
10	10	50	30	97	0	3	1,71
				95	0	5	1,70
				93	0	7	1,69
<i>Serie 10N</i>							
				90	10	0	1,74
				89	10	1	1,74
10	10	50	30	87	10	3	1,71
				85	10	5	1,71
				83	10	7	1,71
<i>Serie 20N</i>							
				80	20	0	1,77
				79	20	1	1,72
10	10	50	30	77	20	3	1,72
				75	20	5	1,73
				73	20	7	1,70
<i>Error experimental</i>							$\pm 0,005$

De los resultados se desprende que, tal como se ha observado para el sistema vítreo Ca-Ca, los datos experimentales obtenidos para el caso de las muestras de 0, 10 y 20 % eq N presentan una elevada dispersión y, por tanto, los efectos del flúor y el nitrógeno sobre el índice de refracción no son tan claros como en el resto de propiedades. En cualquier caso, parece claro que la tendencia general de esta propiedad es a disminuir con el contenido en flúor y a aumentar con el contenido en nitrógeno. Ambas observaciones están de acuerdo con algunas publicaciones previas (Drew, 1986; De Barra y Hill, 2000; Stambolius et al., 2005) y con la polarizabilidad de los iones oxígeno, nitrógeno y flúor, tal como se ha descrito en el apartado 5.1.1.4. No obstante, aunque en general no se observa una continuidad clara de estas tendencias, es cierto que, si se analizan los vidrios que solo tienen flúor (N0) o solo tienen nitrógeno (F0), se puede apreciar una evolución mucho más clara y constante.



Todo parece indicar que, cuando los dos iones se encuentran presentes, sus efectos en esta propiedad son mucho más difíciles de modelizar.



**Figura 67.** Variación del índice de refracción con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Y

### 5.1.3. Sistema vítreo Ca-Mg

En la Tabla 23 se muestran las composiciones del sistema vítreo Ca-Mg, en el que el calcio está parcialmente sustituido por magnesio, con una composición catiónica fija y diferentes contenidos en flúor y nitrógeno, así como su apariencia, transparencia, color y naturaleza de los fundidos determinada por DRX.

**Tabla 23.** Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg (relación catiónica 10Ca:10Mg:50Si:30Al).

Composición (% eq)							Apariencia	Transparencia (1,5 mm)	Color	DRX
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F				
<i>Serie 10N</i>										
				90	10	0	SE - Denso	Sí	Negro	Amorfo
				89	10	1	SE - Denso	Sí	Negro	Amorfo
10	10	50	30	87	10	3	SE - Poroso	Sí	Negro	Amorfo
				85	10	5	SE - NH	No	Gris	Cristalino
				83	10	7	SE - NH	No	Gris	Cristalino
<i>Serie 20N</i>										
				80	20	0	Poroso	Sí	Negro	Amorfo
				79	20	1	Denso	Sí	Negro	Amorfo
10	10	50	30	77	20	3	SE - NH	No	Gris	Cristalino
				75	20	5	SE - NH	No	Gris	Cristalino
				73	20	7	SE - NH	No	Gris	Cristalino

NH = No homogéneo SE = Superficie esponjosa

Como puede observarse, no se prepararon composiciones sin nitrógeno (serie 0N) ya que las composiciones con mayor contenido en flúor de las series 10N y 20N resultaron ser cristalinas. En efecto, solo las composiciones 0 y 1 % eq F (para 20 % eq N) y 0, 1 y 3 % eq F (para 10 % eq N) fueron amorfas. En cambio, el resto de composiciones deben estar ubicadas fuera de la región de formación de vidrio para sus respectivos contenidos en nitrógeno y flúor. Se puede afirmar, por tanto, que el magnesio afecta la estabilidad y la formación de vidrio para la relación 10Ca:10Mg:50Si:30Al y que el flúor causa la desvitrificación del fundido a partir de una cierto nivel de incorporación.

A raíz de estos resultados se decidió buscar una relación Ca:Mg:Al:Si en el que se pudiese estudiar de manera sistemática la sustitución progresiva de oxígeno por flúor para diferentes contenidos en nitrógeno. Puesto que la región de formación de vidrio

del sistema Ca-Si-Al-O-N es más extensa que la del sistema Mg-Si-Al-O-N (Drew, 1986) se prepararon diferentes composiciones dentro de este segundo sistema, con vistas a poder realizar una posterior sustitución parcial de Mg por Ca sin que la estabilidad de estos vidrios se viera afectada, permitiéndonos, por tanto, la continuación del estudio. Las composiciones preparadas en este sentido se muestran en la Tabla 24.

**Tabla 24.** Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Composición (% eq)						Apariencia	Transparencia (1,5 mm)	Color	DRX
Mg	Si	Al	O	N	F				
<i>Ratio 28:56:16</i>									
			90	10	0	SE	Sí	Negro	Amorfo
28	56	16	85	10	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
			75	20	5	Poroso	No	Gris	Cristalino
<i>Ratio 35:55:10</i>									
			80	20	0	Denso	Sí	Negro	Amorfo
35	55	10	75	20	5	Poroso	No	Gris - amarillo	Cristalino
<i>Ratio 32:55:13</i>									
			80	20	0	Denso	Sí	Negro	Amorfo
32	55	13	75	20	5	Poroso	No	Gris - amarillo	Cristalino
<i>Ratio 30:55:15</i>									
			80	20	0	Denso	Sí	Negro	Amorfo
			85	10	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
30	55	15	80	15	5	Denso	No	Negro	Amorfo
			75	20	5	Poroso	No	Gris	Cristalino
<i>Ratio 25:55:20</i>									
			85	10	0	Denso	Sí	Negro	Amorfo
25	55	20	75	20	5	Poroso - NH	No	Gris - Blanco	Cristalino

NH = No homogéneo SE = Superficie esponjosa

A la vista de los resultados obtenidos, se seleccionó la relación catiónica 30Mg:55Si:15Al por ser el que mayor cantidad de Al presentaba. Para esta composición catiónica se tiene que  $Al:F > 1$ ,  $Si:Al > 1$  y  $(Ca/Mg):Al > 0,5$ , lo que debería significar que el Al está en posiciones con coordinación tetraédrica y habría suficiente Al para enlazarse con el F. Por tanto, el Al podría mantener al F en la estructura del vidrio y la mayoría de los enlaces del flúor serían Al-F en lugar de Si-F, Ca-F o Mg-F.

A partir de esta relación catiónica seleccionado, se prepararon composiciones en las que el Mg fue sustituido parcialmente por Ca (15Ca:15Mg:55Si:15Al) de manera que la presencia de este segundo catión modificador permitiese alcanzar los niveles de sustitución de nitrógeno y flúor similares a los logrados en los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y. No obstante, debe indicarse que no pudieron prepararse composiciones 20 % eq en nitrógeno, ya que estas desvitrifican con la incorporación de elevados contenidos de flúor (5 % eq). Es por ello que, el contenido máximo en nitrógeno estudiado en este sistema es de 15 % eq. Por otro lado, también hay que señalar que el contenido máximo en flúor estudiado es de 5 % eq por considerarse cantidad suficiente para analizar su efecto en las propiedades. Además, este contenido en flúor marca el límite de la relación Al:F=1, necesario para asegurar que el contenido en Al es suficiente para incorporar todo el F en la red vítrea.

Las características físicas (aparición, transparencia y color) de estas composiciones, así como la naturaleza del fundido determinada por DRX, se detallan en la Tabla 25.

**Tabla 25.** Composiciones y características de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg (relación catiónica 15Ca:15Mg:55Si:15Al).

Composición (% eq)							Apariencia	Transparencia (1,5 mm)	Color	DRX
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F				
<i>Serie 0N</i>										
				100	0	0	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
				99	0	1	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
15	15	55	15	97	0	3	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
				95	0	5	Denso	Sí	Incoloro	Amorfo
<i>Serie 10N</i>										
				90	10	0	Denso	Sí	Negro	Amorfo
				89	10	1	Denso – NH	No	Gris azulado	Amorfo
15	15	55	15	87	10	3	Denso – NH	Sí	Gris azulado	Amorfo
				85	10	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
<i>Serie 15N</i>										
				85	15	0	Denso – NH	No	Gris oscuro	Amorfo
				84	15	1	Denso – NH	No	Gris oscuro	Amorfo
15	15	55	15	82	15	3	Denso – NH	No	Gris oscuro	Amorfo
				80	15	5	Denso – NH	No	Gris oscuro	Amorfo

Como se esperaba, todas las composiciones preparadas fueron amorfas y completamente densas, si bien la mayoría de los vidrios no resultaron ser homogéneos, y algunos de ellos presentaron una tonalidad gris azulada. Solo los vidrios con mayor contenido en nitrógeno (15 % eq) no son transparentes a la luz (en un corte de 1,5 mm de grosor).

Debe remarcarse que, al igual que ocurre con los vidrios preparados para los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y como cationes modificadores, se observó la formación de un residuo verde y esponjoso, adherido a la capa de nitruro de boro, en la parte interna de los crisoles tras la fusión de las composiciones de mayor contenido en flúor (5 % eq). Al igual que en los casos anteriores, los resultados obtenidos mediante análisis de rayos X sugieren la presencia mayoritaria de carburo de silicio (SiC) en el residuo, posiblemente formado a partir del compuesto SiF<sub>4</sub> (ec. 27).

### 5.1.3.1. Composiciones cristalinas

En este tipo de estudios, generalmente resulta de interés analizar la naturaleza de las fases cristalinas observadas en las diferentes composiciones que no fueron amorfas, resultados que se recogen en la Tabla 26.

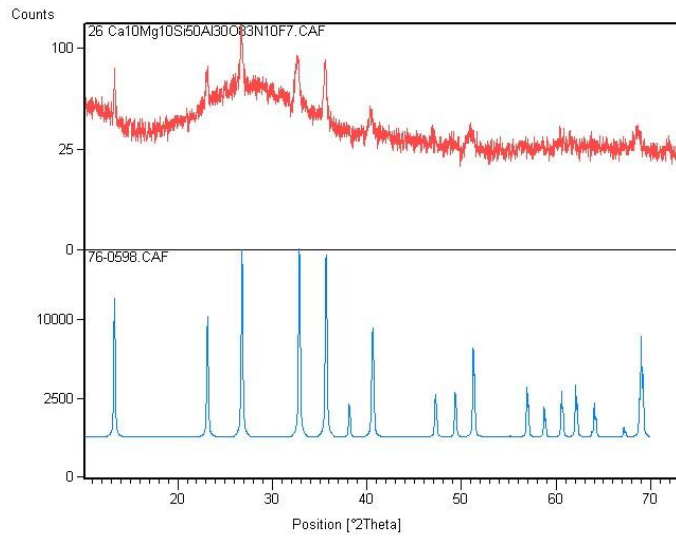
En las composiciones del sistema vítreo Ca-Mg con relación catiónica 10Ca:10Mg:50Si:30Al se ha identificado la fase cristalina  $\beta'$ -sialon con  $z = 4$  (Si<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>). Esta fase pertenece a una extensa solución sólida formada por una sustitución simultánea de (Al + O) por (Si + N) en el nitruro silicio para formar una serie de  $\beta'$ -sialones que tienen como unidad estructural el tetraedro (Si,Al)(O,N)<sub>4</sub>. La fórmula general de estas fases se representa como Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-x</sub>, donde  $0 < z < 4,2$  a presión atmosférica (Jack, 1976). En las cerámicas basadas en el nitruro de silicio, la reacción entre este compuesto y la alúmina origina  $\beta'$  y la fase X (Si<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, más rica en oxígeno), pero la formación de productos monofásicos con  $\beta'$  puede tener su origen debido a la pérdida de sílice durante la fase de sinterización. En la Figura 68 se presenta un difractograma tipo de estas composiciones, junto con el de la fase asignada.

Debe remarcarse que la aparición de esta fase cristalina se encuentra ligada al aumento del contenido en flúor de la composición, ya que las composiciones con 0 y 1 % eq en F fueron amorfas. Posiblemente, la disminución de la viscosidad del

fundido con la introducción de este anión facilita la reorganización de las unidades estructurales, favoreciendo la formación de esta fase cristalina. No obstante, también debe indicarse que en todas estas composiciones parece existir una fracción importante de fase amorfa, ya que todos los difractogramas presentan el fondo curvado característico de las fases vítreas.

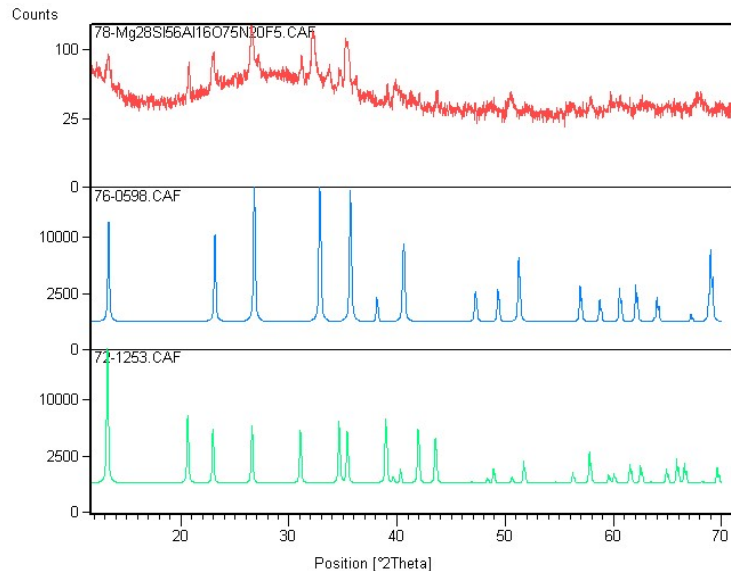
**Tabla 26.** Fases cristalinas identificadas en las composiciones del sistema vítreo Ca-Mg.

Composición (% eq)							Fase cristalina	Formula química	Referencia
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F			
<i>Ratio 10:10:50:30</i>									
				85	10	5	Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
				83	10	7	Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
10	10	50	30	77	20	3	Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
				75	20	5	Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
				73	20	7	Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
<i>Ratio 0:35:55:10</i>									
							Forsterite (fase principal)	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	03-1118
0	35	55	10	75	20	5	$\alpha$ -Silicon Nitride (fase secundaria)	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	72-1253
							Clinohumite, syn (trazas)	$\text{Mg}_9\text{F}_2(\text{SiO}_4)_4$	14-0009
<i>Ratio 0:32:55:13</i>									
							Forsterite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	03-1118
0	35	55	10	75	20	5	Enstatite	$\text{MgSiO}_3$	19-0768
							$\alpha$ -Silicon Nitride	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	72-1253
<i>Ratio 0:30:55:15</i>									
							$\alpha$ -Silicon Nitride	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	72-1253
0	30	55	15	75	20	5	Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
<i>Ratio 0:28:56:16</i>									
							Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
0	28	56	16	75	20	5	$\alpha$ -Silicon Nitride	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	72-1253
<i>Ratio 0:25:55:20</i>									
							Aluminium Silicon Nitride Oxide	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$	76-0598
0	25	55	20	75	20	5	$\alpha$ -Silicon Nitride	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	72-1253



**Figura 68.** Difractograma de la muestra 10Ca:10Mg:50Si:30Al:83O:10N:7F y patrón de difracción de rayos X de la estructura cristalina identificada.

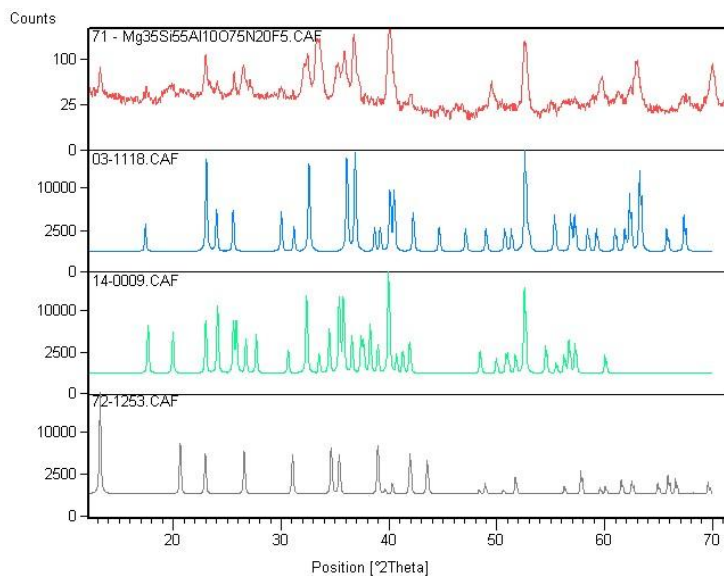
En las composiciones 28Mg:56Si:16Al:75O:20N:5F, 30Mg:55Si:15Al:75O:20N:5F y 25Mg:55Si:20Al:75O:20N:5F, con un relación catiónica similar, se han identificado dos fases cristalinas,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y  $\beta$ '-sialon. En la Figura 69 se presenta el difractograma de una de estas muestras junto con el patrón de las dos fases identificadas.



**Figura 69.** Difractograma de la muestra 28Mg:56Si:16Al:75O:20N:5F y patrones de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas identificadas.

En el caso de las composiciones 35Mg:55Si:10Al:75O:20N:5F y 32Mg:55Si:13Al:75O:20N:5F, bastante similares entre sí, se ha identificado forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), como fase mayoritaria, y  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Asimismo, en ambas muestras se identificaron fases minoritarias presentes en la composición, clinohumita ( $\text{Mg}_9\text{F}_2(\text{SiO}_4)_4$ ) en la primera de ellas, y enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) en la segunda (ver Figura 70)

Todas estas fases cristalinas ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta'$ -sialon, forsterita y enstatita) son las que suelen identificarse en las composiciones de oxinitruro cuando aumenta el contenido en nitrógeno, ya que para contenidos en nitrógeno dentro del intervalo de 15-20 % eq se observa un cambio en la naturaleza del fundido, pasando de amorfo a cristalino. Se sugiere, por tanto, que en estos casos no se puede alcanzar la disolución completa del nitruro de silicio en el fundido, ya que la red no puede sostener más nitrógeno. Por otro lado, el resto de fases cristalinas son productos complementarios de la desvitrificación, formados a partir de la fase líquida (sialones o silicatos de magnesio), indicando que estas composiciones no son estables para la formación de vidrio.



**Figura 70.** Difractograma de la muestra 35Mg:55Si:10Al:75O:20N:5F y patrones de difracción de rayos X de las estructuras cristalinas identificadas.



### 5.1.3.2. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades físicas

Los valores de la densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Mg se recogen en la tabla 27 y se han representado, frente al contenido de flúor y nitrógeno, en las figuras 71 a 73, respectivamente. En las representaciones gráficas solo se han incluido los valores obtenidos para la relación catiónica 15Ca:15Mg:55Si:15Al, ya que los datos obtenidos para la relación 10Ca:10Mg:50Si:30Al son insuficientes para poder extraer ninguna conclusión. No obstante, sus valores sí que se han incluido en la tabla anteriormente mencionada.

**Tabla 27.** Densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Composición (% eq)							Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Compacidad
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F			
<i>Ratio 10:10:50:30</i>									
				90	10	0	2,80	7,55	0,537
				89	10	1	2,80	7,55	0,538
10	10	50	30	87	10	3	2,80	7,52	0,542
				80	20	0	2,86	7,41	0,550
				79	20	1	2,86	7,42	0,551
<i>Serie 0N</i>									
				100	0	0	2,85	7,57	0,540
15	15	55	15	99	0	1	2,84	7,58	0,540
				97	0	3	2,84	7,58	0,541
				95	0	5	2,84	7,59	0,542
<i>Serie 10N</i>									
				90	10	0	2,89	7,47	0,550
15	15	55	15	89	10	1	2,88	7,48	0,550
				87	10	3	2,88	7,50	0,551
				85	10	5	2,88	7,49	0,552
<i>Serie 15N</i>									
				85	15	0	2,90	7,45	0,553
15	15	55	15	84	15	1	2,90	7,45	0,553
				82	15	3	2,90	7,45	0,555
				80	15	5	2,90	7,46	0,557
<i>Error experimental</i>							± 0,005	± 0,012	± 0,001

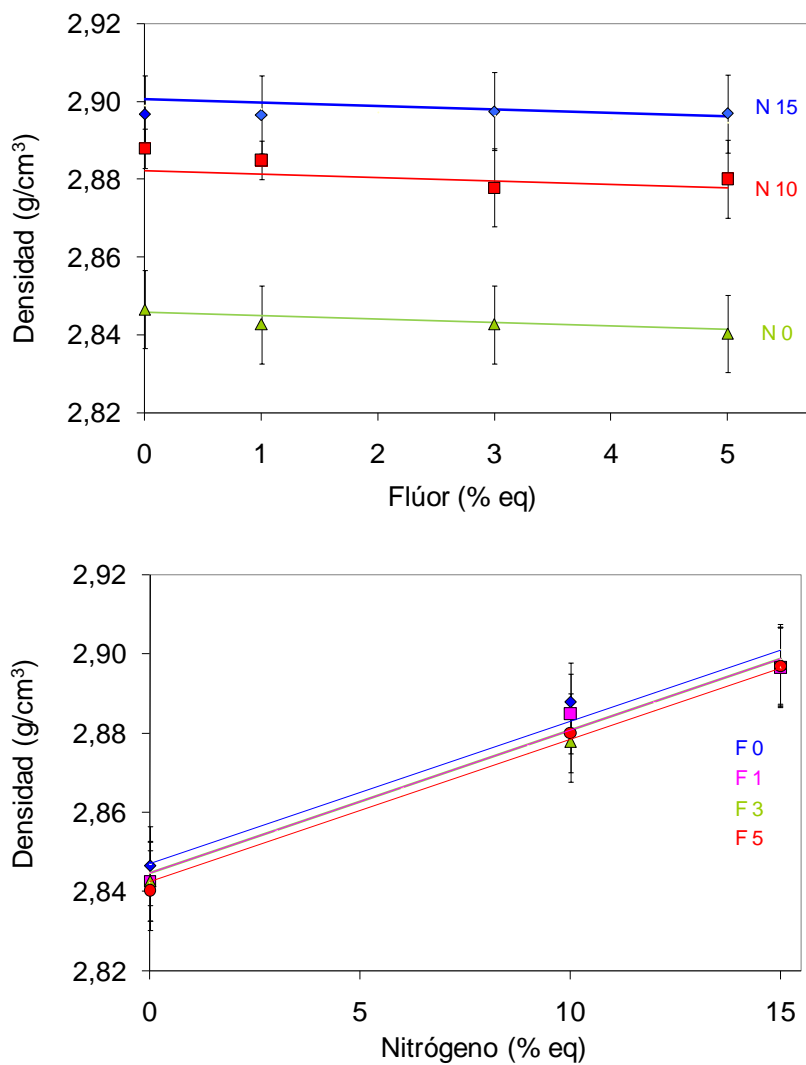
Las conclusiones que se pueden extraer del análisis de los resultados mostrados en estas figuras coinciden con los ya realizados en los apartados 5.1.1.1 y 5.1.2.1. Para este sistema con cationes modificadores mixtos se repite el patrón observado anteriormente en el que la sustitución de flúor no afecta a la densidad, el volumen molar ni la compacidad, aunque esta última propiedad parece aumentar muy ligeramente. Esto contrasta con la introducción de nitrógeno en la red vítrea, que se traduce en un aumento lineal de la densidad y la compacidad, y la consiguiente disminución, también lineal, del volumen molar. El nitrógeno aumenta la densidad de enlaces de la red vítrea y, esta mayor reticulación, justifica estos efectos.

De acuerdo con el procedimiento seguido en los apartados anteriores, los resultados obtenidos se han ajustado mediante regresión lineal por mínimos cuadrados para analizar el efecto del contenido en cada uno de los dos aniones considerados sobre las propiedades físicas. Los resultados, que como cabe recordar solo se presentan para los vidrios con relación catiónica 15Ca:15Mg:55Si:15Al, se recogen en la Tabla 28 y se representan en las figuras 71 a 73, junto con los puntos experimentales. Como puede observarse, las tres propiedades se correlacionan linealmente con el contenido en nitrógeno y flúor con coeficientes de regresión cercanos a 0,99 y con valores de error estándar similares a los obtenidos experimentalmente (ver Tabla 27).

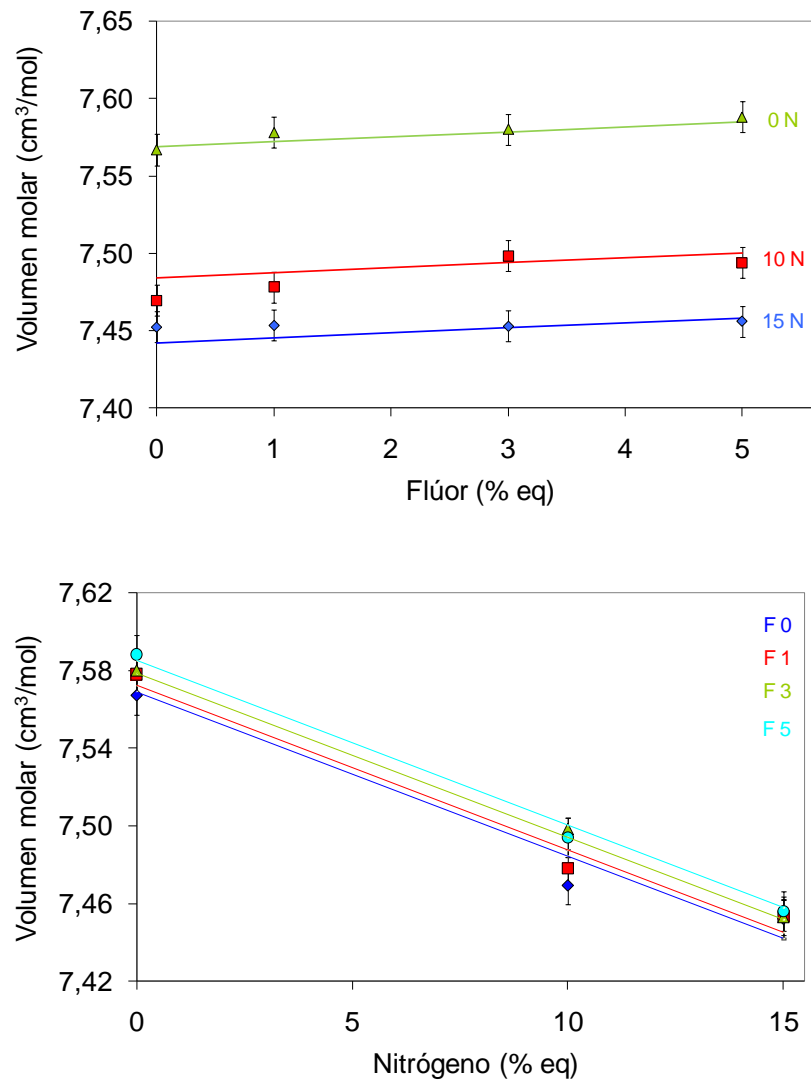
Si comparamos estos resultados con los gradientes calculados para el sistema vítreo Ca-Ca, observamos una gran similitud entre ellos. De hecho, son ligeramente inferiores en el caso del nitrógeno, mientras que en el caso del flúor los valores son prácticamente idénticos. También debe destacarse que los valores de error estándar obtenidos para este sistema son inferiores para las tres propiedades. En cualquier caso, todos los gradientes están dentro del mismo orden de magnitud, por lo que estos datos vienen a confirmar los resultados previos, ampliando el intervalo de estudio para este nuevo sistema con modificadores mixtos y con una relación catiónica sensiblemente diferente.

**Tabla 28.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades físicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg con composición catiónica 15Ca:15Mg:55Si:15Al. En cursiva se indican los valores calculados para el sistema vítreo Ca-Ca.

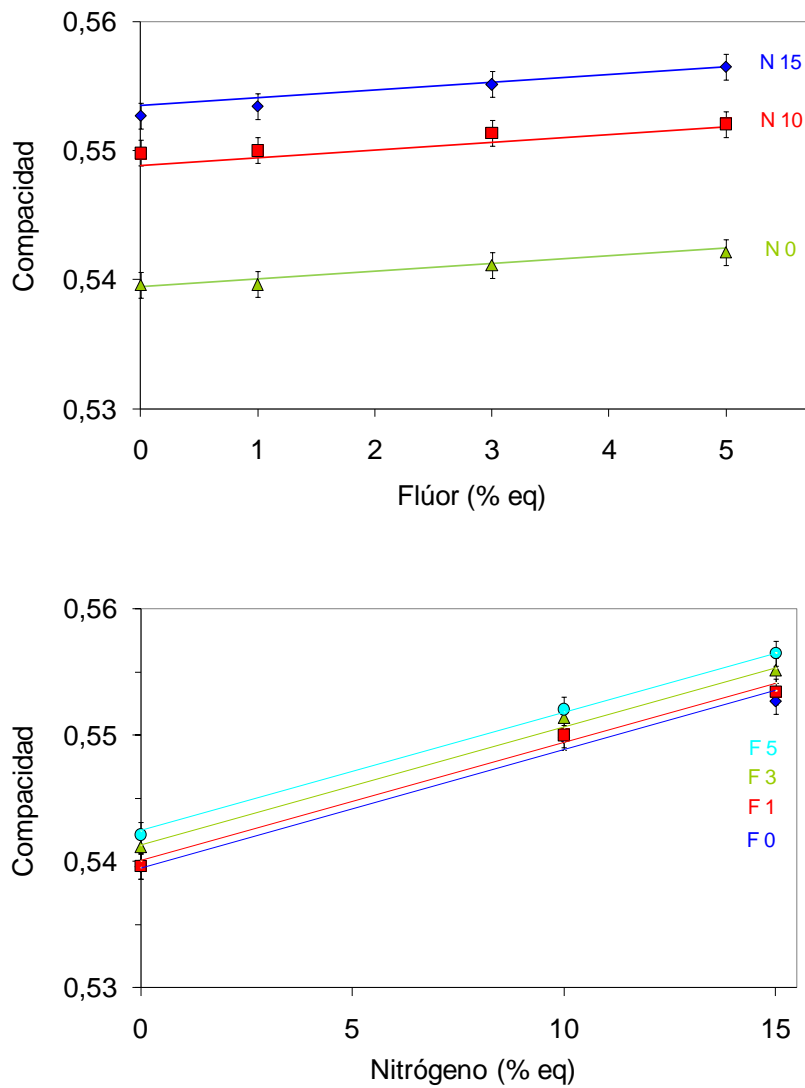
Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	2,8458	0,0036	-0,0009	0,0031	0,9867
		<i>2,7606</i>	<i>0,0047</i>	<i>0,0007</i>	<i>0,0052</i>	<i>0,9857</i>
Volumen molar	cm <sup>3</sup> /mol	7,5689	-0,0085	0,0032	0,0082	0,9824
		<i>7,9978</i>	<i>-0,0117</i>	<i>-0,0023</i>	<i>0,0147</i>	<i>0,9815</i>
Compacidad		0,5395	0,0009	0,0006	0,0006	0,9922
		<i>0,5202</i>	<i>0,0011</i>	<i>0,0009</i>	<i>0,0010</i>	<i>0,9914</i>



**Figura 71.** Relación entre la densidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 72.** Relación entre el volumen molar de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 73.** Relación entre la compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

### 5.1.3.3. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades mecánicas

Los valores de las propiedades mecánicas de los vidrios, en el caso del sistema vítreo Ca-Mg, se presentan en la Tabla 29 junto con el error experimental más alto para cada una de ellas. En las figuras 77 y 78 se muestran, respectivamente, la

evolución de la microdureza y del módulo de Young, en función del contenido de flúor y de nitrógeno.

**Tabla 29.** Composiciones y propiedades mecánicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Composición (% eq)							Microdureza (GPa)	Módulo de Young (E) (GPa)	Módulo de cizalladura (G) (GPa)	Módulo de compresibilidad (B) (GPa)	Coeficiente de Poisson ( $\nu$ )
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F					
<i>Ratio 10:10:50:30</i>											
				90	10	0	7,36	107,1	47,2	81,3	0,26
				89	10	1	7,42	107,7	48,4	78,0	0,24
10	10	50	30	87	10	3	7,47	107,1	42,6	73,8	0,26
				80	20	0	8,42	118,7	42,8	74,1	0,26
				79	20	1	8,39	120,4	42,6	73,0	0,26
<i>Serie 0N</i>											
				100	0	0	6,55	103,4	41,3	69,3	0,25
15	15	55	15	99	0	1	6,61	103,1	41,2	69,2	0,25
				97	0	3	6,61	102,7	41,1	67,8	0,25
				95	0	5	6,54	103,5	41,4	69,4	0,25
<i>Serie 10N</i>											
				90	10	0	7,27	110,4	44,1	73,9	0,25
15	15	55	15	89	10	1	7,21	110,6	44,0	75,6	0,26
				87	10	3	7,28	109,3	43,4	76,1	0,26
				85	10	5	7,18	110,9	44,3	74,9	0,25
<i>Serie 15N</i>											
				85	15	0	7,86	114,5	45,7	77,5	0,25
15	15	55	15	84	15	1	7,87	115,9	46,3	77,5	0,25
				82	15	3	7,65	114,6	45,6	78,4	0,26
				80	15	5	7,78	116,1	46,4	77,6	0,25
<i>Error experimental</i>							$\pm 0,12$	$\pm 1,5$	$\pm 1,0$	$\pm 1,5$	$\pm 0,01$

Los resultados obtenidos en este caso vienen a corroborar los obtenidos en apartados anteriores, pudiendo hacerse extensibles las conclusiones anteriormente realizadas. Así, a pesar de tratarse de un sistema diferente a los anteriores (con Ca-Mg como modificadores mixtos), e incluso de composiciones con una relación catiónica diferente, los datos muestran como el efecto del flúor sobre las propiedades mecánicas es insignificante, mientras que, la introducción de nitrógeno, se traduce en

aumentos significativos y lineales de las mismas. A diferencia de los sistemas anteriores, no se aprecia la desviación de ninguna serie de puntos respecto de la tendencia general.

Hablando en términos generales, estos resultados son consistentes con los obtenidos en cualquier estudio previo en vidrios de oxinitruro, tales como los de Drew et al. (1981, 1983), Hampshire et al. (1985, 1994); Ramesh et al. (1997), Pomeroy y Hampshire (2003) o Hanifi et al. (2009, 2012a), por citar algunos.

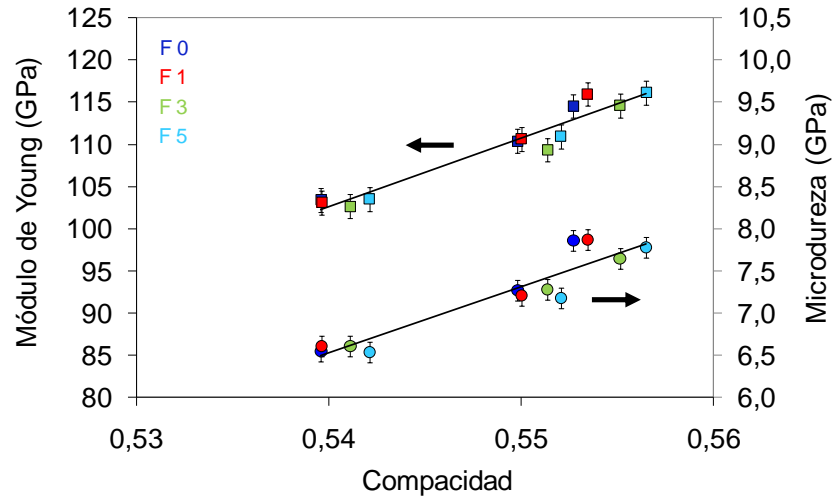
Por lo que respecta al módulo de compresibilidad ( $B$ ), cuyos valores están recogidos también en la Tabla 29, se puede observar, de nuevo, como el flúor no provoca ninguna variación en el mismo, mientras que la incorporación de nitrógeno se traduce en un aumento significativo de esta propiedad. El coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) muestra un comportamiento diferente ya que parece ser independiente de ambos aniones, dado que la variación de los valores experimentales se encuentra dentro del intervalo de error de medida. Los resultados obtenidos para estos dos parámetros resultan evidentes, si analizamos la evolución de los otros dos parámetros de los cuales dependen: el módulo de Young ( $E$ ) y el módulo de cizalladura ( $G$ ). Como se ha comentado en apartados anteriores, estos resultados están en la línea de los obtenidos en los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y y los publicados anteriormente en vidrios de oxifluoronitrúro (Hanifi, 2008) y de oxinitruro (Rouxel et al., 2005).

Tal como se ha realizado en los otros dos sistemas estudiados, en la Figura 74 se muestra la relación entre la compacidad, el módulo de Young y la microdureza. Como puede observarse, la dispersión de los datos experimentales obtenida en este caso es inferior a la observada para los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y. Esta representación pone de manifiesto como ambas propiedades mecánicas dependen del empaquetamiento de la red vítrea, justificándose el hecho que las propiedades mecánicas no se vean afectadas por la sustitución de oxígeno por flúor, ya que la compacidad tampoco varía con el contenido de este anión.

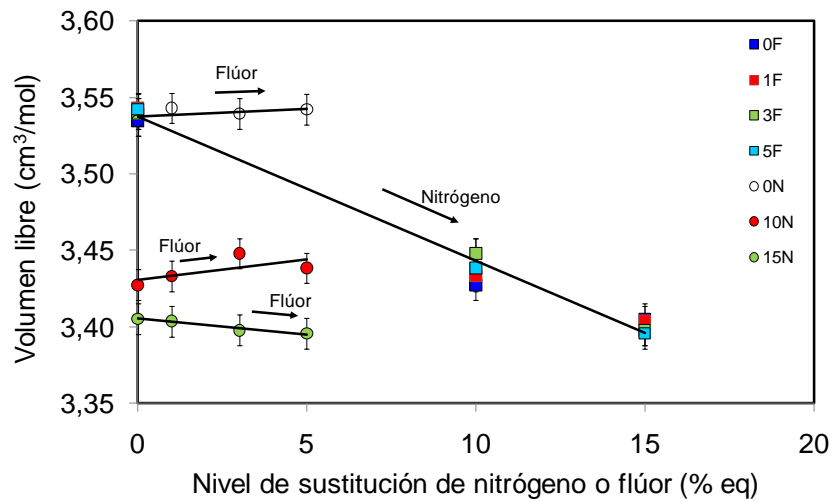
En este sentido y siguiendo la línea del presente trabajo, conviene recordar que la compacidad está controlada por el volumen libre. Éste se define como la diferencia entre el volumen ocupado por un mol de vidrio y el volumen ocupado por un mol de iones. De esta forma, en la Figura 75 se ha representado la evolución del volumen libre con el contenido de nitrógeno y flúor, con el fin de analizar el efecto de la incorporación de estos iones sobre el volumen libre de los vidrios. Así, mientras la



incorporación de flúor conduce a cambios poco significativos, el nitrógeno produce una disminución importante de este parámetro, siguiendo una tendencia lineal.



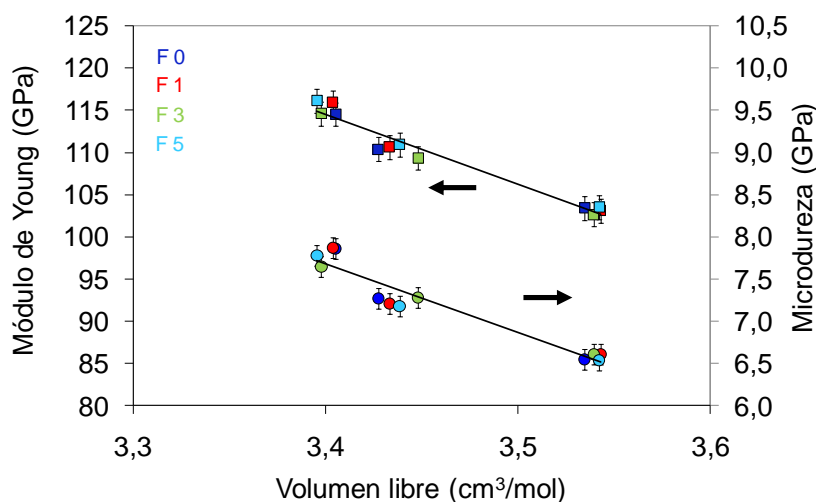
**Figura 74.** Relación entre la compacidad, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.



**Figura 75.** Variación del volumen libre con el contenido en flúor o nitrógeno para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg ( $\bullet$  contenido en nitrógeno constante y flúor variable, series 0N, 10N y 15N;  $\blacksquare$  contenido en flúor constante y nitrógeno variable, series 0F, 1F, 3F y 5F).

Si se analizan las 12 composiciones de manera global (es decir los cuatro vidrios de cada una de las tres series de nitrógeno, 0N, 10N y 15N), la variación del volumen libre producida por el flúor es claramente inferior ( $+0,0005 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por la incorporación de 1 % eq en F) en comparación con el efecto del nitrógeno ( $-0,0094 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por la incorporación de 1 % eq en N). Aunque la disminución del volumen libre con el contenido en nitrógeno es menos marcada a la observada en los sistemas anteriores ( $-0,0143 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por cada 1 % eq N para el sistema vítreo Ca-Ca y  $-0,0146 \text{ cm}^3/\text{mol}$  por cada 1 % eq N para el sistema vítreo Ca-Y), estos resultados son consistentes con lo observado por Hanifi y sus colaboradores (2012a). No obstante, conviene señalar que en aquel estudio se observó un ligero aumento del volumen libre con la incorporación de flúor.

Análogamente a lo realizado con los dos sistemas anteriores, se ha estudiado la relación entre la microdureza y el módulo de Young frente al volumen libre. Tal como puede observarse en la Figura 76, el volumen libre controla estas dos propiedades mecánicas ya que, como se ha visto anteriormente, éstas están controladas por la compacidad, la cual está controlada, a su vez, por el volumen libre (Pomeroy, 2015).



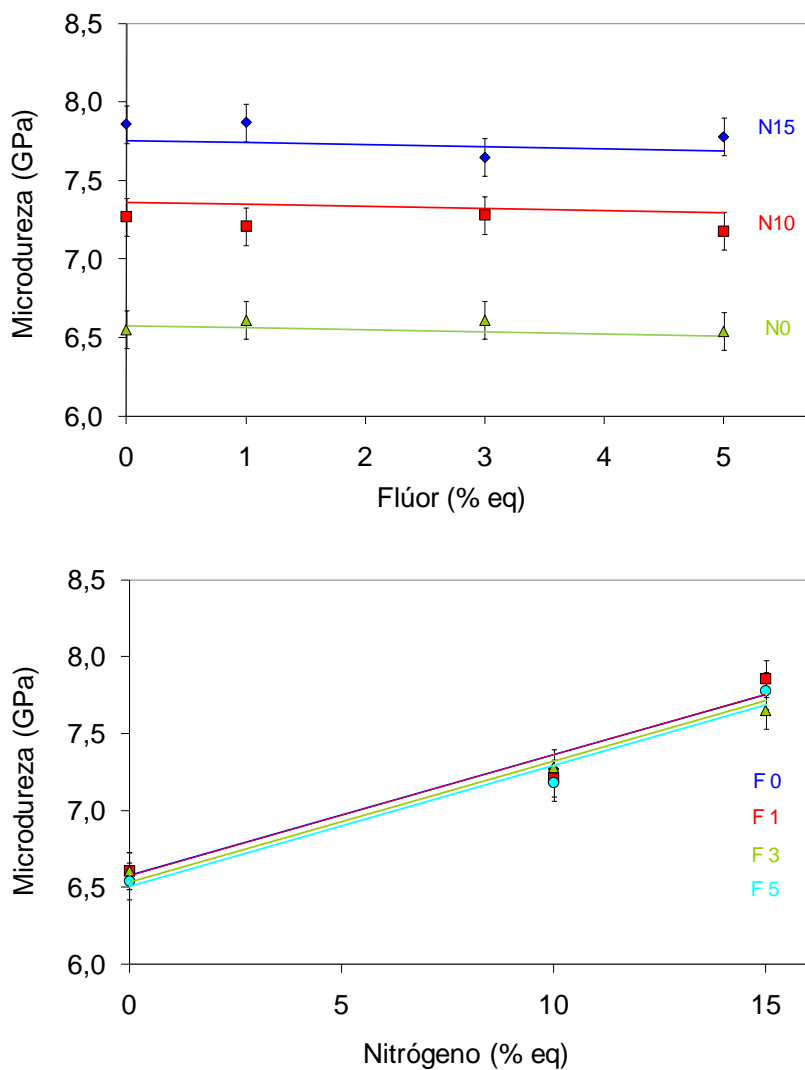
**Figura 76.** Relación entre el volumen libre, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Por último, queda analizar el ajuste lineal por mínimos cuadrados de la microdureza y el módulo de Young a partir de los valores experimentales, resultados que se recogen en la Tabla 30. Las líneas de los ajustes se representan junto con los valores

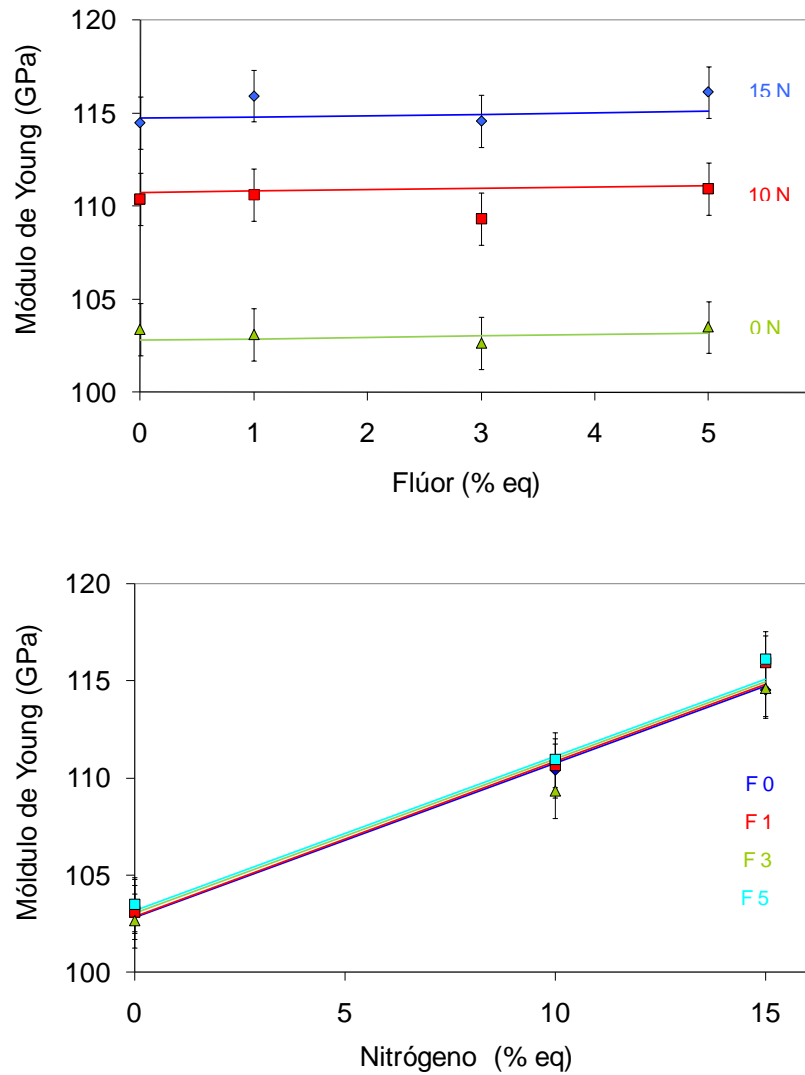
experimentales en las figuras 77 y 78. Los resultados muestran que, en el caso del nitrógeno, los valores obtenidos son muy similares a los calculados para vidrios del sistema vítreo Ca-Ca. En cambio, los gradientes obtenidos para el efecto del flúor sobre estas propiedades son sensiblemente inferiores, sugiriendo que, éste, es prácticamente nulo. La comparación de los gradientes obtenidos en todos los sistemas estudiados será abordada en el apartado 5.1.4 con más detalle.

**Tabla 30.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades mecánicas del sistema vítreo Ca-Mg. En cursiva se indican los valores de microdureza y módulo de Young obtenidos para los vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
Microdureza	GPa	6,58	0,079	-0,014	0,101	0,9692
		<i>6,27</i>	<i>0,069</i>	<i>-0,050</i>	<i>0,158</i>	<i>0,9435</i>
Módulo de Young	GPa	102,80	0,795	0,073	0,83	0,9796
		<i>91,20</i>	<i>0,856</i>	<i>-0,238</i>	<i>1,41</i>	<i>0,9687</i>
Módulo de cizalladura (G)	GPa	41,09	0,310	0,028	0,43	0,9646
		<i>36,50</i>	<i>0,339</i>	<i>-0,109</i>	<i>0,58</i>	<i>0,9661</i>
Módulo de compresibilidad (B)	GPa	68,83	0,596	0,063	0,76	0,9699
		<i>60,45</i>	<i>0,599</i>	<i>-0,045</i>	<i>1,41</i>	<i>0,9375</i>



**Figura 77.** Relación entre la microdureza de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 78.** Relación entre el módulo de Young de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg y su contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

#### 5.1.3.4. Efecto del flúor y del nitrógeno en las propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg estudiados se muestran en la Tabla 31. En las figuras 79 a 81 se ha representado, respectivamente, la variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ), la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) y el

coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido de flúor y nitrógeno. Los datos obtenidos confirman las tendencias observadas en los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y. Así, por un lado, cabe destacar el debilitamiento de la red debido a una menor densidad de reticulación del vidrio a medida que se incorpora flúor. Por el otro, la sustitución de oxígeno por nitrógeno se traduce en una mejora significativa de estas propiedades debido a la mayor coordinación del nitrógeno. Las conclusiones que se pueden extrapolar del análisis de estos efectos coinciden con las realizadas en los apartados anteriores.

**Tabla 31.** Composiciones y propiedades térmicas de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Composición (% eq)							Coeficiente de expansión térmica $\alpha_{300-600} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \cdot 10^6$	Temperatura de transición vítrea			Temp. de reblandecimiento dilatométrico $T_{ds} (^{\circ}\text{C})$
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F		$T_{g,onset} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,ATD} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,dil} (^{\circ}\text{C})$	
<i>Ratio 10:10:50:30</i>											
				90	10	0	6,52	790	813	763	810
				89	10	1	6,62	749	760	726	772
10	10	50	30	87	10	3	6,87	713	752	691	741
				80	20	0	6,71	805	843	795	847
				79	20	1	6,74	756	789	761	824
<i>Serie 0N</i>											
				100	0	0	9,01	739	759	694	731
15	15	55	15	99	0	1	9,21	713	733	668	714
				97	0	3	9,30	686	705	640	682
				95	0	5	9,60	658	680	615	651
<i>Serie 10N</i>											
				90	10	0	8,59	769	787	731	773
15	15	55	15	89	10	1	8,43	751	766	700	741
				87	10	3	8,58	708	734	667	708
				85	10	5	8,66	685	711	641	690
<i>Serie 15N</i>											
				85	15	0	8,35	788	810	746	794
15	15	55	15	84	15	1	8,21	761	783	719	757
				82	15	3	8,44	726	745	682	723
				80	15	5	9,15	701	720	658	703
<i>Error experimental</i>							$\pm 0,1$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$

La relación de todas las propiedades con el contenido en nitrógeno y flúor es claramente lineal, con la excepción del coeficiente de expansión térmica. Para este último, no puede establecerse ninguna relación clara, aunque, en el caso de este sistema, parece que la tendencia general es a aumentar con el contenido en flúor y a disminuir con el contenido en nitrógeno. Aun así, hay algunos puntos que parecen no obedecer a ninguna lógica.

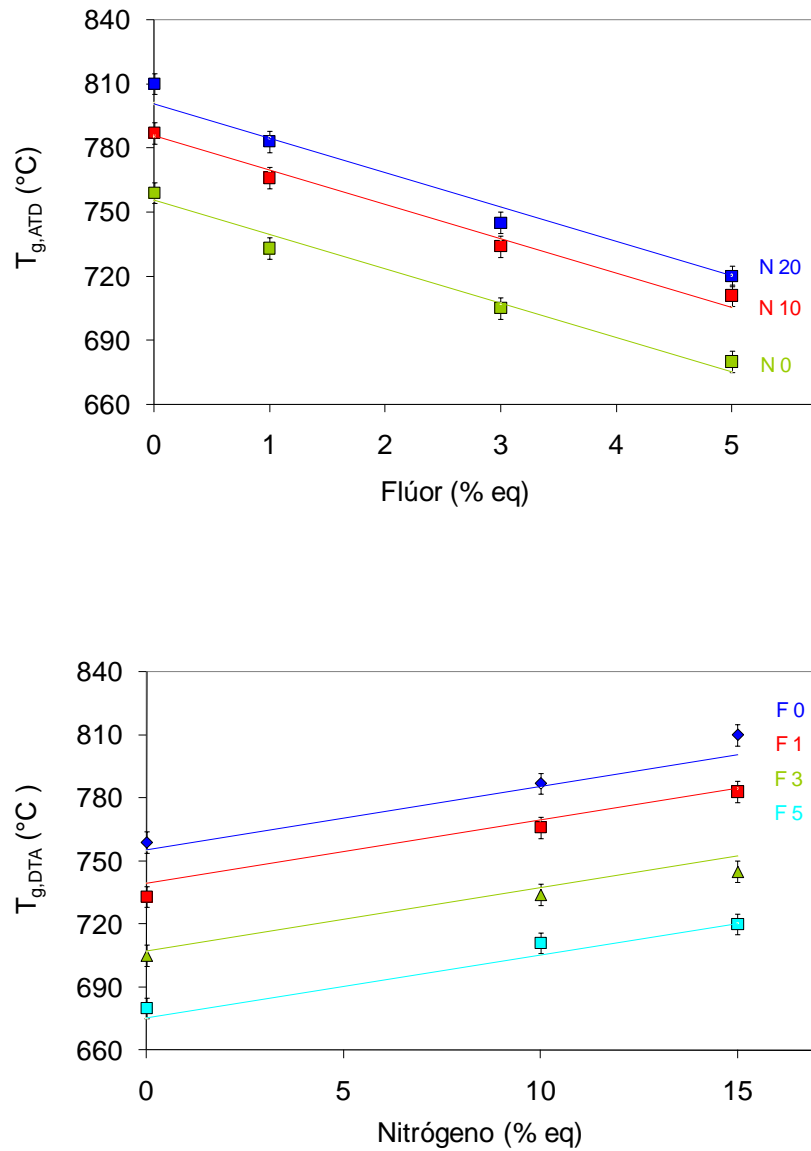
De manera similar a lo que se ha realizado con las propiedades físicas y mecánicas, en la Tabla 32 se presentan los valores del ajuste lineal de las propiedades térmicas en función del contenido en nitrógeno y flúor. Los ajustes se representan junto con los valores experimentales en las figuras 79 a 81. En la Tabla 32 se presentan, además, los datos calculados para el sistema vítreo Ca-Ca. De la comparación de ambos sistemas se aprecia como el efecto del nitrógeno es ligeramente superior en el sistema con modificadores mixtos (Ca-Mg), pero se mantiene dentro del intervalo obtenido en estudios previos en vidrios de oxinitruro (entre 2,6 y 4,1 °C/% eq N para la  $T_{g,ATD}$  y entre los 2,3 y los 3,8 °C/% eq N para la  $T_{ds}$  según Hampshire y Pomeroy (2008a)) y vidrios de oxifluoronitruro (2,3 °C/% eq N para la  $T_{g,ATD}$  en el estudio de Hanifi et al. (2012a)). Por el contrario, el efecto del flúor es sensiblemente inferior en el sistema con modificadores mixtos. No obstante, esta diferencia se encuentra dentro del intervalo de valores obtenidos anteriormente en vidrios de oxifluoruro (-14,1°C/% eq F, Hill et al. (1999); entre -7,7°C/% eq F y -13,1°C/% eq F Greene et al., 2003)) y oxifluoronitruro (-20,8 °C/% eq F para la  $T_{g,ATD}$  en el estudio de Hanifi et al. (2012a)). También debe recordarse que la relación catiónica utilizado en estos dos sistemas es diferente, lo que implica que los ratios (Ca,Mg):Al y Al:F serán también diferentes. Así, en el sistema modificado con Ca, estos ratios son Ca:Al=1 y Al:F $\geq$ 1,43, mientras que en el sistema vítreo Ca-Mg se tiene que Ca:Al=3 y Al:F $\geq$ 1. Aunque en ambos sistemas se mantienen los ratios mínimos establecidos para mantener el Al en configuración tetraédrica, es posible que en el sistema con modificadores mixtos haya una menor cantidad de Al disponible para incorporar el F en la red vítrea. En este caso, el F se enlazaría con el Ca o el Mg, afectando también a la capacidad de cohesión de los cationes modificadores (menos cargas efectivas para unir oxígenos no-puente), pero obteniéndose un efecto debilitador de red inferior al de la incorporación de flúor en la propia red.

Por otro lado, tras analizar los resultados, debe recordarse que el coeficiente de expansión térmica no puede expresarse como una función lineal del contenido en flúor y nitrógeno, tal como sucede en los sistemas estudiados anteriormente.

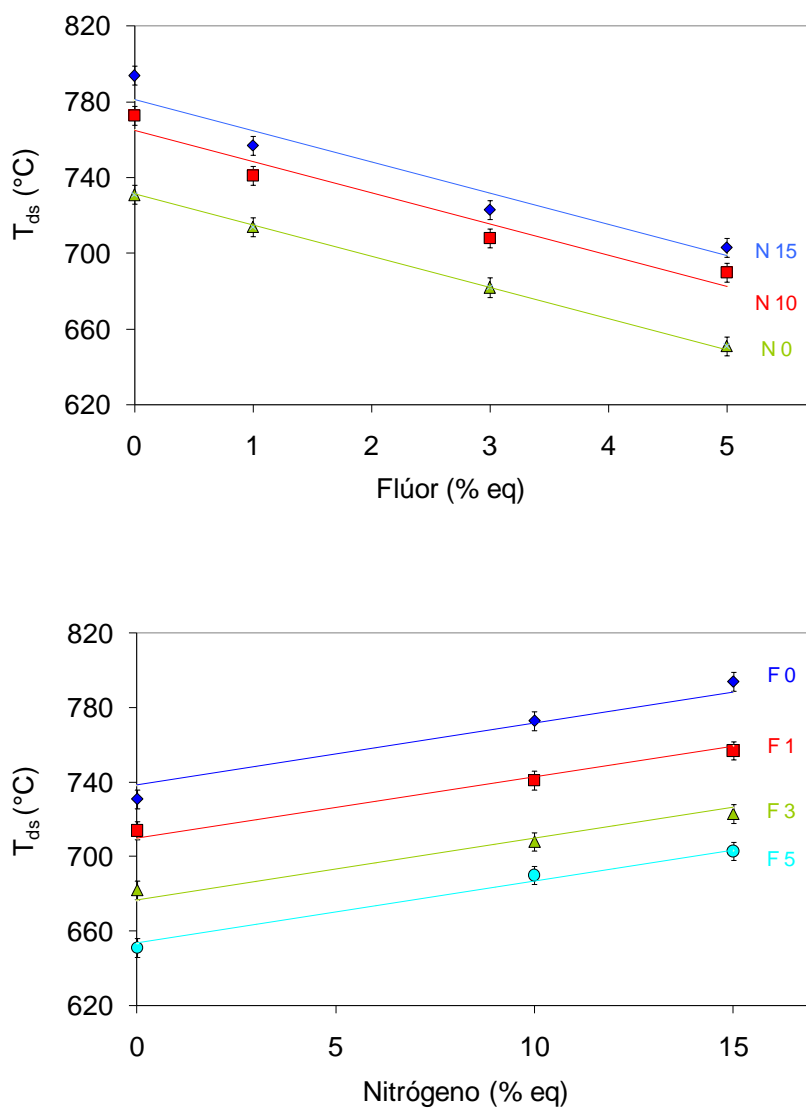
**Tabla 32.** Valores de la regresión lineal para el efecto de la sustitución de nitrógeno y flúor en las propiedades térmicas del sistema vítreo Ca-Mg. En cursiva se indican los valores obtenidos para vidrios del sistema vítreo Ca-Ca.

Propiedad	Unidades	Ordenada en el origen	Pendiente respecto del N (% eq N <sup>-1</sup> )	Pendiente respecto del F (% eq F <sup>-1</sup> )	Error estándar	R <sup>2</sup>
T <sub>g,ATD</sub>	°C	755,4	3,02	-16,05	5,64	0,9820
		<i>831,8</i>	<i>2,70</i>	<i>-19,65</i>	<i>9,54</i>	<i>0,9764</i>
T <sub>g,dil</sub>	°C	691,6	3,12	-16,68	6,30	0,9792
		<i>777,6</i>	<i>2,48</i>	<i>-23,53</i>	<i>13,61</i>	<i>0,9646</i>
T <sub>ds</sub>	°C	731,7	3,32	-16,49	7,86	0,9687
		<i>809,4</i>	<i>2,84</i>	<i>-22,10</i>	<i>11,38</i>	<i>0,9731</i>
α <sub>300-600</sub>	°C <sup>-1</sup>	9,01	-0,052	0,099	0,2152	0,8051
		<i>7,60</i>	<i>0,094</i>	<i>-0,042</i>	<i>0,129</i>	<i>0,9297</i>

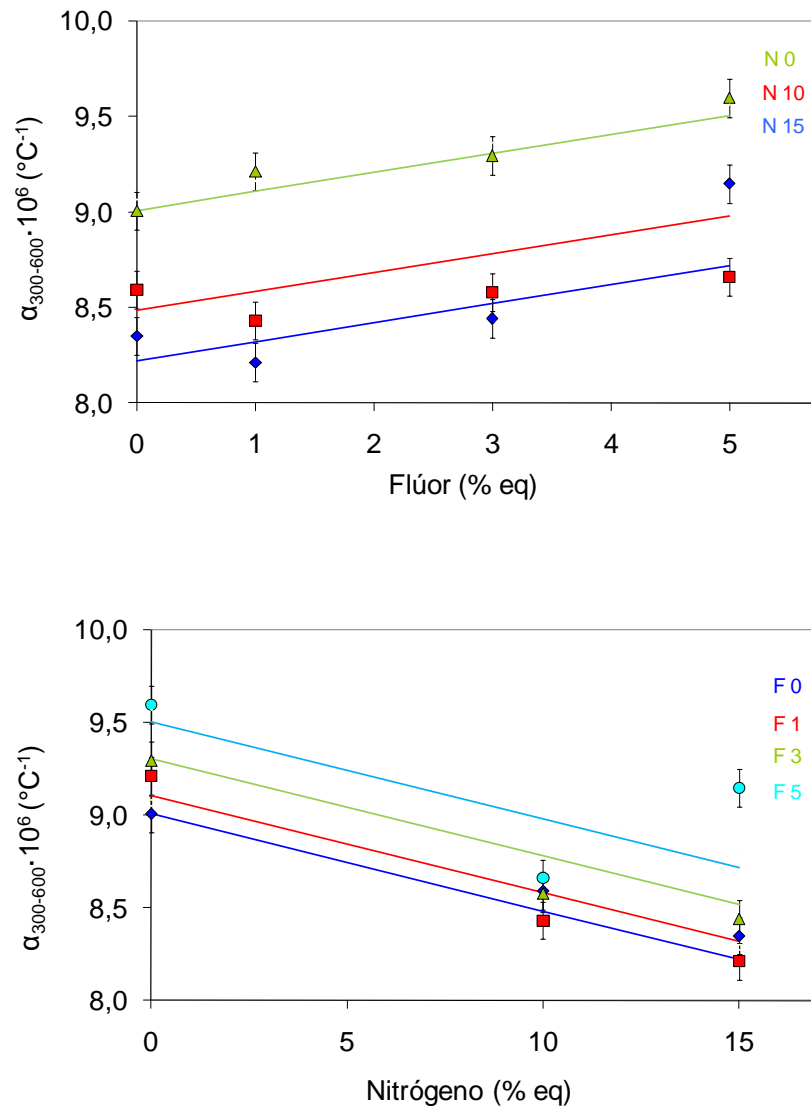




**Figura 79.** Variación de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial ( $T_{g,ATD}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Mg. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 80.** Variación de la temperatura de reblandecimiento dilatométrico ( $T_{ds}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Mg. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 81.** Variación del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_{300-600}$ ) con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para vidrios del sistema vítreo Ca-Mg. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

### 5.1.3.5. Efecto del flúor y del nitrógeno en el índice de refracción

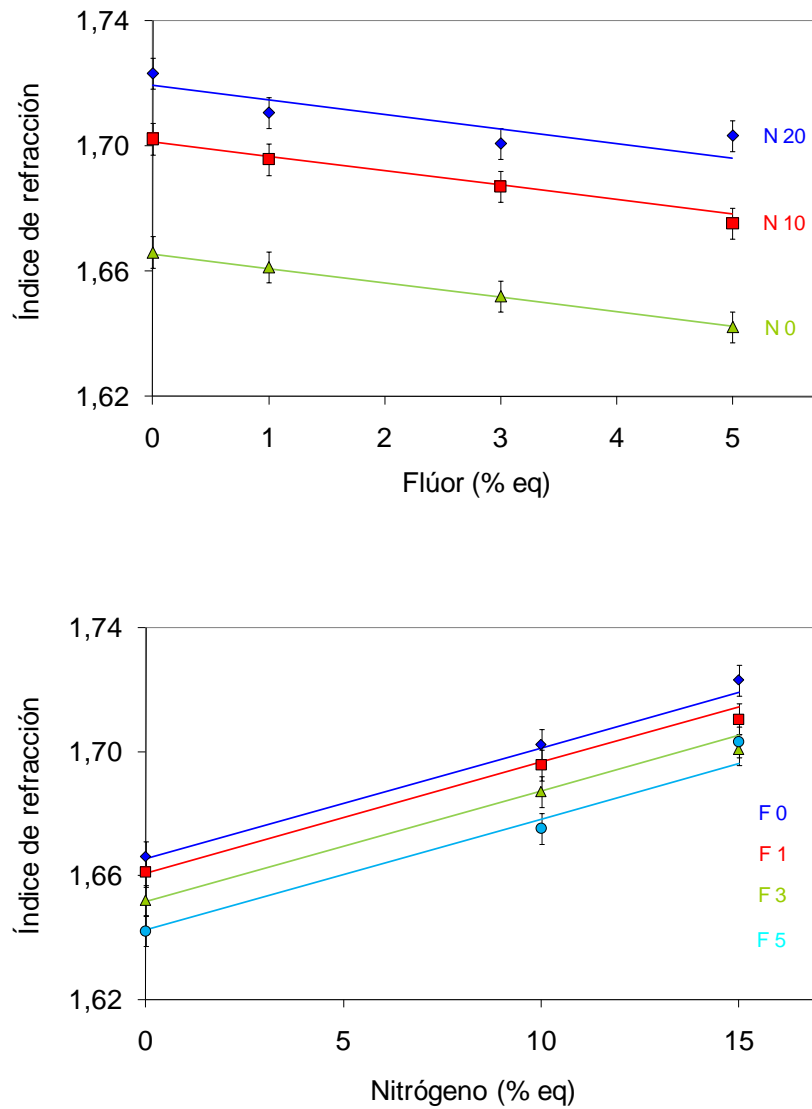
Los índices de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Mg se muestran en la Tabla 33 y se han representado, en función del contenido en flúor y nitrógeno, en las gráficas mostradas en la Figura 82.

**Tabla 33.** Valores del índice de refracción de los vidrios estudiados en el sistema vítreo Ca-Mg.

Composición (% eq)							Índice de refracción
Ca	Mg	Si	Al	O	N	F	
<i>Ratio 10:10:50:30</i>							
				90	10	0	1,701
				89	10	1	1,696
10	10	50	30	87	10	3	1,685
				80	20	0	1,736
				79	20	1	1,728
<i>Serie 0N</i>							
				100	0	0	1,666
15	15	55	15	99	0	1	1,661
				97	0	3	1,652
				95	0	5	1,642
<i>Serie 10N</i>							
				90	10	0	1,702
15	15	55	15	89	10	1	1,696
				87	10	3	1,687
				85	10	5	1,675
<i>Serie 15N</i>							
				85	15	0	1,723
15	15	55	15	84	15	1	1,711
				82	15	3	1,701
				80	15	5	1,703
<i>Error experimental</i>							±0,005

A diferencia de lo observado en los sistemas anteriores, en este caso la tendencia de esta propiedad, a medida que se incorpora nitrógeno o flúor, es mucho más nítida. En efecto, la adición de nitrógeno se traduce en un claro aumento en el índice de refracción (bastante lineal), mientras que la sustitución de oxígeno por flúor implica una disminución pequeña pero progresiva (las representaciones gráficas están realizadas con más cifras decimales de las que se indican en la Tabla 33). Cabe señalar que en las representaciones se incluyen los ajustes (líneas) de los valores experimentales (puntos) y puede apreciarse una buena correlación. Como se ha comentado en los sistemas anteriores, estos dos efectos concuerdan con algunas publicaciones previas (Drew, 1986; De Barra y Hill, 2000; Stambolius et al., 2005) y

con la polarizabilidad de los iones oxígeno, nitrógeno y flúor, tal como se ha descrito en el apartado 5.1.1.4.



**Figura 82.** Variación del índice de refracción con el contenido en flúor (arriba) y nitrógeno (abajo) para los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg. Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

#### **5.1.4. Efecto independiente del flúor y del nitrógeno en las propiedades de vidrios de oxifluoronitruro**

En los apartados anteriores se han ido comparando los gradientes obtenidos para cada una de las propiedades con unos valores de referencia. No obstante, se ha creído conveniente dedicar un apartado para analizar este aspecto con mayor detalle y tener una visión más general, una vez estudiados todos los sistemas por separado. De este modo, en la Tabla 34 se muestran cada uno de los gradientes obtenidos para el efecto del nitrógeno en las diferentes propiedades. En dicha tabla también se incluye el intervalo de variación de algunos de estos gradientes para vidrios de oxinitruro estudiados por Pomeroy y Hampshire (2008). Estos intervalos de variación corresponden a los gradientes obtenidos para diferentes sistemas de oxinitruro modificados con Y, Nd, Ca, Mg, La, Er o Ca-Mg. Resulta por tanto evidente que, estos intervalos han sido obtenidos a partir de un gran número de datos, y que son una referencia válida para determinar si la presencia de flúor afecta al efecto que el nitrógeno tiene sobre las propiedades de estos vidrios. En la Tabla 34 también se muestran los gradientes publicados por Hanifi y sus colaboradores (2012a), ya utilizados en apartados anteriores por ser la única referencia con vidrios de oxifluoronitruro.

Al comparar los valores obtenidos en el presente estudio con los trabajos anteriormente referenciados, se observa que el efecto del nitrógeno en las propiedades es bastante similar al publicado hasta el momento. En efecto, los gradientes calculados para las temperaturas de transición vítrea (por dilatometría o ATD), reblandecimiento dilatométrico, módulo de Young y microdureza se encuentran dentro del intervalo de valores habitual para los vidrios de oxinitruro. Respecto a la densidad, volumen molar y compacidad, generalmente estas propiedades son consideradas en términos cualitativos, no siendo cuantificado el efecto del nitrógeno en las mismas. Sin embargo, si los comparamos con los gradientes obtenidos por Hanifi et al. (2012a), se puede comprobar como los valores son también del mismo orden, aunque, en este caso, ambos sistemas contienen flúor y nitrógeno.

**Tabla 34.** Gradientes obtenidos para el efecto del nitrógeno en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los tres sistemas vítreos estudiados. En las dos últimas columnas se presenta el intervalo de variación de estas propiedades para vidrios de oxinitruro y de oxifluoronitruro.

Propiedad	Sistema vítreo Ca-Ca	Sistema vítreo Ca-Y	Sistema vítreo Ca-Mg	Rango de variación en vidrios de oxinitruro (Pomeroy y Hampshire, 2008)	Ca-Si-Al-O-N-F (Haniff et al., 2012a)
Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	0,0047	0,0063	0,0036	-	-
Volumen molar ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	-0,0117	-0,0135	-0,0085	-	-0,008
Compacidad ( $\% \text{ eq N}^{-1}$ )	0,0011	0,0014	0,0009	-	0,0007
$T_{g,ATD}$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	2,7	2,6	3,0	2,6 / 4,1	2,3
$T_{g,dil}$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	2,5	2,2	3,1	2,6 / 3,6	-
$T_{ds}$ ( $^{\circ}\text{C}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	2,8	2,9	3,3	2,3 / 3,4	-
$\alpha_{300-600}\cdot 10^6$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	0,094	0,001	-0,052	-	-
Módulo de Young ( $\text{GPa}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	0,86	1,01	0,80	0,85 / 1,80	0,72
Microdureza ( $\text{GPa}\cdot\% \text{ eq N}^{-1}$ )	0,069	0,080	0,079	0,060 / 0,134	0,061

Por lo que respecta a la sustitución de oxígeno por flúor, la comparación que puede realizarse consta de un menor número de datos ya que, el estudio del efecto del flúor en las propiedades de los vidrios de los sistemas de oxifluoruro es mucho más limitado y, generalmente se limita a la temperatura de transición vítrea. Además, en la mayoría de investigaciones se analiza el efecto de los cationes modificadores en lugar del efecto de la relación O:F. Teniendo en cuenta esto, en la Tabla 35 se presentan los valores de los gradientes de las diferentes propiedades para cada uno de los sistemas estudiados. En dicha tabla también se incluye el intervalo de valores para la temperatura de transición vítrea publicado por diferentes autores (Hill et al., 1999,

Rafferty et al., 2000; Stamboulis et al., 2004b). Así mismo, se presentan los gradientes calculados a partir de los datos publicado por Greene et al. (2003) para el sistema K-Ba-Mg-Si-Al-O-F. En este último estudio las composiciones se diseñaron para analizar el efecto de la relación K:Ba en las propiedades, pero los resultados son de interés puesto que se utilizaron tres ratios O:F distintos.

**Tabla 35.** Gradientes obtenidos para el efecto del flúor en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los tres sistemas vítreos estudiados. En las tres últimas columnas se presenta el intervalo de variación de estas propiedades para vidrios de oxifluoruro y de oxifluoronitruro.

Propiedad	Sistema vítreo Ca-Ca	Sistema vítreo Ca-Y	Sistema vítreo Ca-Mg	Rango en vidrios de oxifluoruro (Hill et al., 1999; Rafferty et al., 2000; Stamboulis et al., 2004b)	K- Ba-Mg-Si-Al-O-F (Greene et al., 2003)	Ca-Si-Al-O-N-F (Hanifi et al., 2012a)
Densidad (g·cm <sup>-3</sup> ·% eq N <sup>-1</sup> )	0,0007	-0,0003	-0,0009	-	-0,0022 / -0,0063	-
Volumen molar (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ·% eq N <sup>-1</sup> )	-0,0023	-0,0025	0,0032	-	-0,0095 / 0,0188	0,004
Compacidad (% eq N <sup>-1</sup> )	0,0009	0,0008	0,0006	-	-	-0,0001
T <sub>g,ATD</sub> (°C·% eq N <sup>-1</sup> )	-19,7	-20,0	-16,1	-15,5 / -25	-7,5 / -13,1	-20,8
T <sub>g,dil</sub> (°C·% eq N <sup>-1</sup> )	-23,5	-22,0	-16,7	-	-	-
T <sub>ds</sub> (°C·% eq N <sup>-1</sup> )	-22,1	-21,2	-16,5	-	-	-
$\alpha_{300-600} \cdot 10^6$ (°C <sup>-1</sup> ·% eq N <sup>-1</sup> )	-0,042	0,056	0,099	-	0,019 / 0,149	-
Módulo de Young (GPa·% eq N <sup>-1</sup> )	-0,24	-0,36	0,073	-	-	-0,46
Microdureza (GPa·% eq N <sup>-1</sup> )	-0,050	-0,056	-0,014	-	-0,048 / -0,078	-0,038

De la comparación de estos datos se desprende que los valores obtenidos para la temperatura de transición vítrea se sitúan dentro del intervalo de valores obtenidos



anteriormente, exceptuando los valores de Greene y sus colaboradores (2003) que es bastante inferior. Sin embargo, las variaciones de densidad, volumen molar y microdureza se corresponden razonablemente bien con los de estos autores. En efecto, tanto la densidad como el volumen molar se ven prácticamente inalterados con la sustitución de oxígeno por flúor. De hecho, en el caso del volumen molar los gradientes toman valores levemente negativos o positivos, lo que es indicativo del nulo efecto del flúor sobre esta propiedad. En cuanto a la microdureza, los valores de los gradientes son muy pequeños, indicando una leve disminución de esta propiedad que, en la práctica, y teniendo en cuenta los niveles máximos de sustitución, también puede considerarse como poco considerable. En todo caso, los valores obtenidos en los sistemas de oxifluoronitruro y de oxifluoruro son del mismo orden.

Todas estas comparaciones, tanto en el caso del flúor como en el del nitrógeno, muestran claramente, y desde un punto de vista numérico, que los efectos del flúor y del nitrógeno en las propiedades del vidrio son similares a los observados para otros vidrios en los que la sustitución ha sido singular, es decir, vidrios de oxifluoruro u oxinitruro. En consecuencia, se puede decir que la sustitución combinada de oxígeno por flúor y nitrógeno tiene efectos independientes y aditivos en lugar de sinérgicos. Esto justifica que las pendientes propiedad-contenido en nitrógeno para estos vidrios sean similares a las de los vidrios de oxinitruro, tal como se ha descrito anteriormente.

### **5.1.5. Efecto del flúor y del nitrógeno en la densidad de reticulación**

La linealidad entre los valores de las propiedades y el nivel de sustitución de nitrógeno, así como las similitudes en los gradientes de las diferentes propiedades obtenidos en este trabajo y en trabajos previos, indica que la presencia de 1, 3, 5 o 7 % eq de flúor en los vidrios no altera la forma en la que el nitrógeno entra en la estructura del vidrio y, por tanto, modifica las propiedades. De este modo, los cambios en los valores de las propiedades que resultan de la sustitución de oxígeno por nitrógeno se deben a un aumento en la conectividad de la red al reemplazarse un anión divalente por otro trivalente (Pomeroy et al., 2003a). Una afirmación similar se puede hacer para el caso de la sustitución de oxígeno por flúor, puesto que la presencia o ausencia de nitrógeno no parece afectar a la perturbación de la red inducida por el flúor, siguiendo el mecanismo de sustitución propuesto por Greene et

al. (2003). Estos autores calcularon la densidad de reticulación de sus vidrios a partir del efecto que tenían los cationes modificadores e intermedios, así como el del flúor, en la densidad de reticulación de la sílice pura, siendo ésta igual a 2.

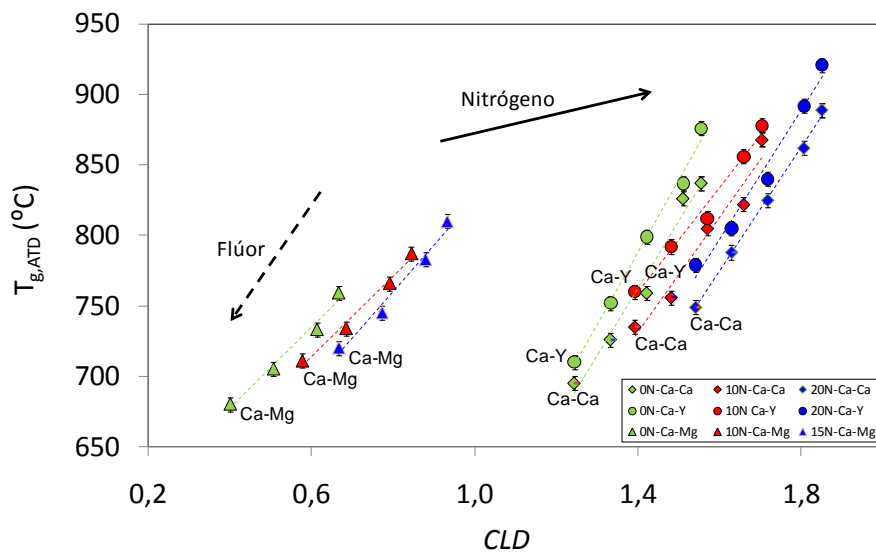
Siguiendo esta misma línea, que es también la seguida por Hanifi et al. (2012a), en la Tabla 36 se presenta el valor de densidad de reticulación (en inglés *crosslink density*, *CLD*) para cada una de las composiciones, siguiendo los cálculos detallados en el apartado 4.7. Nótese que, en el sistema modificado con Ca-Mg, el contenido en MgO y MgF<sub>2</sub> se utiliza como si fuera CaO y CaF<sub>2</sub>, respectivamente.

De los datos obtenidos se desprende que los valores de densidad de reticulación disminuyen con la incorporación de flúor y aumentan con el contenido en nitrógeno, tal como era de esperar. Estas variaciones se corresponden con las de la temperatura de transición vítrea.

Las implicaciones de esta observación son, sin embargo, un tanto simplificadas. En efecto, cuando se analizan estos datos desde el punto de vista gráfico (Figura 83), se observa que hay cierta inconsistencia en la relación entre la  $T_{g,ATD}$  y la *CLD*.

**Tabla 36.** Valores de densidad de reticulación (*CLD*) para las composiciones estudiadas asumiendo que todo el aluminio está en posiciones con coordinación tetraédrica. En la última columna se presenta la temperatura de transición vítrea obtenida por análisis térmico diferencial.

Sistema vítreo	N (% eq)	F (% eq)	$N_{PCL}$ (Ec. 22)	$N_T$ (Ec. 20)	$N_{FC}$ (Ec. 21)	<i>CLD</i> (Ec. 18)	$T_{g-ATD}$ (°C)
Ca-Ca	0	0	1,64	0,36	0,82	1,56	837
	0	1	1,64	0,40	0,82	1,51	826
	0	3	1,64	0,47	0,82	1,42	759
	0	5	1,64	0,55	0,82	1,33	726
	0	7	1,64	0,62	0,82	1,24	695
	10	0	1,87	0,39	0,87	1,70	868
	10	1	1,87	0,43	0,87	1,66	822
	10	3	1,87	0,50	0,87	1,57	805
	10	5	1,87	0,58	0,87	1,48	756
	10	7	1,87	0,66	0,87	1,39	735
	20	0	2,14	0,41	0,93	1,85	889
	20	1	2,14	0,46	0,93	1,81	862
	20	3	2,14	0,54	0,93	1,72	825
	20	5	2,14	0,62	0,93	1,63	788
20	7	2,14	0,70	0,93	1,54	749	
Ca-Y	0	0	1,86	0,41	0,93	1,56	876
	0	1	1,86	0,46	0,93	1,51	837
	0	3	1,86	0,54	0,93	1,42	799
	0	5	1,86	0,62	0,93	1,33	752
	0	7	1,86	0,70	0,93	1,24	710
	10	0	2,15	0,44	1,00	1,70	878
	10	1	2,15	0,49	1,00	1,66	856
	10	3	2,15	0,58	1,00	1,57	812
	10	5	2,15	0,67	1,00	1,48	792
	10	7	2,15	0,76	1,00	1,39	760
	20	0	2,48	0,48	1,08	1,85	921
	20	1	2,48	0,53	1,08	1,81	892
	20	3	2,48	0,62	1,08	1,72	840
	20	5	2,48	0,72	1,08	1,63	805
20	7	2,48	0,82	1,08	1,54	779	
Ca-Mg	0	0	1,20	0,80	0,60	0,67	759
	0	1	1,20	0,83	0,60	0,61	733
	0	3	1,20	0,90	0,60	0,51	705
	0	5	1,20	0,96	0,60	0,40	680
	10	0	1,38	0,85	0,63	0,84	787
	10	1	1,38	0,88	0,63	0,79	766
	10	3	1,38	0,95	0,63	0,68	734
	10	5	1,38	1,01	0,63	0,58	711
	20	0	1,48	0,87	0,65	0,93	810
	20	1	1,48	0,90	0,65	0,88	783
	20	3	1,48	0,97	0,65	0,77	745
	20	5	1,48	1,04	0,65	0,67	720



**Figura 83.** Efecto de la densidad de reticulación ( $CLD$ ) en la temperatura de transición vítrea asumiendo que todo el Al está en posiciones con coordinación tetraédrica.

Idealmente, para cada uno de los tres sistemas, todos los puntos deberían caer aproximadamente en la misma línea recta, puesto que en el cálculo de la densidad de reticulación se ha tenido en cuenta la variación en la composición. Sin embargo, el efecto de la  $CLD$  parece ser diferente para cada una de las series de los diferentes sistemas (series 0N, 10N y 15/20N en cada uno de ellos). De hecho, se distinguen claramente los tres sistemas vítreos ya que los datos se agrupan en 9 líneas paralelas, una para cada uno de los 3 contenidos en nitrógeno en cada uno de los 3 sistemas estudiados.

En el estudio de Hanifi et al. (2012a) se obtuvo una representación similar al analizar esta misma relación ( $T_{g,ATD}-CLD$ ) en el sistema vítreo Ca-Ca (Figura 27). En ambos casos se ha asumido que todo el aluminio actúa como formador de red y, por tanto, está en configuración tetraédrica. Un estudio de Rouxel et al. (2005) mostró que la sustitución de oxígeno por nitrógeno apenas afecta al papel estructural de aluminio en vidrios de oxinitruro. Leonova et al. (2008) y Daucé et al. (2008) obtuvieron resultados similares. Sin embargo, Karpukhina et al. (2007) y Matsuya et al. (2007) encontraron que es posible que a medida que el oxígeno es sustituido por el flúor, una parte del aluminio sea liberado de la red y actúe como modificador. En efecto, a mayor contenido en flúor, aumenta el índice de coordinación global del aluminio en vidrios de Si-Al-O-F modificados con Na o K y en vidrios de Si-Al-P-O-F

modificados con Ca, incluso con contenidos en Al similares. Los datos de MAS-NMR presentados por estos autores indican claramente que a medida que aumenta el contenido en flúor, el aluminio sale de la red vítrea (donde tiene un índice de coordinación IV) y pasa a actuar como catión modificador, con un índice de coordinación V o VI.

En base a estas observaciones, Pomeroy (2015) asume que el cambio en esta coordinación del Al puede relacionarse con el contenido en F (o  $\text{CaF}_2$  en su caso, ya que este autor calcula la *CLD* a partir del contenido en  $\text{CaF}_2$ ). Las implicaciones que de este razonamiento se desprenden son importantes, ya que el hecho de que el flúor provoque un cambio en el índice de coordinación del aluminio de 4 a 5 o 6, es decir, de formador de red a modificador, pueden justificar la dramática disminución de las propiedades térmicas con la adición de flúor. En este caso, debería considerarse el doble efecto de la incorporación de terminaciones Al-F junto con una mayor presencia de cationes modificadores, generadores de oxígenos no-puente, que también contribuyen a una disminución en la conectividad de la red. El autor asume que el contenido de aluminio presente como modificador es una fracción ( $x$ ) del contenido en flúor. A partir de aquí, modifica las ecuaciones usadas en el cálculo de la *CLD* para que incorporen este efecto, considerando el reparto de aluminio entre modificador,  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{M}}$ , y formador,  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{F}}$ . De esta forma, las ecuaciones para calcular la *CLD* se transforman en:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{M}} = x \cdot ([\text{CaF}_2] + [\text{MgF}_2]) \quad (\text{Ec. 34})$$

$$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{F}} = [\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{M}} \quad (\text{Ec. 35})$$

$$N_{\text{PCL}} = 2[\text{SiO}_2] + 4[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{F}} + 10[\text{Si}_3\text{N}_4] \quad (\text{Ec. 36})$$

$$N_{\text{FC}} = [\text{SiO}_2] + 2[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{F}} + 3[\text{Si}_3\text{N}_4] \quad (\text{Ec. 37})$$

$$N_{\text{T}} = \{2 \cdot ([\text{CaO}] + [\text{MgO}]) + 4 \cdot ([\text{CaF}_2] + [\text{MgF}_2]) + 6[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{M}}\} - 2[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{F}} \quad (\text{Ec. 38})$$

$$CLD = \frac{N_{\text{PCL}} - N_{\text{T}}}{N_{\text{FC}}} \quad (\text{Ec. 18})$$

En este estudio, Pomeroy propone iterar los valores de  $x$  (coeficiente de reparto), analizando simultáneamente la bondad de la regresión entre  $T_{\text{g}}$  y *CLD*. Dicho autor

afirma que el coeficiente  $R^2$  aumenta hasta llegar a un máximo y luego disminuye una vez se ha rebasado el valor óptimo de  $x$ .

Los datos obtenidos en este trabajo se han sometido a este mismo procedimiento, considerando, en este caso, cada una de las series por separado. Esto se debe a que hay otros factores distintos a la *CLD* que influyen en la temperatura de transición vítrea, como la intensidad de campo catiónico efectiva o el número de tetraedros por catión modificador efectivo que varían de un sistema a otro. Puesto que estos factores no pueden aislarse, la relación  $T_{g,ATD}-CLD$  debe considerarse por separado para cada uno de los sistemas estudiados.

En la Tabla 37 se presentan los valores del coeficiente de regresión  $R^2$  para cada coeficiente de reparto  $x$  utilizado en la iteración y para cada uno de los sistemas.

**Tabla 37.** Valores del coeficiente de reparto,  $x$ , y del coeficiente de regresión ( $R^2$ ) del ajuste  $T_{g,ATD}-CLD$  para cada uno de los sistemas estudiados. En negrita se indica el valor óptimo.

Sistema vítreo Ca-Ca		Sistema vítreo Ca-Y		Sistema vítreo Ca-Mg	
$x$	$R^2$	$x$	$R^2$	$x$	$R^2$
0,000	0,8258	0,000	0,8122	0,000	0,9087
0,100	0,9295	0,100	0,9196	0,100	0,9631
0,200	0,9659	0,200	0,9592	0,200	0,9775
0,280	0,9725	0,280	0,9678	0,205	0,97758
<b>0,290</b>	<b>0,97258</b>	0,290	0,9681	<b>0,210</b>	<b>0,97760</b>
0,295	0,97255	0,300	0,96821	0,215	0,97759
0,300	0,97250	<b>0,305</b>	<b>0,96823</b>	0,220	0,9775
0,310	0,9723	0,310	0,96821	0,300	0,9720
0,400	0,9667	0,400	0,9641	0,400	0,9575
0,500	0,9560	0,500	0,9547	0,500	0,9396
0,600	0,9435	0,600	0,9431	0,600	0,9208

Los datos definitivos obtenidos se presentan, a modo de resumen, en la Tabla 38, junto con los analizados por Pomeroy (2015) para el sistema vítreo Ca-Ca. De la comparación de los mismos se observa como a los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y les corresponde un valor de  $x$  prácticamente idéntico, mientras que el sistema vítreo Ca-Mg tiene un valor sensiblemente inferior. El menor valor del coeficiente de reparto del sistema vítreo Ca-Mg (0,21) en relación a los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y (0,29

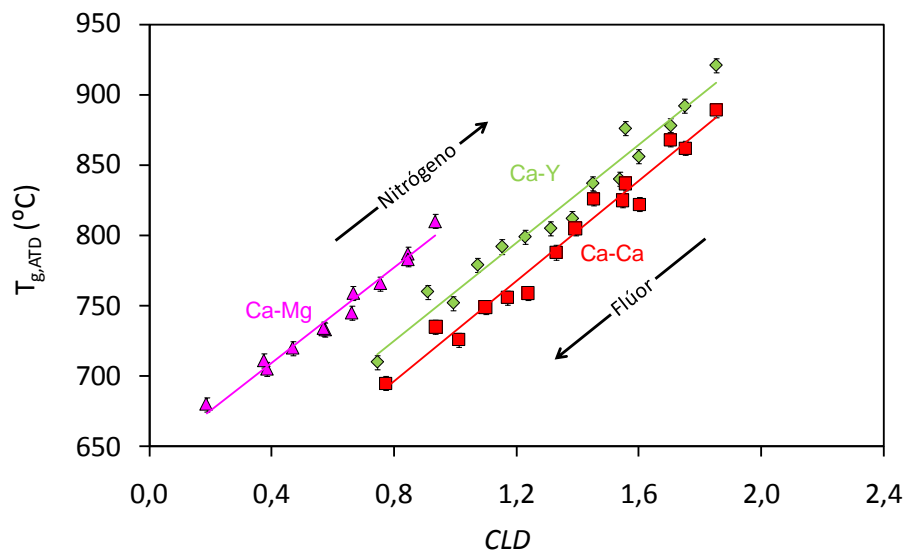
y 0,305, respectivamente) se puede justificar por su diferente relación catiónica. Esta menor proporción de aluminio actuando como modificador justificaría los menores gradientes en las temperaturas de transición vítrea y reblandecimiento que este sistema presenta en relación con los otros dos, tal como se ha mostrado en la Tabla 35. En efecto, estos gradientes son entre 4 y 6<sup>o</sup>C inferiores, según la propiedad considerada y esta diferencia puede justificarse teniendo en cuenta que en este sistema la presencia de flúor genera una menor cantidad de aluminio actuando como modificador y, en consecuencia, una menor distorsión de la red.

Los valores de la pendiente del ajuste son bastante similares en los tres casos, pero superiores a los publicados por Pomeroy, posiblemente porque la relación modificador:Al también es diferente. De hecho, los valores de esta relación son 1:1, 0,83:1, 3:1 y 2,63:1 para los sistemas vítreos Ca-Ca, Ca-Y, Ca-Mg y el sistema Ca de Pomeroy, respectivamente. Estas diferentes relaciones serían suficientes para justificar las diferencias observadas en los ajustes.

**Tabla 38.** Valores del coeficiente de reparto, pendiente del ajuste  $T_{g,ATD-CLD}$ , coeficiente de regresión y error estándar para los tres sistemas estudiados, juntamente con los vidrios del sistema Ca-Si-Al-O-N-F obtenidos por Pomeroy (2015).

Sistema vítreo	Coefficiente de reparto, $x$	Pendiente $T_{g,ATD-CLD}$ (°C)	R <sup>2</sup>	Error estándar (°C)
Ca-Ca	0,290	178,2	0,9682	9,9
Ca-Y	0,305	174,6	0,9726	10,8
Ca-Mg	0,210	168,4	0,9776	6,0
Ca-Si-Al-O-N-F (Pomeroy, 2015)	0,350	131	0,9886	6,5

La representación de estos ajustes se muestra en la Figura 84, en la que se puede observar la bondad de los mismos, especialmente si se tiene en cuenta la representación sin el ajuste de la especiación del Al (Figura 83).



**Figura 84.** Efecto de la densidad de reticulación ( $CLD$ ) en la temperatura de transición vítrea asumiendo una especiación del aluminio entre la coordinación tetraédrica y la octaédrica.

Finalmente se presentan los nuevos valores de  $CLD$  así como los de los parámetros intermedios obtenidos a partir de la iteración realizada para cada uno de los sistemas analizados (Tabla 39).

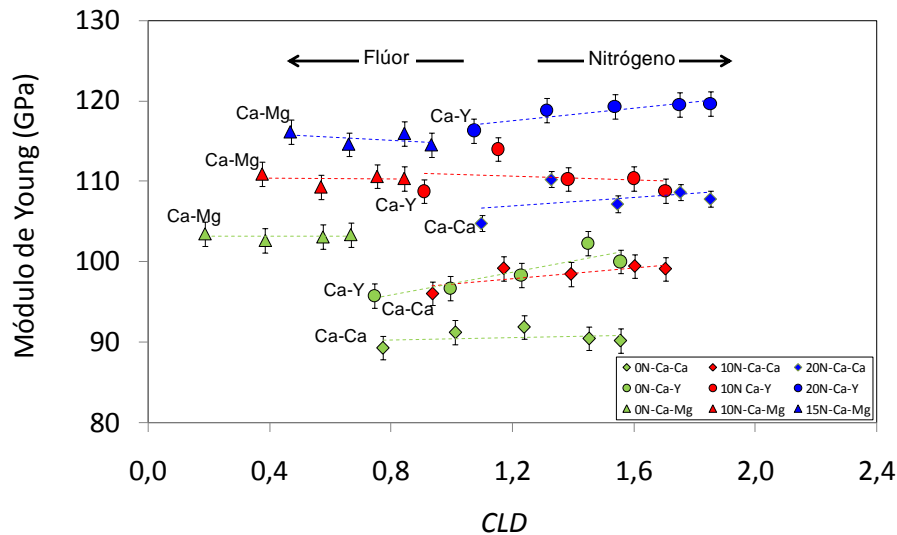
Del análisis de los datos mostrados en dicha tabla se desprende que para algunas composiciones del sistema Ca-Mg los valores obtenidos son muy bajos, lo cual lleva a pensar que este tratamiento matemático esté induciendo a error. Sin embargo, debe entenderse que en el cálculo de la  $CLD$  no se incluyen los dos enlaces que mantienen unida la unidad estructural al resto de la red vítrea, de manera que la conectividad de red siempre es igual al valor de  $CLD$  más 2. Como ejemplo, se puede tomar un vidrio de sílice pura ( $SiO_2$ ). Éste tiene un valor de  $CLD$  igual a 2 (correspondiente a los dos enlaces que quedan libres en el Si) y su valor de conectividad de red es igual a 4 ( $2+2$ ), que se corresponden con los 4 enlaces que mantienen enlazada esta unidad con la red vítrea. Dos de estos enlaces corresponden a los dos enlaces libres del silicio, mientras que los otros 2 corresponden a cada uno de los enlaces con cada átomo de oxígeno que, a su vez, los conectan con otro átomo de silicio. Teniendo en cuenta estas consideraciones, y sabiendo que es posible producir vidrios con una conectividad de red inferior a 2, los valores de  $CLD$  tan bajos no son, pues, erróneos.



**Tabla 39.** Valores de densidad de reticulación (*CLD*) para las composiciones estudiadas asumiendo que hay un reparto del índice de coordinación del aluminio entre IV y VI.

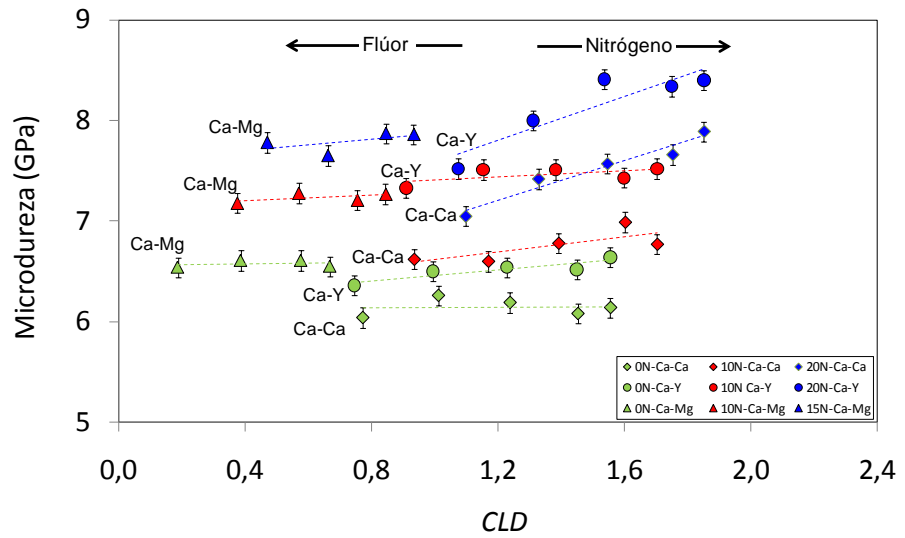
Sistema vítreo	N (% eq)	F (% eq)	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>M</sub> (% at) (Ec. 34)	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>F</sub> (% at) (Ec.35)	<i>N<sub>PCL</sub></i> (Ec. 36)	<i>N<sub>T</sub></i> (Ec. 38)	<i>N<sub>FC</sub></i> (Ec. 37)	<i>CLD</i> (Ec. 18)
Ca-Ca	0	0	0,00	18,18	1,64	0,36	0,82	1,56
	0	1	0,53	17,65	1,62	0,44	0,81	1,45
	0	3	1,58	16,60	1,57	0,60	0,79	1,24
	0	5	2,64	15,55	1,53	0,76	0,77	1,01
	0	7	3,69	14,49	1,49	0,91	0,74	0,77
	10	0	0,00	19,35	1,87	0,39	0,87	1,70
	10	1	0,56	18,79	1,85	0,47	0,86	1,60
	10	3	1,68	17,67	1,80	0,64	0,84	1,39
	10	5	2,81	16,55	1,76	0,81	0,81	1,17
	10	7	3,93	15,43	1,71	0,97	0,79	0,94
	20	0	0,00	20,69	2,14	0,41	0,93	1,85
	20	1	0,60	20,09	2,11	0,50	0,92	1,75
	20	3	1,80	18,89	2,07	0,68	0,90	1,55
	20	5	3,00	17,69	2,02	0,86	0,87	1,33
20	7	4,20	16,49	1,97	1,04	0,85	1,10	
Ca-Y	0	0	0,00	20,69	1,86	0,41	0,93	1,56
	0	1	0,63	20,06	1,84	0,51	0,92	1,45
	0	3	1,89	18,80	1,79	0,69	0,89	1,23
	0	5	3,16	17,53	1,74	0,87	0,87	0,99
	0	7	4,42	16,27	1,69	1,06	0,84	0,75
	10	0	0,00	22,22	2,15	0,44	1,00	1,70
	10	1	0,68	21,54	2,12	0,54	0,99	1,60
	10	3	2,03	20,19	2,07	0,74	0,96	1,38
	10	5	3,39	18,83	2,01	0,94	0,93	1,15
	10	7	4,74	17,48	1,96	1,14	0,91	0,91
	20	0	0,00	24,00	2,48	0,48	1,08	1,85
	20	1	0,73	23,27	2,45	0,59	1,07	1,75
	20	3	2,20	21,80	2,39	0,80	1,04	1,54
	20	5	3,66	20,34	2,33	1,01	1,01	1,31
20	7	5,12	18,88	2,28	1,23	0,98	1,07	
Ca-Mg	0	0	0,00	8,00	1,20	0,80	0,60	0,67
	0	1	0,34	7,66	1,20	0,86	0,59	0,57
	0	3	1,01	6,99	1,20	0,98	0,58	0,39
	0	5	1,68	6,32	1,20	1,09	0,57	0,19
	10	0	0,00	8,45	1,38	0,85	0,63	0,84
	10	1	0,35	8,10	1,38	0,91	0,63	0,75
	10	3	1,06	7,39	1,38	1,03	0,61	0,57
	10	5	1,77	6,68	1,38	1,16	0,60	0,37
	20	0	0,00	8,70	1,48	0,87	0,65	0,93
	20	1	0,37	8,33	1,48	0,93	0,64	0,84
	20	3	1,10	7,60	1,48	1,06	0,63	0,66
20	5	1,83	6,87	1,48	1,19	0,62	0,47	

Por otro lado, mientras que la temperatura de transición vítrea está claramente relacionada con la densidad de reticulación modificada, otras propiedades como el módulo de Young o la microdureza no lo están, tal como se observa en las figuras 85 y 86.



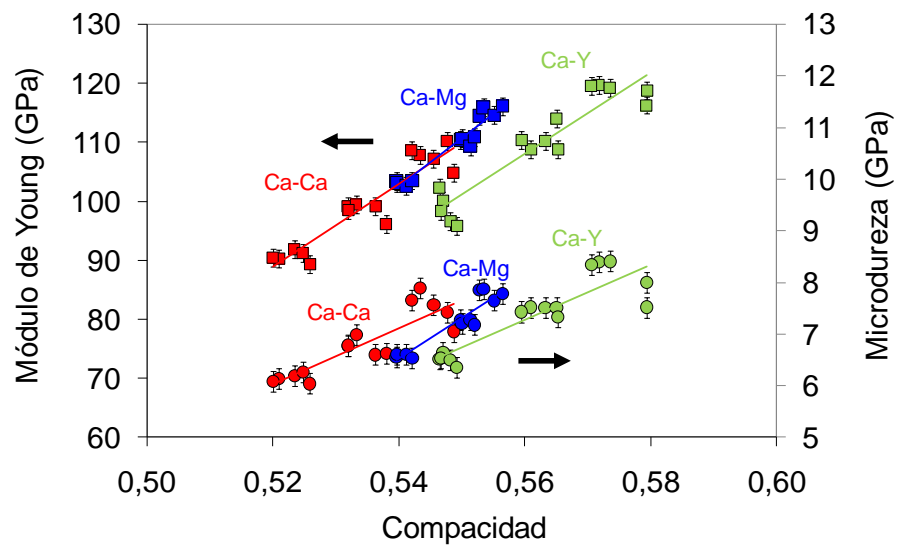
**Figura 85.** Relación entre el módulo de Young y la densidad de reticulación (*CLD*) para los tres sistemas vítreos estudiados asumiendo que hay un reparto del índice de coordinación del aluminio entre IV y VI.

Este efecto ya ha sido publicado también por Pomeroy (2015) y, tal como este autor indica, es debido a que el módulo de Young está relacionado con la compacidad del vidrio. Esta propiedad debería estar relacionada con la estructura del vidrio, pero también tiene en cuenta el volumen de las especies iónicas presentes (Rouxel, 2007). Pomeroy (2015) sugiere una manera mejor de ver el efecto de la *CLD* modificada en el módulo de Young consistente en investigar los cambios en el volumen libre (Hanifi et al., 2012a). Los resultados muestran que la contracción debida al nitrógeno, y las perturbaciones debidas al flúor y al aluminio desarrollando un papel modificador, no están simplemente relacionadas con la *CLD*. Lo único que se puede concluir es que los cambios observados en el módulo de Young están controlados por la compacidad del vidrio.



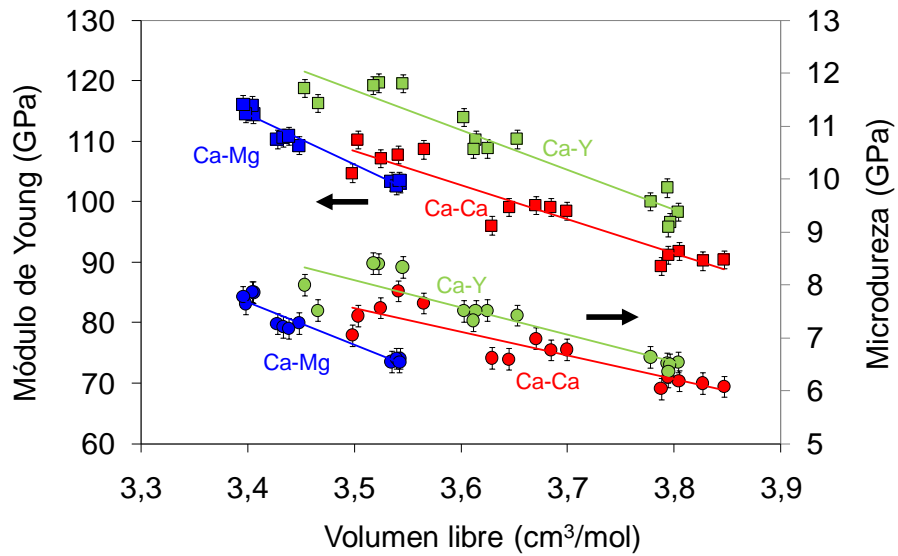
**Figura 86.** Relación entre la microdureza y la densidad de reticulación ( $CLD$ ) para los tres sistemas vítreos estudiados asumiendo que hay un reparto del índice de coordinación del aluminio entre IV y VI.

La relación entre las propiedades mecánicas (módulo de Young y microdureza) y la compacidad se muestra en la gráfica de la Figura 87 que, a su vez recoge los datos mostrados en apartados anteriores en las figuras 47, 59 y 74.



**Figura 87.** Relación entre la compacidad, el módulo de Young ( $\square$ ) y la microdureza ( $\circ$ ) para los tres sistemas vítreos estudiados.

Dado que la compacidad, a su vez, está controlada por el volumen libre de la estructura del vidrio, será este volumen libre el que controle la microdureza y el módulo de Young, como puede observarse en la Figura 88. Esta figura incluye las relaciones para los tres sistemas vítreos estudiados, mostrados anteriormente en las figuras 49, 61 y 76.



**Figura 88.** Relación entre el volumen libre, el módulo de Young (□) y la microdureza (○) para los tres sistemas vítreos estudiados.

## 5.2. Efecto de la sustitución de Ca por M en cuatro sistemas vítreos de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y)

Para el estudio de la sustitución de calcio por otros cationes se utilizó el vidrio de composición 20Ca:50Si:30Al:75O:20N:5F como muestra de referencia. La introducción de itrio permitió obtener vidrios dentro de un sistema con modificadores mixtos Ca-Y. Sin embargo la sustitución de calcio por magnesio no pudo ser estudiada debido a que esta sustitución daba lugar a composiciones cristalinas. Únicamente se pudo obtener un vidrio en este sistema con un contenido en magnesio mínimo: 15Ca:5Mg:50Si:30Al:75O:20N:5F. El resto de composiciones fueron porosas y cristalinas, de manera similar a lo discutido en el apartado 5.1.3.1. Por ello, la relación catiónica se modificó, utilizándose la composición 30Ca:55Si:15Al:85O:10N:5F, para la cual se consiguió reemplazar completamente el calcio por magnesio. La sustitución de itrio, erbio o neodimio solo se realizó de manera parcial, pues se evitó la utilización de los respectivos fluoruros ( $\text{YF}_3$ ,  $\text{ErF}_3$  y  $\text{NdF}_3$ ) por cuestiones de seguridad. Por tanto, en las composiciones preparadas en estos sistemas con modificadores mixtos se utilizó  $\text{CaF}_2$  como materia prima aportadora de flúor, hecho que permitió preparar composiciones con un nivel de sustitución de catión modificador de hasta 20 % eq.

Las composiciones, apariencia física, color y transparencia de todos los vidrios preparados se muestran en la Tabla 40. Todas las composiciones resultaron ser amorfas tras el análisis de fases cristalinas por DRX. Se aprecia una amplia variedad de colores, que oscila desde el color negro para los vidrios que incorporaron Mg e Y, pasando por una gama de rosa a burdeos para los vidrios con Er y llegando al color oscuro para el sistema con Nd. Las secciones de la mayoría de vidrios son transparentes. En el caso de los vidrios con Ca-Er se prepararon dos composiciones con porcentajes de Er menores (si comparamos con el resto de cationes introducidos) con el fin de corroborar la tendencia observada en alguna de sus propiedades. Éste fue el caso de la temperatura de transición vítrea, como se comentará más adelante.

**Tabla 40.** Composiciones y características de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).

Composición (% eq)							Apariencia	Transparencia (1,5 mm)	Color	DRX
Ca	M	Si	Al	O	N	F				
<i>Mg - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>										
30	0						Denso-NH*	No	Negro-Azul	Amorfo
25	5						Denso-NH*	Sí	Negro-Azul	Amorfo
20	10						Denso	Sí	Negro	Amorfo
15	15	55	15	85	10	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
10	20						Denso-NH*	Sí	Negro	Amorfo
5	25						Denso-NH*	Sí	Negro	Amorfo
0	30						Denso-NH*	Sí	Negro	Amorfo
<i>Er - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>										
29	1						Denso	Sí	Negro	Amorfo
27	3						Denso	Sí	Rojo oscuro	Amorfo
25	5	55	15	85	10	5	Denso	Sí	Rosa	Amorfo
20	10						Denso	Sí	Rosa	Amorfo
15	15						Denso	Sí	Burdeos	Amorfo
10	20						Denso	Sí	Burdeos	Amorfo
<i>Nd - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>										
25	5						Denso	No	Gris azulado	Amorfo
20	10	55	15	85	10	5	Denso	Sí	Negro-Azul	Amorfo
15	15						Denso	Sí	Negro-Azul	Amorfo
10	20						Denso	Sí	Azul oscuro	Amorfo
<i>Y - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>										
20	10	55	15	85	10	5	Denso	Sí	Negro	Amorfo
10	20						Denso	Sí	Negro	Amorfo
<i>Y - Ratio 20Ca:50Si:30Al</i>										
20	0						Poroso	Sí	Negro	Amorfo
15	5	50	30	75	20	5	Denso	No	Negro	Amorfo
10	10						Denso	No	Gris	Amorfo
5	15						Denso	No	Gris	Amorfo

\*NH = No homogéneo

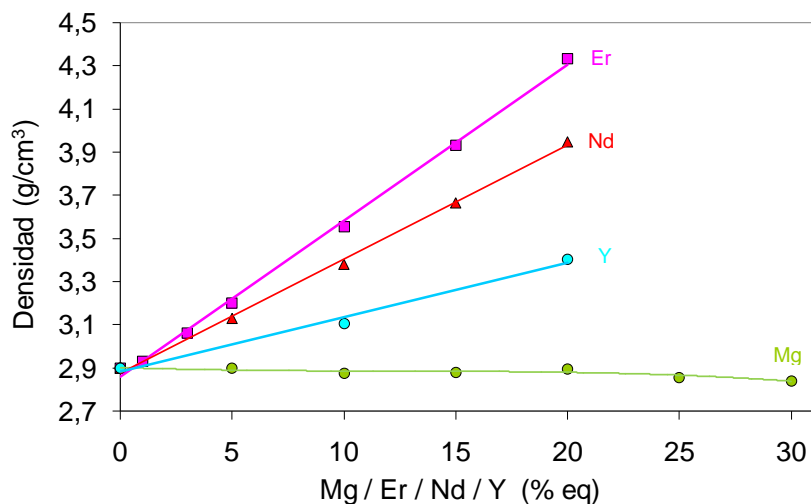
### 5.2.1. Propiedades físicas

Los valores de densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F) se muestran en la Tabla 41.

**Tabla 41.** Valores de densidad, volumen molar y compacidad de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).

Composición (% eq)							Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Compacidad
Ca	M	Si	Al	O	N	F			
<i>Mg - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>									
30	0						2,90	7,94	0,529
25	5						2,90	7,77	0,534
20	10						2,89	7,64	0,538
15	15	55	15	85	10	5	2,88	7,50	0,541
10	20						2,88	7,34	0,547
5	25						2,86	7,22	0,549
0	30						2,84	7,11	0,551
<i>Er - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>									
29	1						2,93	8,02	0,524
27	3						3,06	7,99	0,526
25	5						3,20	7,94	0,530
20	10	55	15	85	10	5	3,55	7,84	0,536
15	15						3,93	7,71	0,545
10	20						4,33	7,59	0,554
<i>Nd - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>									
25	5						3,13	7,97	0,529
20	10						3,38	7,96	0,532
15	15	55	15	85	10	5	3,67	7,87	0,539
10	20						3,95	7,83	0,544
<i>Y - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>									
20	10						3,10	7,95	0,529
10	20	55	15	85	10	5	3,40	7,75	0,544
<i>Y - Ratio 20Ca:50Si:30Al</i>									
20	0						2,86	7,75	0,548
15	5						2,99	7,69	0,561
10	10	50	30	85	10	5	3,14	7,59	0,579
5	15						3,28	7,52	0,595
<i>Error experimental</i>							± 0,01	± 0,01	± 0,001

Del análisis de los resultados mostrados en la Tabla 41 se desprende que la sustitución progresiva de calcio por magnesio se traduce en una ligera disminución de la densidad, tal como se aprecia también en la Figura 89, en la que se ha representado la densidad de los vidrios obtenidos en función del contenido en Mg, Er, Nd o Y. En esta representación no se observa el error de medida por ser éste más pequeño que el propio punto experimental. Dicha disminución puede asociarse al menor peso atómico del magnesio (24,34 g/mol) en relación con el del calcio (40,08 g/mol). En cambio, esta propiedad experimenta un aumento notable cuando el calcio es reemplazado por elementos más pesados como el erbio, neodimio o itrio. En estos casos la variación de esta propiedad con el contenido en catión modificador es lineal, con valores del coeficiente de regresión superiores a 0,99. En el caso del magnesio, la bondad del ajuste es ligeramente inferior debido, posiblemente, a que la dispersión de los valores experimentales es del mismo orden de magnitud que el del error de medida.

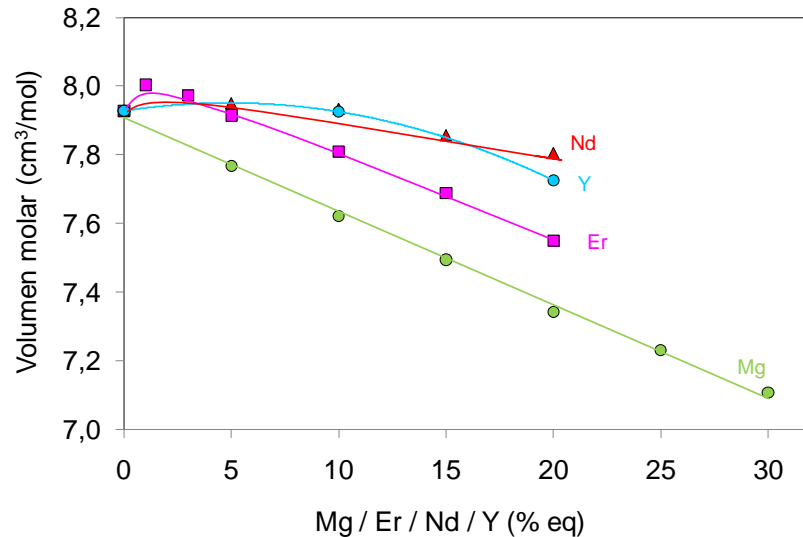


**Figura 89.** Densidad de los vidrios con sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

Debe tenerse en cuenta que los cambios en estas propiedades no se deben únicamente a la sustitución de un catión por otro más ligero o más pesado, sino que también están asociados a cambios de volumen dentro de la estructura del vidrio. Así, en la Figura 90 se muestra la variación del volumen molar con el nivel de sustitución de cada uno de los cationes estudiados junto con el error cometido en su determinación, aunque este no se aprecia por ser menor que los propios puntos experimentales. Se puede

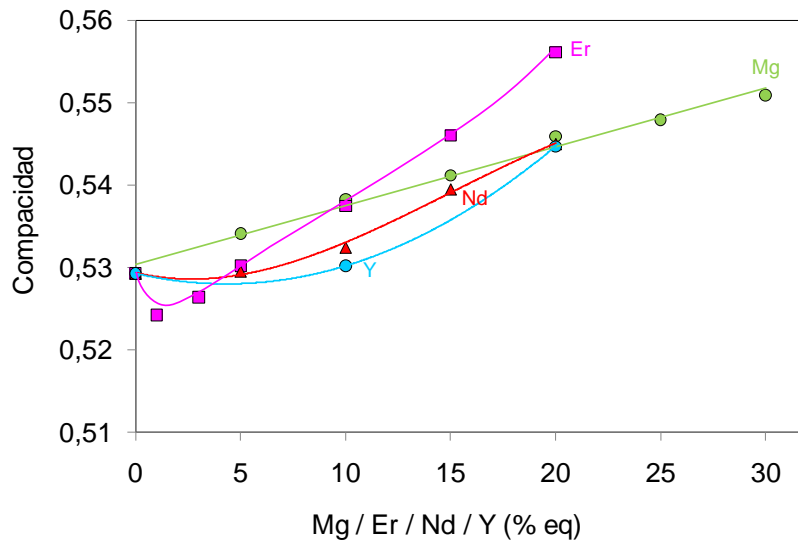


observar que esta propiedad varía linealmente con el contenido en Mg, mientras que, por el contrario, aumenta ligeramente para bajos niveles de sustitución de Er, Nd o Y para, seguidamente, disminuir con claridad. Esta tendencia queda justificada por un menor volumen del conjunto de los iones a medida que el  $\text{Ca}^{2+}$  es reemplazado por los otros cationes, debido a su menor volumen iónico.



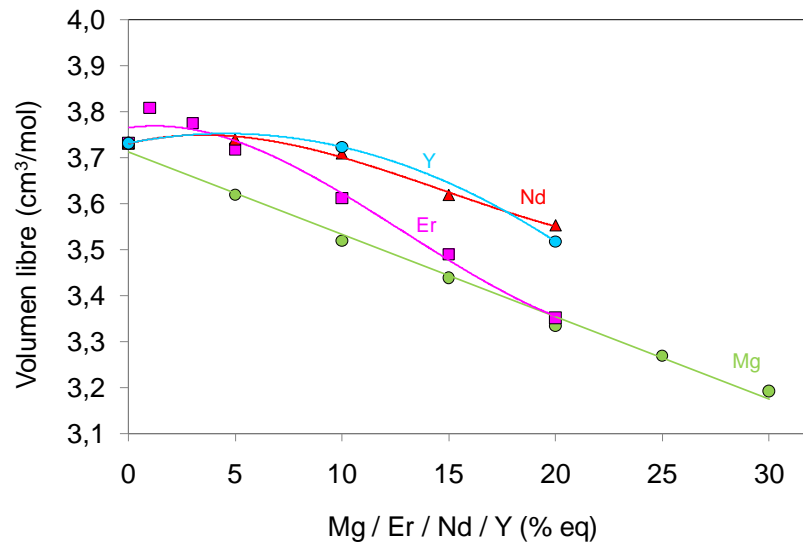
**Figura 90.** Volumen molar de los vidrios con sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

En la Figura 91 se ha representado la evolución de la compacidad de los vidrios fundidos con el contenido de Mg, Er, Nd e Y. Al igual que en los gráficos anteriores, las líneas trazadas únicamente muestran la tendencia de los datos experimentales, y el error de medida no se aprecia por ser éste menor que el propio punto experimental. Como puede observarse en dicha gráfica, la compacidad de todos los vidrios aumenta con el incremento del porcentaje de los cuatro cationes estudiados, aumento que se justifica por una mayor capacidad de unión de los cationes introducidos con respecto al Ca (intensidad de campo catiónico). No obstante, debe señalarse de nuevo la leve disminución en la compacidad para pequeños niveles de sustitución de Er, Nd o Y (inferiores a 5 % eq).



**Figura 91.** Variación de la compacidad de los vidrios con la sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

Asimismo, debe recordarse que el volumen molar comprende el volumen de los iones y el volumen libre y que la compacidad mide la relación entre el volumen de los iones y el volumen molar. De esta forma, si se representa la variación del volumen libre con el nivel de sustitución de los cationes modificadores (Figura 92), se puede apreciar la sensible disminución del mismo con la sustitución de calcio por cualquiera de los otros cationes modificadores.

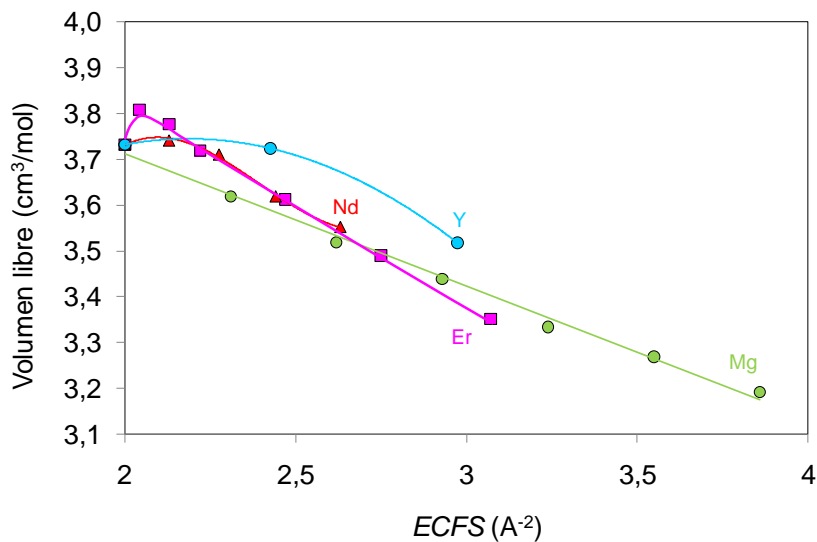


**Figura 92.** Variación del volumen libre con la sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

Para analizar estos resultados con más profundidad debe introducirse un nuevo parámetro que mide la fuerza con la que los cationes modificadores atraen a los aniones de la red: la intensidad de campo catiónico efectiva (en sus siglas en inglés, *ECFS* (*Effective Cationic Field Strength*)). En efecto, si se asume que la estructura global de la red vítrea, formada por tetraedros (Si, Al)(O, N, F)<sub>4</sub> interconectados, es la misma para cada una de las composiciones, ya que el número de estos iones no cambia, entonces, los factores estructurales que controlan las propiedades del vidrio están únicamente relacionados con la fuerza con la que los cationes modificadores atraen a estos tetraedros. Con respecto a la sustitución de Ca por Mg, el número de cationes es el mismo, por lo que el único cambio que sucede en los factores que controlan la fuerza de atracción es la intensidad de campo catiónico efectiva. Esto debería conllevar una asociación más fuerte de las unidades estructurales, justificando las contracciones observadas (menor volumen libre y volumen molar, y mayor compacidad a medida que aumenta la *ECFS*). La disminución del volumen libre con la *ECFS* justifica la mayor asociación de los tetraedros de la red por los cationes modificadores.

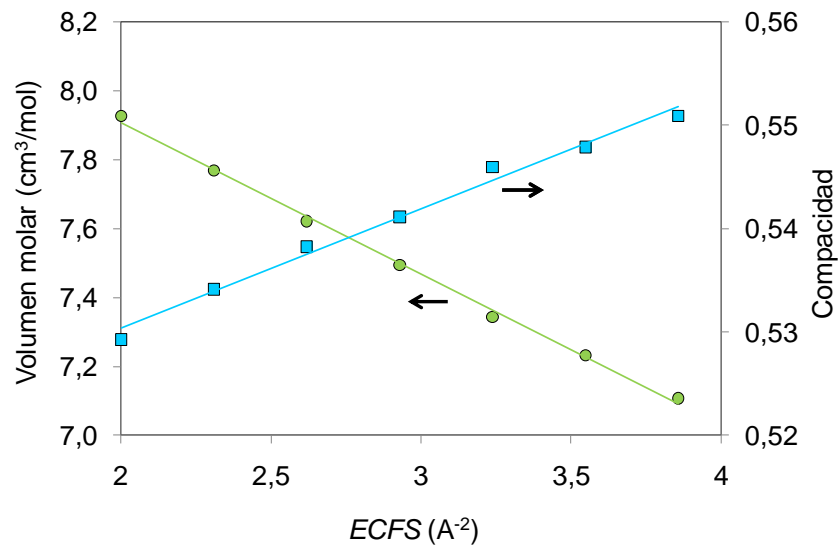
La Figura 93 muestra el efecto de la *ECFS* en el volumen libre, en función del nivel de sustitución de calcio por otro catión modificador. Las líneas continuas trazadas únicamente muestran la tendencia de los puntos experimentales, y el error cometido

en su determinación no se aprecia por ser menor que los propios puntos experimentales. Para el caso del Mg, se aprecia como la relación es claramente lineal (el coeficiente de regresión es de 0,9933) y, en consecuencia, puede concluirse que la EFCS controla el volumen libre. Este hecho refleja una mayor asociación de la red vítrea por los cationes modificadores a medida que éstos tienen una mayor densidad de carga.



**Figura 93.** Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva (*ECFS*) en el volumen libre de los vidrios con la sustitución progresiva de Ca por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

En la Figura 94 se muestra la variación del volumen molar y de la compacidad con la *ECFS*. El error cometido en su determinación no se aprecia por ser menor que los propios puntos experimentales. La representación permite comprobar la perfecta linealidad del ajuste, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 42. Estas correlaciones lineales están de acuerdo con los estudios previos en los que se sustituye un catión por otros de la misma valencia (Ramesh et al., 1997; Menke et al., 2000; Pomeroy y Hampshire, 2003b; Hampshire y Pomeroy, 2004; Pomeroy et al., 2005). Dichos estudios respaldan la idea de que, a medida que aumenta la *ECFS* los tetraedros de la red están asociados más fuertemente, hecho que se traduce en los cambios observados en las propiedades.



**Figura 94.** Variación del volumen molar y la compacidad con la intensidad de campo catiónico efectiva por la sustitución progresiva de calcio por magnesio (10 % eq N y 5% eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.

**Tabla 42.** Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre la densidad, volumen molar, volumen libre y compacidad de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Propiedad	Ordenada en el origen	Pendiente	Error estándar	R <sup>2</sup>
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,97	-0,03	0,007	0,921
Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	8,81	-0,45	0,018	0,997
Volumen libre (cm <sup>3</sup> /mol)	4,31	-0,30	0,018	0,993
Compacidad	0,5066	0,0119	0,0011	0,985

Por lo que respecta a la sustitución progresiva de calcio por un catión trivalente (Er, Nd o Y), aunque en la Figura 93 se muestra la misma tendencia decreciente, se puede apreciar como la pendiente para estos vidrios es mayor que para los del sistema vítreo Ca-Mg. En este caso, al tratarse de una sustitución de un catión divalente (Ca<sup>2+</sup>) por otro trivalente (Er<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, o Y<sup>3+</sup>) es necesario recurrir a otro parámetro que recoja la proporción de cationes modificadores presentes en el sistema, tal como hicieron Pomeroy et al. (2003). En este estudio previo, los resultados se analizaron en función de la relación entre el número de tetraedros por catión modificador efectivo, es decir, el cociente entre la suma de átomos formadores de red (Si y Al), y la diferencia entre

el número de cationes modificadores totales y los necesarios para compensar la carga de los tetraedros de Al. Sin embargo, en este estudio se ha simplificado este parámetro debido a la gran variación de electronegatividad de los iones modificadores y la presencia de flúor en el vidrio. Así, el número de tetraedros por catión modificador ( $TpM$ ), definido por la ecuación 26, junto con la  $ECFS$ , deberían controlar el cambio en las propiedades con la variación del catión modificador. Los valores de ambos parámetros, para cada una de las composiciones estudiadas, se presentan en la Tabla 43.

**Tabla 43.** Valores de intensidad de campo catiónico efectiva y de tetraedros por catión modificador de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).

Composición (% eq)							$ECFS$	$TpM$
Ca	M	Si	Al	O	N	F		
<i>Mg - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
30	0						2,00	1,25
25	5						2,31	1,25
20	10						2,62	1,25
15	15	55	15	85	10	5	2,93	1,25
10	20						3,24	1,25
5	25						3,55	1,25
0	30						3,86	1,25
<i>Er - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
29	1						2,04	1,26
27	3						2,13	1,29
25	5						2,22	1,32
20	10	55	15	85	10	5	2,47	1,41
15	15						2,75	1,50
10	20						3,07	1,61
<i>Nd - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
25	5						2,13	1,32
20	10						2,28	1,41
15	15	55	15	85	10	5	2,44	1,50
10	20						2,63	1,61
<i>Y - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
20	10						2,43	1,41
10	20	55	15	75	20	5	2,97	1,61

Con el fin de analizar el efecto combinado de la *ECFS* y de *TpM*, para los 19 vidrios de los 4 sistemas estudiados, se han ajustado los valores de estos parámetros a una ecuación lineal mediante el método de mínimos cuadrados. Los parámetros de este ajuste para cada una de las propiedades se muestran en la Tabla 44. Como puede verse, los ajustes son razonablemente buenos, exceptuando el de la densidad.

**Tabla 44.** Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva y del número de tetraedros por catión modificador sobre la densidad, volumen molar, volumen libre y compacidad de los vidrios de los sistemas vítreos Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y.

Propiedad	Ordenada en el origen	Pendiente para <i>ECFS</i>	Pendiente para <i>TpM</i>	Error estándar	R <sup>2</sup>
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,99	-0,03	-0,75	0,20	0,8194
Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	8,32	-0,50	0,53	0,046	0,9737
Volumen libre (cm <sup>3</sup> /mol)	4,38	-0,35	0,08	0,047	0,9439
Compacidad	0,4701	0,0153	0,0203	0,0031	0,8913

A partir de este análisis se puede establecer una ecuación empírica para el cálculo de cada una de estas propiedades en función de la intensidad de campo catiónico efectiva (*ECFS*) y del número de tetraedros por catión modificador (*TpM*). Por ejemplo, para el volumen molar se tendría que:

$$V_m = 8,32 + 0,53 \cdot TpM - 0,50 \cdot ECFS \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad (\text{Ec. 39})$$

De esta forma, podemos concluir que la *ECFS* y el *TpM* actúan de manera independiente, ya que la primera representa la fortaleza de los enlaces entre unidades estructurales, mientras que el segundo parámetro indica el número de tetraedros asociados a cada catión modificador (cuanto mayor sea éste, mayor será la asociación).

### 5.2.2. Propiedades mecánicas

Los valores del módulo de Young y la microdureza para cada una de las composiciones estudiadas se muestran en la Tabla 45.

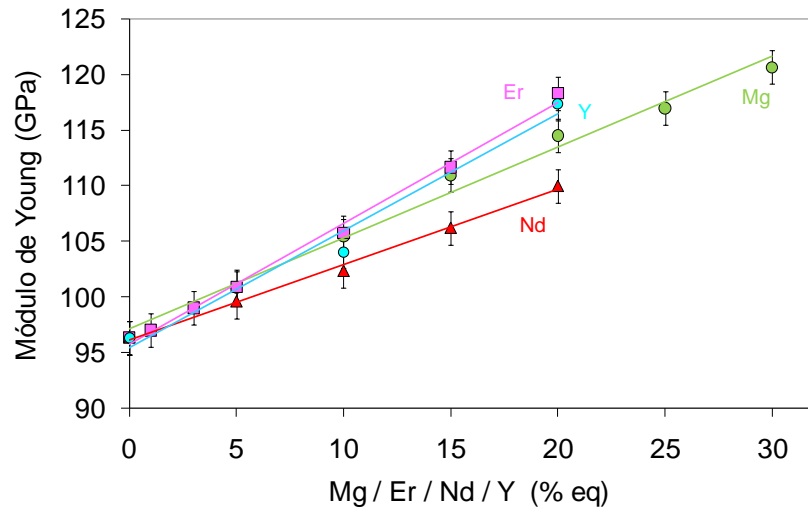
**Tabla 45.** Valores de microdureza y módulo de Young de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).

Composición (% eq)							Microdureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Ca	M	Si	Al	O	N	F		
<i>Mg - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
30	0						6,29	96
25	5						6,59	101
20	10						6,92	106
15	15	55	15	85	10	5	7,18	111
10	20						7,40	115
5	25						7,62	117
0	30						7,86	121
<i>Er - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
29	1						6,48	97
27	3						6,60	99
25	5	55	15	85	10	5	6,76	101
20	10						7,11	106
15	15						7,37	112
10	20						7,84	118
<i>Nd - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
25	5						6,54	100
20	10	55	15	85	10	5	6,72	102
15	15						7,15	106
10	20						7,35	110
<i>Y - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>								
20	10	55	15	85	10	5	6,93	104
10	20						7,79	117
<i>Y - Ratio 20Ca:50Si:30Al</i>								
20	0						7,42	110,3
15	5	50	30	75	20	5	7,91	113,2
10	10						8,00	118,8
5	15						8,06	129,2
<i>Error experimental</i>							± 0,2	± 2,0

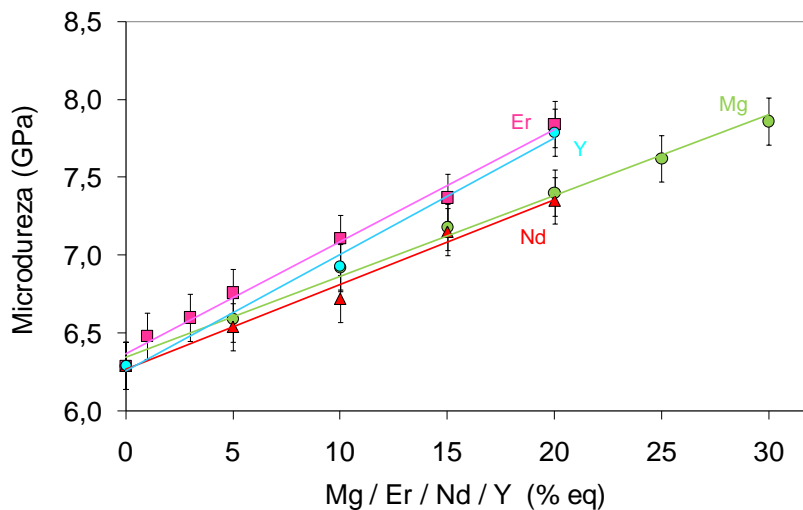


Los datos en función del nivel de sustitución de calcio por cada uno de los cationes modificadores se muestran en las figuras 95 y 96, respectivamente. Estos resultados muestran un aumento de ambas propiedades mecánicas a medida que se introduce cualquiera de los cationes modificadores estudiados. Así, cuando el Mg sustituye al Ca, el módulo de Young aumenta desde 96 GPa, para el vidrio que sólo está modificado con Ca, hasta los 121 GPa del vidrio con Mg como único modificador. En el caso de los cationes trivalentes, el módulo de Young aumenta desde los 96 GPa hasta los 117 GPa aproximadamente cuando se introducen 20 % eq de Er o Y. En el caso de la sustitución por Nd, se logra un aumento menor, alcanzando los 110 GPa.

Por lo que respecta a la microdureza, las tendencias son similares, con un aumento del 25 % en el caso de la sustitución completa de Ca por Mg. En el caso del Er y del Y, la sustitución de 20 % eq de Ca da lugar también a un aumento del 25 %, mientras que la introducción de Nd se traduce en sólo un 17 % de mejora de esta propiedad.

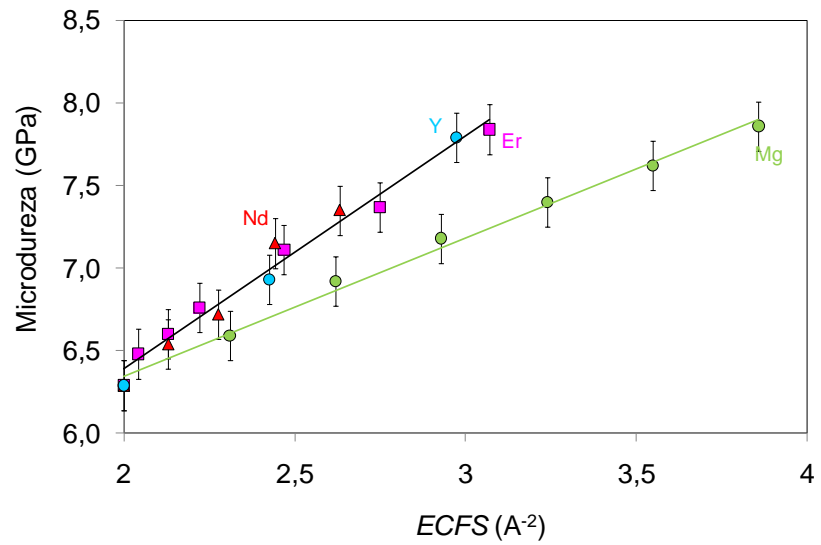


**Figura 95.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en el módulo de Young de los vidrios con modificadores mixtos (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

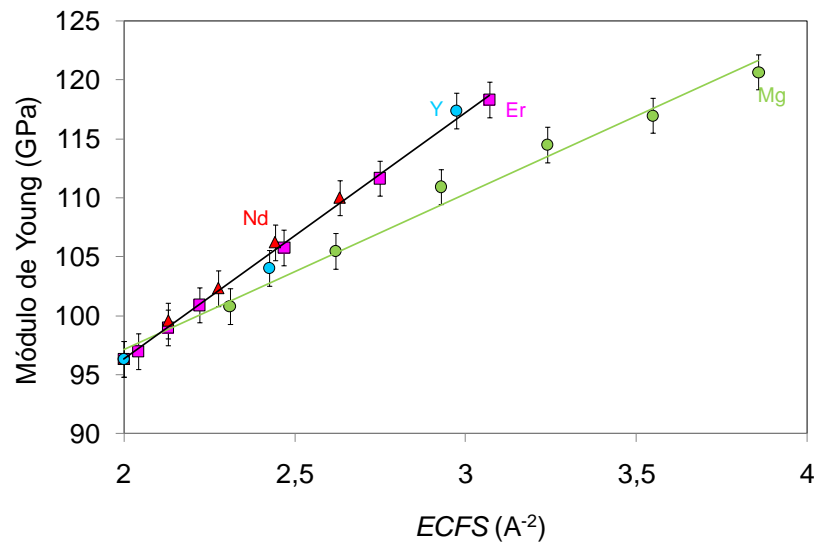


**Figura 96.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en la microdureza de los vidrios con modificadores mixtos (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

Tal y como se ha realizado en el apartado de las propiedades físicas, conviene analizar estos cambios teniendo en cuenta la intensidad de campo catiónico efectiva (*ECFS*). Se ha considerado conveniente incluir en la representación todos los datos experimentales, es decir, los correspondientes al sistema vítreo Ca-Mg y los de los vidrios con cationes trivalentes (Er, Nd e Y), puesto que la comparación de ambos grupos puede aportar conclusiones interesantes. Como se muestra en las figuras 97 y 98, el efecto de la *ECFS* en la microdureza y el módulo de Young es mucho mayor en los vidrios con cationes trivalentes que con los vidrios con cationes divalentes (Ca-Mg). Esta diferencia permite explicar el efecto comentado anteriormente: el número total de cationes modificadores disminuye a medida que se sustituye catión divalente por otro trivalente. En consecuencia, el número de tetraedros asociados a cada catión modificador (*TpM*) es mayor y, por tanto, también lo es la fuerza de tal asociación. Esta mayor asociación se refleja en un mayor aumento de las propiedades mecánicas a medida que se introducen estos cationes modificadores y, por ello, estos vidrios aparecen separados de la tendencia seguida por los del sistema Ca-Mg.



**Figura 97.** Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre la microdureza de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por erbio, neodimio o itrio (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos y los puntos son valores experimentales.



**Figura 98.** Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre el módulo de Young de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por erbio, neodimio o itrio (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

Tal como se ha realizado para las propiedades físicas, es conveniente realizar por separado el tratamiento matemático de ambos grupos de sistemas, divalentes y

trivalentes. Así, los datos del sistema vítreo Ca-Mg se han analizado en función de *ECFS*, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 46. Como puede observarse, los valores del coeficiente de regresión son altos, mientras que el error estándar es bajo, en relación al error experimental correspondiente a cada propiedad. Estos resultados confirman que, en este sistema, la intensidad de campo catiónico efectiva controla las propiedades mecánicas.

**Tabla 46.** Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre la microdureza y el módulo de Young de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Propiedad	Ordenada en el origen	Pendiente	Error estándar	R <sup>2</sup>
Microdureza (GPa)	4,67	0,84	0,05	0,994
Módulo de Young (GPa)	70,67	13,22	1,04	0,989

Por otro lado, los datos de los sistemas vítreos Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y se han analizado en función de *ECFS* y el *TpM* mediante un ajuste lineal por mínimos cuadrados. No obstante, de manera similar a lo realizado para las propiedades físicas, en este segundo análisis también se han incluido los vidrios del sistema Ca-Mg, ya que en las ecuaciones que se han obtenido se ha utilizado un valor de *TpM* constante para estos vidrios (1,25). La inclusión de estas 6 composiciones del sistema vítreo Ca-Mg permite realizar un análisis más completo, aumentando el número de composiciones estudiadas hasta 19. Los resultados se presentan en la Tabla 47, en la que puede comprobarse como los valores del coeficiente de regresión lineal son altos y los valores del error estándar son razonablemente bajos en relación al error experimental para cada propiedad.

**Tabla 47.** Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva y del número de tetraedros por catión modificador sobre la microdureza y el módulo de Young de los vidrios de los sistemas vítreos Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y.

Propiedad	Ordenada en el origen	Pendiente para <i>ECFS</i>	Pendiente para <i>TpM</i>	Error estándar	R <sup>2</sup>
Microdureza (GPa)	2,78	0,82	1,55	0,068	0,9827
Módulo de Young (GPa)	47,03	13,82	17,42	0,898	0,9879

A partir de este análisis se puede establecer una ecuación empírica para el cálculo de cada una de estas propiedades en función de la intensidad de campo catiónico efectiva (*ECFS*) y del número de tetraedros por catión modificador (*TpM*). Por ejemplo, para el microdureza se tendría que:

$$\text{Microdureza} = 2,78 + 1,55 \cdot T_{pM} + 0,82 \cdot ECFS \quad (\text{GPa}) \quad (\text{Ec. 40})$$

De esta forma podemos concluir que la *ECFS* y el *TpM* actúan de manera independiente, ya que la primera representa la fortaleza de los enlaces entre unidades estructurales, mientras que el segundo parámetro indica el número de tetraedros asociados a cada catión modificador (cuanto mayor sea éste, mayor será la asociación).

### 5.2.3. Propiedades térmicas

Los valores de temperatura de transición vítrea obtenida mediante análisis térmico diferencial, temperatura de transición vítrea obtenida mediante dilatometría, temperatura de reblandecimiento dilatométrico y coeficiente de expansión térmica, para cada una de las composiciones estudiadas, se muestran en la Tabla 48.

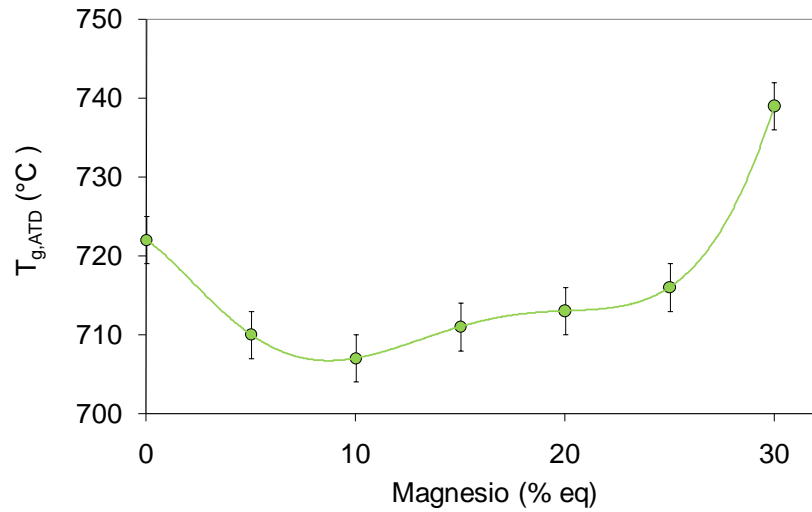
En la Figura 99 se ha representado la evolución de la temperatura de transición vítrea obtenida mediante ATD en función del contenido en Mg introducido (por sustitución del Ca). Como puede observarse en dicha figura, el efecto de la sustitución progresiva de calcio por magnesio no es monotónico. Este efecto, que ya fue observado previamente en vidrios de oxinitruro (Rouxel et al, 2005), es ampliamente conocido en vidrios alcalinos, y refleja un efecto catiónico mixto entre el Ca y el Mg. En el trabajo previo de Rouxel (2005), el mínimo de la temperatura de transición vítrea correspondía al ratio Ca:Mg = 1, mientras que en este estudio el mínimo obtiene para 10 % eq de Mg, es decir, un ratio Ca:Mg = 2.

En cuanto a la sustitución de Ca por un catión trivalente (Er, Nd o Y), tal como se muestra en la Figura 100, ésta se traduce en un aumento sustancial de la temperatura de transición vítrea determinada mediante ATD, pasando de 722°C para el vidrio modificado únicamente con Ca hasta los 810°C para el vidrio con 20 % eq en Er, 776°C para el vidrio con 20 % eq en Nd o 784°C para el vidrio con 20 % eq en Y.

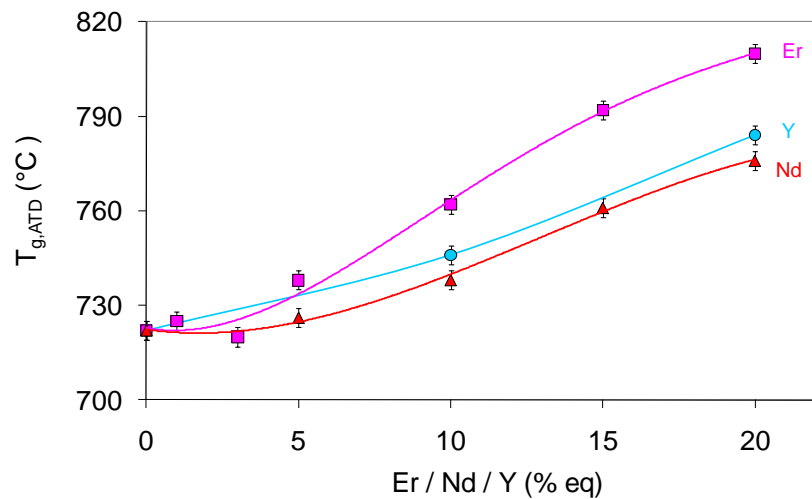
Cambios similares se aprecian para el caso de la temperatura de transición vítrea determinada por dilatometría o la temperatura de reblandecimiento dilatométrico.

**Tabla 48.** Valores de microdureza y módulo de Young de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5% eq F).

Ca	M	Coeficiente de expansión térmica $\alpha_{300-600} (^{\circ}\text{C}^{-1}) \cdot 10^6$	Temperatura de transición vítrea			Temperatura de reblandecimiento dilatométrico $T_{ds} (^{\circ}\text{C})$
			$T_{g,onset} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,ATD} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g,dil} (^{\circ}\text{C})$	
<i>Mg - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>						
30	0	10,3	689	722	659	702
25	5	9,3	681	710	649	688
20	10	9,0	665	707	640	680
15	15	8,7	685	711	641	690
10	20	8,8	683	713	640	680
5	25	7,9	696	716	648	694
0	30	7,7	709	739	662	708
<i>Er - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>						
29	1	9,7	705	725	653	703
27	3	9,5	701	720	655	706
25	5	9,3	717	738	657	710
20	10	8,2	743	762	688	737
15	15	7,8	780	792	711	770
10	20	7,2	793	810	742	800
<i>Nd - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>						
25	5	9,6	713	726	643	696
20	10	8,7	719	738	662	714
15	15	8,2	745	761	694	744
10	20	7,9	752	776	706	764
<i>Y - Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>						
20	10	8,4	727	746	669	723
10	20	7,1	763	784	748	808
<i>Y - Ratio 20Ca:50Si:30Al</i>						
20	0	7,2	775	788	706	751
15	5	7,2	782	796	715	761
10	10	7,2	782	807	723	773
5	15	6,1	798	815	737	801
<i>Error experimental</i>		$\pm 0,1$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$	$\pm 5$



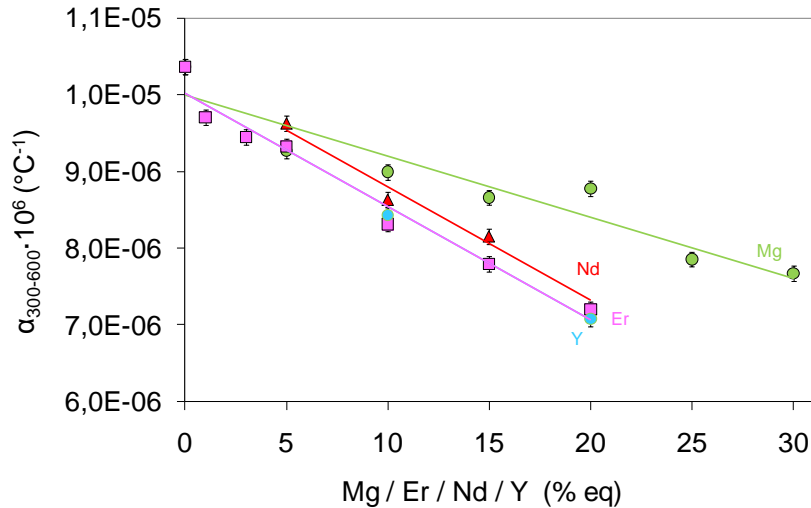
**Figura 99.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio en la temperatura de transición vítrea obtenida mediante ATD (10 % eq N y 5 % eq F). La línea sólo representa la tendencia seguida por los puntos, que corresponden a los valores experimentales.



**Figura 100.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por erbio, neodimio o itrio en la temperatura de transición vítrea obtenida mediante ATD (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

Por lo que respecta al coeficiente de expansión térmica, sus valores disminuyen con la sustitución de Ca por cualquiera de los otros cationes estudiados (Figura 101). Así, esta propiedad pasa de  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  para el vidrio modificado únicamente con Ca hasta  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  para la composición modificada únicamente con Mg, lo que

significa una disminución del 26 %. Un porcentaje similar se alcanza en el caso de la sustitución de 20 % eq de Ca por Nd, mientras que en el caso del Er y el Y, el coeficiente disminuye un 31 y un 32 %, respectivamente



**Figura 101.** Efecto del nivel de sustitución de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en el coeficiente de expansión térmica (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan los ajustes teóricos para cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

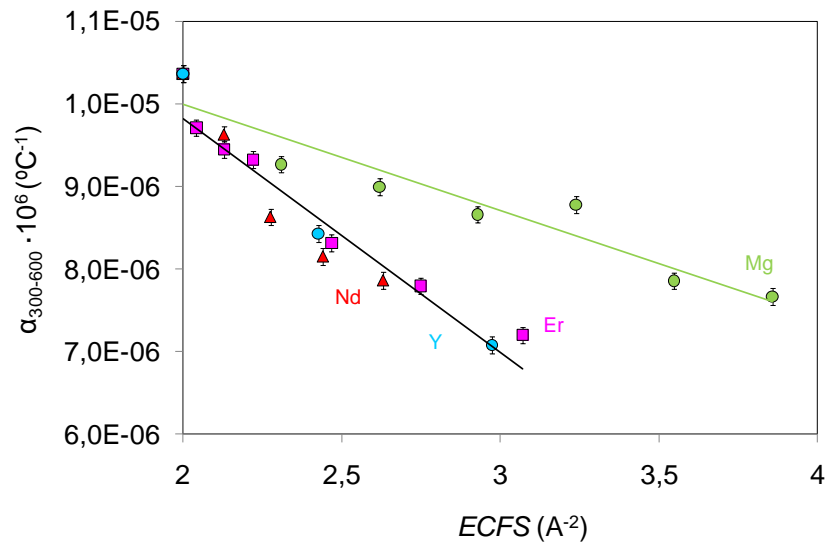
Tal como se ha realizado para las propiedades físicas y mecánicas, los valores del coeficiente de expansión térmica del sistema vítreo Ca-Mg se han sometido a un ajuste lineal en función de la intensidad de campo catiónico efectiva. Debe recordarse el efecto de cationes mixtos que se ha observado para la temperatura de transición vítrea y la temperatura de reblandecimiento (Figura 99), y que impide que se realice un ajuste lineal para estas propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 49 y, de manera similar a lo comentado anteriormente, se observa como el valor del coeficiente de regresión es razonablemente bueno, mientras que el error estándar es bajo, si se tiene en cuenta el error experimental.

**Tabla 49.** Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre el coeficiente de expansión térmica de los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Propiedad	Ordenada en el origen	Pendiente	Error estándar	R <sup>2</sup>
$\alpha_{300-600} \cdot 10^6 \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$-1,28 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-7}$	0,903



La representación de este ajuste se muestra en la Figura 102, donde también se representan los datos del resto de series con su propio ajuste. Como puede observarse, la pendiente en el caso de los cationes trivalentes es más pronunciada, ya que en este caso debe considerarse otro factor adicional: el número de tetraedros por catión modificador ( $TpM$ ). Tal como se ha comentado anteriormente, este parámetro va modificándose a medida que se sustituye calcio divalente por otro catión trivalente, de manera que aumenta la asociación entre los tetraedros de la red de una manera independiente al aumento en la  $ECFS$ .



**Figura 102.** Efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva sobre el coeficiente de expansión térmica de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por erbio, neodimio o itrio (10 % eq N y 5 % eq F).

Por este motivo, la estimación lineal de los datos del coeficiente de expansión térmica de los sistemas vítreos Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y se ha realizado en función de  $ECFS$  y el  $TpM$ . Debe recordarse que en el ajuste también se incluyen los valores del sistema Ca-Mg, para los cuales el valor del  $TpM$  es constante (1,25) independientemente del nivel de sustitución de Ca por Mg. Los resultados se presentan en la Tabla 50, en la que puede comprobarse como los valores del coeficiente de regresión son razonablemente buenos, mientras que los resultados obtenidos para el error estándar son bajos, teniendo en cuenta el error experimental asociado a cada propiedad.

**Tabla 50.** Datos de la regresión lineal del efecto de la intensidad de campo catiónico efectiva y del número de tetraedros por catión modificador sobre la temperatura de transición vítrea, la temperatura de reblandecimiento y el coeficiente de expansión térmica de los vidrios de los sistemas vítreos Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd y Ca-Y. Los ajustes de  $T_{g,ATD}$ ,  $T_{g,dil}$  y  $T_{ds}$  no incluyen los vidrios del sistema vítreo Ca-Mg.

Propiedad	Ordenada en el origen	Pendiente para <i>ECFS</i>	Pendiente para <i>TpM</i>	Error estándar	R <sup>2</sup>
$T_{g,ATD}$ (°C)	542,5	76,11	18,71	8,0	0,940
$T_{g,dil}$ (°C)	434,6	86,45	26,87	10,0	0,930
$T_{ds}$ (°C)	211,72	6,67	73,70	9,0	0,953
$\alpha_{300-600} \cdot 10^6$ (°C <sup>-1</sup> )	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$-1,19 \cdot 10^{-6}$	$4,35 \cdot 10^{-6}$	$2,46 \cdot 10^{-7}$	0,934

Tal como se ha comentado anteriormente, a partir de este análisis se puede establecer una ecuación empírica para el cálculo de cada una de estas propiedades en función de la intensidad de campo catiónico efectiva (*ECFS*) y del número de tetraedros por catión modificador (*TpM*). Por ejemplo, para la  $T_{g,ATD}$  se tendría que:

$$T_{g,ATD} = 542,5 + 18,71 \cdot TpM + 76,11 \cdot ECFS \quad (°C) \quad (\text{Ec. 41})$$

#### 5.2.4. Índice de refracción

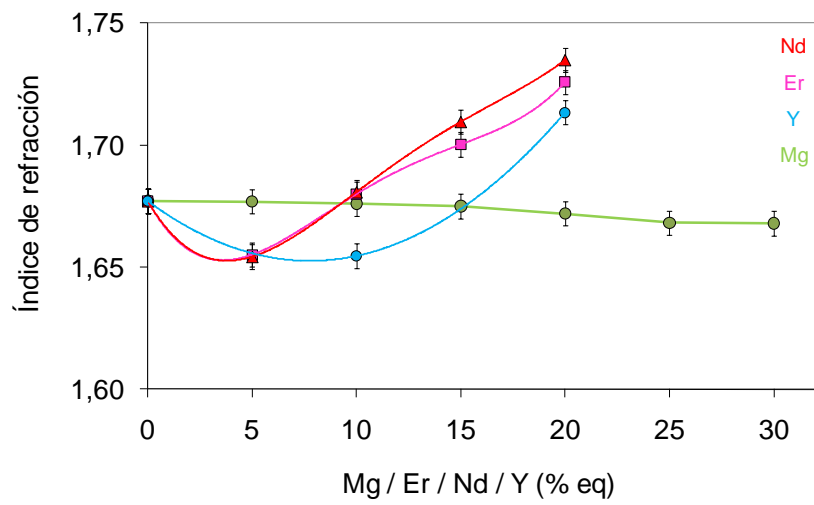
Los valores del índice de refracción de los vidrios estudiados se presentan en la Tabla 51 y están representados en la Figura 103, en función de la sustitución progresiva de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio. Como puede observarse, esta propiedad aumenta con la sustitución de Ca por cualquiera de los cationes trivalentes. No obstante, para niveles de sustitución entre 0 y 10 % eq, parece observarse un efecto de modificadores mixtos similar al comentado para la  $T_g$  y que también se ha intuido en las representaciones de la compacidad y el volumen molar (figuras 90 y 91, respectivamente). En general, la sustitución de calcio por estos cationes implica un aumento en la densidad y la masa molar, lo que justifica el aumento de esta propiedad, teniendo en cuenta que la polarizabilidad de estos cationes es mayor que la

del calcio debido a su menor radio catiónico (100 pm del calcio por 88 pm, 98,3 pm y 90 pm para el erbio, el neodimio y el itrio, respectivamente).

**Tabla 51.** Valores del índice de refracción de los vidrios con sustitución progresiva de calcio por Mg, Er, Nd o Y (10 % eq N y 5 % eq F).

Ca	M	Índice de refracción			
		Mg	Er	Nd	Y
<i>Ratio 30Ca:55Si:15Al</i>					
30	0	1,677	1,677	1,677	1,677
25	5	1,677	1,655	1,654	-
20	10	1,676	1,680	1,681	1,65
15	15	1,675	1,700	1,710	-
10	20	1,672	1,726	1,735	1,713
5	25	1,668	-	-	-
0	30	1,668	-	-	-
<i>Ratio 20Ca:50Si:30Al</i>					
20	0	-	-	-	1,707
15	5	-	-	-	1,726
10	10	-	-	-	1,728
5	15	-	-	-	1,781
<i>Error experimental</i>		$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$

Por lo que respecta a la introducción de magnesio, el índice de refracción permanece prácticamente constante si tenemos en cuenta el error de medida, aunque se aprecia una ligera y continuada disminución de dicha propiedad. Cuando sustituye al calcio, disminuye la masa molar y la densidad del vidrio. Sin embargo, la polarizabilidad del magnesio es superior debido a su menor radio iónico en comparación con el del calcio (72 pm y 100 pm, respectivamente). La combinación de todos estos factores justifica esta leve disminución del índice de refracción cuando el calcio es reemplazado por magnesio.



**Figura 103.** Efecto de la sustitución progresiva de calcio por magnesio, erbio, neodimio o itrio en el índice de refracción de vidrios con modificadores mixtos (10 % eq N y 5 % eq F). Las líneas representan la tendencia de cada serie de datos y los puntos son valores experimentales.

## **Capítulo 6**

### **Conclusiones**



En el presente trabajo se ha estudiado el efecto, sobre ciertas propiedades físicas, de:

- la sustitución de oxígeno por nitrógeno y/o flúor en tres sistemas vítreos de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (siendo M= Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso).
- la sustitución de Ca por M en cuatro sistemas vítreos de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y).

A continuación se detallan las conclusiones más relevantes alcanzadas en el estudio.

A) Efecto de la sustitución de oxígeno por nitrógeno y flúor en tres sistemas vítreos de composición general Ca-M-Si-Al-O-(N)-(F) (donde M = Ca, Y o Mg, con una relación Ca:M única, en cada caso):

1. La sustitución de oxígeno por flúor apenas influye en la densidad, volumen molar, compacidad, módulo de Young y microdureza del vidrio, independientemente de su contenido en nitrógeno.
2. La sustitución de oxígeno por nitrógeno disminuye el volumen molar del vidrio y aumenta linealmente la densidad, compacidad, módulo de Young y microdureza del mismo, independientemente de su contenido en flúor.
3. Se ha comprobado que el efecto que la sustitución de oxígeno por nitrógeno y/o flúor causa en las propiedades mecánicas (microdureza y módulo de Young) se debe a su influencia sobre la compacidad. Asimismo, la perturbación de la red vítrea provocada por la presencia del flúor no influye de forma significativa sobre la compacidad ni, en consecuencia, sobre las propiedades mecánicas.
4. La sustitución de oxígeno por flúor, para cualquier contenido en nitrógeno ensayado, provoca la disminución de la temperatura de transición vítrea y la de reblandecimiento. Este efecto puede ser debido a la perturbación que la sustitución de oxígeno por flúor causa en la red vítrea como consecuencia de la presencia de terminaciones Al-F y de oxígenos no-puente adicionales.
5. La sustitución de oxígeno por nitrógeno, para cualquier contenido en flúor ensayado, provoca el aumento de la temperatura de transición vítrea y de la de reblandecimiento. Este efecto puede ser debido a que la sustitución de oxígeno por nitrógeno aumenta la conectividad de la red vítrea.

6. La temperatura de transición vítrea varía linealmente con la densidad de reticulación:

- si se asume que todo el aluminio se encuentra en una posición con coordinación tetraédrica, esta variación depende de la razón nitrógeno:flúor, para cada uno de los tres sistemas vítreos estudiados (Ca-Ca, Ca-Y y Ca-Mg).
- si se asume un reparto del aluminio entre posiciones con coordinación tetraédrica y posiciones con índices de coordinación 5 y 6, esta variación es independiente de la razón nitrógeno:flúor, para cada uno de los tres sistemas vítreos estudiados (Ca-Ca, Ca-Y y Ca-Mg). El coeficiente de reparto del aluminio es similar en el caso de los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y y sensiblemente inferior en el sistema vítreo Ca-Mg, comprobándose que, a mayor coeficiente de reparto, mayor es el intervalo de variación de esta propiedad térmica. A su vez, se ha comprobado que el coeficiente de reparto aumenta con el contenido en flúor de un sistema vítreo, debido a la capacidad de éste para perturbar la red vítrea.

7. Se puede concluir de forma general, para los tres sistemas vítreos indicados, que:

- los efectos de la sustitución de oxígeno por flúor y por nitrógeno son independientes y aditivos, en lugar de sinérgicos.
- los niveles de sustitución de nitrógeno y flúor afectan a las propiedades de los vidrios de oxifluoronitruro en la misma extensión que lo hacen en vidrios de oxinitruro y oxifluoruro, respectivamente.
- en los sistemas vítreos Ca-Ca y Ca-Y estos efectos del contenido en flúor y nitrógeno son muy similares, mientras que en el sistema vítreo Ca-Mg son distintos, probablemente debido a la diferencia de radio iónico entre el magnesio y cualquiera de los otros dos elementos estudiados.



B) Efecto de la sustitución de Ca por M en cuatro sistemas vítreos de composición general (Ca)-(M)-Si-Al-O-N-F (donde M=Mg, Er, Nd o Y):

1. La sustitución de calcio por magnesio provoca una variación no monotónica en la temperatura de transición vítrea debido a la presencia simultánea de dos cationes alcalinotérreos.
2. La sustitución de calcio por magnesio provoca el aumento de la compacidad, microdureza y módulo de Young, y la disminución del volumen molar y el coeficiente de expansión térmica, existiendo una relación lineal entre la variación de estas propiedades y la intensidad de campo catiónico efectiva, pudiéndose concluir que, en estos vidrios, apenas se modifica el estado de coordinación del magnesio.
3. La sustitución de calcio por erbio, neodimio o itrio, aumenta la compacidad, la temperatura de transición vítrea y de reblandecimiento, la microdureza y el módulo de Young, y disminuye el volumen molar y el coeficiente de expansión térmica. Estas variaciones se relacionan de forma lineal tanto con la intensidad de campo catiónico efectiva como con el número de tetraedros asociados a cada catión.

C) Conclusión general:

Se ha comprobado que para todos los vidrios estudiados, cuya composición general responde a Ca-M-Si-Al-O-N-F, la intensidad de campo catiónico efectiva, el número de tetraedros por catión modificador, el nivel de sustitución de oxígeno por nitrógeno y el nivel de sustitución de oxígeno por flúor tienen efectos independientes y aditivos en las propiedades estudiadas de cada vidrio.



## **Capítulo 7**

### **Bibliografía**



## 7.1. Bibliografía

Akella, A., Downing, E. A., Hesselink, L., (1997). *New Fluoroindate glass compositions*. Journal of Non-Crystalline Solids, 213-214, 1-5.

Brinker, C. J., Haaland, D. M. (1983). *Oxynitride glass formation from gels*. Journal of the American Ceramic Society, 66 (11), 758-765.

Brow, R. K., Pantano, C. G. (1984). *Nitrogen coordination in oxynitride glasses*. Communications of the American Ceramic Society, 67 (4), C72-C74.

Brow, R. K., Pantano, C. G. (1987). *Thermochemical nitridation of microporous silica films in ammonia*. Journal of the American Ceramic Society, 70 (1), 9-14.

Bueno, L. A., Messaddeq, Y., Dias Filho, F. A., Ribeiro, S. J. L. (2005). *Study of fluorine losses in oxyfluoride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 3804-3808.

Bunker, B. C., Tallant, D. R., Balfe, C. A., Kirkpatrick, R. J., Turner, G. L., Reidmeyer, M. R. (1987). *Structure of phosphorus oxynitride glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 70 (9), 675-681.

Coon, D. N., Doyle, T. E. (1989). *Refractive indices of glasses in the Y-Al-Si-O-N system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 108, 180-186.

Dancy, E. A., Janseen, D. (1976). *The dissolution of nitrogen in metallurgical slags*. Canadian Metallurgical Quarterly, 15 (2), 103-110.

Daucé, R., Keding, R., Sangleboeuf, J. C. (2008). *On the relations between ISE and structure in some RE(Mg)SiAlO(N) glasses*. Journal of Materials Science, 43 (22), 7239-7246.

Davies, M. W., Meherali, S. G. (1971). *Equilibrium solubility of nitrogen in aluminosilicate melts*. Metallurgical and Materials Transactions, 2 (9), 2729-2733

- De Barra, E., Hill, R. G. (2000). *Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part III: influence of fluorine content*. *Biomaterials*, 21, 563-569.
- Dietzel, A. (1948-49): *Glass structure and glass properties*. *Glasstech. Ber.*, 22, 41-50, 81-86, 221-224.
- Dolekcekic, E. (2004). *Properties and crystallisation of M-SiAlON glasses: effects of composition on stability of B-phase*. Tesis doctoral, University of Limerick.
- Dolekcekic, E., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2007). *Structural characterisation of Er-Si-Al-O-N glasses by Raman spectroscopy*. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3), 893-898.
- Drew, P., Lewis, M. H. (1974). *The microstructures of silicon nitride/alumina ceramics*. *Journal of Materials Science*, 9 (11), 1833-1838.
- Drew, R. A. L., Hampshire, S., Jack, K. H. (1981). *Nitrogen glasses*. en *Special Ceramics 7*, ed. P. Popper, *British Ceramic Proceedings*, 31, 119-132.
- Drew, R. A. L., Hampshire, S., Jack, K. H. (1983). *The preparation and properties of oxynitride glasses*, en *Progress in nitrogen ceramics*. ed. F. L. Riley, *Martinus Nijhoff Publishers*, 323-330.
- Drew, R. A. L. (1986). *Nitrogen glass*. *Research reports in Materials Science*, The Parthenon Press, England.
- Elmer, T. H., Nordberg, M. E. (1967). *Effect of nitriding on electrolysis and devitrification of high silica glasses*. *Journal of the American Ceramic Society*, 50, 275-279.
- Fernández-Navarro, J.M. (2003). *El vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid.
- Fletcher, J. P., Risbud, S. H. (1988). *Preparation of Oxyfluoronitride Glasses from Fluorophosphate-AlN Metals*. *Materials Letters*, 6, 145-148.

Garcia-Bellés, A. R., Pomeroy, M. J., Hanifi, A. R., Barba, A., Monzó, M., Hampshire, S. (2007a). *Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on the properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers*. 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlín.

Garcia-Bellés, A. R., Monzó, M., Barba, A., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2007b). *Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F. Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno*. XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Toledo.

Garcia-Bellés, A. R., Monzó, M., Barba, A., Clausell, C., Pomeroy, M. J., Hanifi, A. R., Hampshire, S. (2013a). *Properties of Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F glasses: independent and additive effects of fluorine and nitrogen*. Journal of the American Ceramic Society, 96 (4), 1131-1137.

Garcia-Bellés, A. R., Monzó, M., Barba, A., Clausell, C., Pomeroy, M. J., Hanifi, A. R., Hampshire, S. (2013b). *Factors controlling properties of Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd or Ca-Y-modified aluminosilicate glasses containing nitrogen and fluorine*. Journal of the American Ceramic Society, 96 (9), 2839-2845.

Goldschmidt, V. M. (1926). *Crystal structure and chemical constitution*. Transactions of the Faraday Society, 25, 253-283.

Goutaland, F., Jander, P., Brocklesby, W. S., Dai, G. (2003). *Crystallisation effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics*. Optical Materials, 22, 383-390.

Greene, K., Pomeroy, M. J., Hampshire, S., Hill, R. (2003). *Effect of composition on the properties of glasses in the  $K_2O$ - $BaO$ - $MgO$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $MgF_2$  system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 325, 193-205.

Greskovich, C., Prochazcka, S. (1981). *Stability of  $Si_3N_4$  and liquid phases during sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 64 (7), C96-C97.

Hakeem, A. S., Dauce, R., Leonova, E., Eden, M., Shen, Z., Grins, J., Esmaeilzadeh, S. (2005). *Silicate Glasses with Unprecedented High Nitrogen and Electropositive Metal Content Obtained by Using Metals as Precursors*. Advanced Materials, 17, 2214-2216.

- Hakeem, A. S., Grins, J., Esmailzadeh, S. (2007a). *La-Si-O-N glasses Part II: Vickers hardness and refractive index*. European Ceramic Society, 27, 4783-4787.
- Hakeem, A. S., Grins, J., Esmailzadeh, S. (2007b). *La-Si-O-N glasses, Part I. Extension of the glass forming region*. European Ceramic Society, 27, 4773-4781.
- Hampshire, S. (2003). *Oxynitride glasses, their properties and crystallisation – A review*. Journal of Non-Crystalline Solids, 316, 64-73.
- Hampshire, S., Drew, R. A., Jack, K. H. (1985). *Oxynitride Glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 26, 182-186.
- Hampshire, S., Nestor, E., Flynn, R., Besson, J-L., Rouxel, T., Lemecier, H., Goursat, P., Sebai, M., Thompson, D. P., Liddell, K. (1994). *Yttrium oxynitride glasses: properties and potential for crystallisation to glass ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 14, 261-273.
- Hampshire, S., Pomeroy, M. J. (2004). *Effect of composition on viscosities of rare earth oxynitride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 344, 1-7,
- Hampshire, S., Pomeroy, M. (2008a). *Oxynitride glasses*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 5 (2), 155-163.
- Hampshire, S., Pomeroy, M. (2008b). *Developments in SiAlON glasses and their derivatives: effects of chemistry on properties*. Key Engineering Materials, 403, 87-89.
- Hanifi, A. R. (2008). *Glass formation, properties and crystallisation of Ca-Si-Al-O-N-F glasses: effects of nitrogen and fluorine*. Tesis doctoral, University of Limerick, Limerick.
- Hanifi, A. R., Genson, A., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2009). *Oxyfluoronitride glasses with high elastic modulus and low glass transition temperatures*. Journal of the American Ceramic Society, 92 (5), 1141-1144.
- Hanifi, A. R., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2011). *Novel Glass Formation in the Ca-Si-Al-O-N-F system*. Journal of the American Ceramic Society, 94 (2), 455-461.



- Hanifi, A. R., Genson, A., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2012a). *Independent but additive effects of fluorine and nitrogen substitution on properties of a calcium aluminosilicate glass*. Journal of the American Ceramic Society, 95 (2), 600-606.
- Hanifi, A. R., Genson, A., Redington, W., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2012b). *Effects of nitrogen and fluorine on crystallisation of Ca-Si-Al-O-N-F glasses*. Journal of the European Ceramic Society, 32, 849-857.
- Hanifi, A. R., Crowley, C., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2014). *Independent but additive effects of fluorine and nitrogen substitution on properties of a calcium aluminosilicate glass*. Journal of Materials Science, 49, 4590-4594.
- Hill, R. G., De Barra, E., Griffin, S., Henn, G., Devlin, J., Hatton, P. V., Brook, I., Johal, K., Craig, G. (1995). *Fluoride release from glass polyalkenoate (ionomer) cements*. Key Engineering Materials, 99-100, 315-322.
- Hill, R., Wood, D., Thomas, M. (1999). *Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structure role of fluorine*. Materials Science, 34, 1767-1774.
- Hill, R. G., Stamboulis, A., Law, R. W. (2006). *Characterisation of fluorine containing glasses by  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR spectroscopy*. Dentistry, 34, 525-532.
- Jack, K. H. (1976). *Review: Sialons and related nitrogen ceramics*. Journal of Materials Science, 11 (6), 1135-1158.
- Jack, K. H. (1977). *Sialon glasses*. En: Riley, F. L. (Ed.) Nitrogen ceramics, Noordhof, Leyden, Holanda, 257-262.
- Jankowski, P, Risbud, S. H. (1983). *Formation and characterization of oxynitride glasses in the Si-Ca-Al-O-N, Si-Ca-Al, B-O-N systems*. Journal of Materials Science, 18, 2087-2094.
- Jin, J. S., Yoko, T., Miyaji, F., Sakka, S., Fukunaga, T., Misawa, M. (1994). *Neutron-diffraction and solid-state MAS-NMR studies of the structure of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses*. Philosophical Magazine Part B, 70, 191-203.

Jones, G. O. (1956). *Glass*. London, Methuen.

Karpukhina, N. G., Werner-Zwanziger, U., Zwanziger, J. W., Kiprianov, A. A. (2007). *Preferential binding of fluorine to aluminium in high peralkaline aluminosilicate glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 111, 10413-10420.

Kohn, S. C., Dupree, R., Mortuza, M. G., Henderson, C. M. B. (1991). *NMR evidence for five- and six-coordinated aluminium fluoride complexes in F-bearing aluminosilicate glasses*. American Mineralogist, 76, 309-312.

Kozii, O.I., Yashchishin, I. N., Bashko, L. O. (2004). *Nitriding of industrial glass surface*. Glass and ceramics, 61 (9), 328-330.

Leng-Ward, G., Lewis, M. H. (1990). *Oxynitride glasses and their Glass-Ceramic Derivatives*. Glasses and Glass-Ceramics, ed. M H Lewis, Chapman and Hall, London, 106-155.

Leonova, E., Hakeem, A. S., Jansson, K., Stevansson, B., Shen, Z., Grins, J. Esmaeilzadeh, S., Eden, M (2008). *Nitrogen-rich La-Si-Al-O-N oxynitride glass structures proved by solid state NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (1), 49-60.

Liu, Y., Nekvasil, H. (2002). *Si-F bonding in aluminosilicate glasses: Inferences from ab initio NMR calculations*. American Mineralogist, 87, 339-346.

Loehman, R. E. (1979). *Preparation and properties of Yttrium-Silicon-Aluminum oxynitride glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 62, 491-494.

Loehman, R. E. (1980). *Oxynitride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 42, 433-446.

Loehman, R. E. (1983). *Preparation and Properties of Oxynitride Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 56, 123-134.

Loehman, R. E. (1986). *Oxynitride glasses*. Journal of Materials Education 9 (5), 483-498.

- Lowenstein, W. (1954). *The distribution of aluminium in the tetrahedral of silicates and aluminates*. American Mineralogist, 39, 92-96.
- Mandel, J. (1967). *The Statistical Analysis of Experimental Data*. Ed. J. Wiley & Sons, Interscience Publishers, New York.
- Matsuya, S., Stamboulis, A., Hill, R. G., Law, R. V. (2007). *Structural characterization of ionomer glasses by multinuclear solid state MAS-NMR spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 353 (3), 237-243.
- Menke, Y., Peltier-Baron, V., Hampshire, S. (2000). *Effect of rare-earth cations on properties of sialon glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 276, 145-150.
- Messier, D. R., Deguire, E. J. (1984). *Thermal decomposition in the system Y-Si-Al-O-N*. Journal of the American Ceramic Society, 67, 602-605.
- Mulfinger, H. O. (1966). *Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts*. Journal of the American Ceramic Society, 49, 462.
- Murakami, Y., Yamamoto, H. (1994). *Properties of oxynitride glasses in the Ln-Si-Al-O-N systems (Ln = rare-earth)*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 102, 231-236.
- Nillington, R. W., Williams, J. A., Dorban, A., Pearson, G. J. (2004). *Glass ionomer cement: evidence pointing to fluorine release in the form of monofluorophosphate in addition to fluoride ion*. Biomaterials 25, 3399-3402.
- Ohashi, M., Hampshire, S. (1991). *Formation of Ce-Si-O-N glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 74 (8), 2018-2020.
- Painter, G. S., Becher, P. F., Kleebe, H. J., Pezzotti, G. (2002). *First-principles study of the effects of halogen dopants on the properties of intergranular films in silicon nitride ceramics*. Physical Review, 65, 1-11.
- Pezzotti, G., Ota, K. (1997). *Grain-Boundary Sliding in Fluorine-Doped Silicon Nitride*. Journal of the American Ceramic Society, 80 (3), 599-603.

Pomeroy, M. J., Mulcahy, C., Hampshire, S. (2003a). *Independent effects of nitrogen substitution for oxygen and yttrium for magnesium on the properties of Mg-Y-Si-Al-O-N glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 86 (3), 458-464.

Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2003b). *Composition-Structure-Relationship for Si-Al-O-N glasses containing mixed modifiers*. Annales de Chimie Science de Matériaux 28, 63-70

Pomeroy, M. J., Nestor, E., Ramesh, R., Hampshire, S. (2005). *Properties and crystallisation of rare-earth Si-Al-O-N glasses containing mixed trivalent modifiers*. Journal of the American Ceramic Society, 88 (4), 875-881.

Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2008). *SiAlON glasses: effect of nitrogen on structure and properties*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 116, 755-761.

Pomeroy, M. J. (2015). *Preparation and properties of aluminosilicate glasses containing N and F*. pp. 15-22 en Ohji, T., Singh, M., Mathur, S. (Ed.), Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials: A Collection of Papers Presented at the 38th International Conference on Advanced Ceramics and Composites January 27-31, 2014 Daytona Beach, Florida.

Ohashi, M., Nakamura, K., Hirao, K. Kanzaki, S., Hampshire, S. (1995). *Formation and properties of Ln-Si-O-N glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 78, 71-76.

Plumat, E. (1967). *La formation de systèmes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins*. Silicates Industriels, 32, 5-13; 57-65; 103-111.

Rabinovich, E. M. (1983). *On the structural role of fluorine in silicate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 24, 54.

Rafferty, A., Clifford, A., Hill, R., Wood, W. S., Dimitrova-Lukacs, M. (2000). *Influence of fluorine content in apatite-mullite glass-ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 83 (11), 2833-2838.

Rajaram, M., Day, D. E. (1987). *Nitrogen dissolution in sodium alkaline-earth metaphosphate melts*. Journal of the American Ceramic Society, 70 (4), 203-207.

- Ramesh, R., Nestor, E., Pomeroy, M. J., Hampshire S. (1997). *Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties*. Journal of the European Ceramic Society, 17, 1933-1939.
- Rao, K. J. (2002). *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science & Technology Books.
- Rao, K. J., Kumara, S. & Vinatier, P. (2004). *Can any material form a glass?* Solid State Communications, 129, 631–635.
- Rawson, H. (1956). *The relationship between the liquidus temperature, bond strength and glass formation*. IV Congrès International Verre, Paris.
- Ray, N. H. (1978). *Inorganic polymers.*, Academic Press, London, New York.
- Redington, W., Redington, M., Hampshire, S., Serantoni, M. (2003). *Properties of some high Al contents in various Lanthanide-Si-Al-O-N systems*. Journal of Non-Crystalline Solids, 316, 74-81.
- Rouxel, T., Dély, N., Sangleboeuf, J. C., Dériano, S., LeFloch, M., Beuneu, B., Hampshire, S. (2005). *Structure-property-correlations in Y-Ca-Mg-Sialon glasses: Physical and mechanical properties*. Journal of the American Ceramic Society, 88 (4), 889-896.
- Rouxel, T. (2007). *Elastic properties and short-to medium-range order in glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 90 (10), 3019-3039.
- Sakka, S. (1995). *Structure, properties and application of oxynitride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 181, 215–224.
- Schneider, M., Gasparov, V. A., Richter, W., Deckwerth, M., Russel, C. (1997). *XPS studies on oxynitride glasses in the system Si-Al-O-N*. Journal of Non-Crystalline Solids, 215, 201-207.
- Schick, W., Huppertz, H. (1997). *Nitrodosilicates: a significant extension of silicate chemistry*. Chemistry – A European Journal, 3 (5), 679-683.

Seibald, M., Rosenthal, T., Oeckler, O., Fahrnbauer, F., Tücks, A., Schmidt, P. J., Schnick, W. (2012). *Unexpected Luminescence Properties of  $Sr_{0.25}Ba_{0.75}Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$  - A Narrow Blue Emitting Oxonitridosilicate with Cation Ordering*. Chemistry a European Journal, 18 (42), 13446-13452.

Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. (1969). *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*. Acta Crystals, B25, 925-946.

Sharafat, A., Grins, J., Esmailzadeh, S. (2008). *Glass-forming region in the Ca-Si-O-N system using  $CaH_2$  as a Ca source*. Journal of the European Ceramic Society, 28, 2659-2664.

Sharafat, A. (2009a). *Preparation, characterization and properties of nitrogen rich glasses in alkaline earth-Si-O-N systems*. Tesis doctoral, Stockholm university, Estocolmo.

Sharafat, A., Forslund, B., Grins, J., Esmailzadeh, S. (2009b). *Formation and properties of nitrogen-rich strontium silicon oxynitride glasses*. Journal of Materials Science, 44, 664-670.

Shelby, J. E. (1997). *Introduction to Glass Science and Technology*. UK, Athenaem Press Ltd.

Shillito, K R., Wills, R. R., Bennett, R. B. (1978). *Silicon metal oxynitride glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 61, 537.

Smekal, A. (1951). *On the Structure of Glass*. Journal of the Society of Glass Technology, 35, 411-420.

Stamboulis, A., Law, R. V., Hill, R. G. (2004a). *Characterisation of commercial ionomer glasses using magic angle nuclear magnetic resonance MAS-NMR*. Biomaterials, 25, 3907-3913.

Stamboulis, A., Law, R. V., Hill, R. G. (2004b). *Characterization of the structure of calcium alumino-silicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 333, 101-107.

- Stamboulis, A., Law, R. V., Hill, R. G. (2005). *Structural characterisation of fluorine containing glasses by  $^{19}\text{F}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 3289-3295.
- Stanton, K. T., Hill, R. G. (2005). *Crystallisation in apatite-mullite glass-ceramics as a function of fluorine content*. Journal of Non-Crystalline Solids, 275, 2061-2068.
- Stanworth, J. E. (1950). *Physical Properties of Glass*. Oxford University Press, London.
- Stebbins, J. F., Zeng, Q. (2000). *Cation ordering at fluoride sites in silicate glasses: a high resolution  $^{19}\text{F}$  NMR study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 262, 1-5.
- Stebbins, J. F., Kroeker, S., Lee, S. K., Kiczanski, T. J. (2000). *Quantification of five and six coordinated aluminium ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high field, high resolution Al NMR*. Journal of Non-Crystalline Solids, 275, 1-6.
- Sun, K. H. (1947). *Fundamental Condition of Glass Formation*. Journal of the American Ceramic Society, 30, 277-281.
- Sun, E. Y., Becher, P. F., Hwang, S. L., Waters, S. B., Pharr, G. M., Tsui, T. Y. (1996). *Properties of silicon-aluminium-yttrium oxynitride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 208 (1), 162-169.
- Van Krevel, J. W. H., van Rutten, J. W. T., Mandal, H., Insten, H. T., Metselaar, R. (2002). *Luminescence Properties of Terbiem-, Cerium-, or Europium-Doped  $\alpha$ -Sialon Materials*. Journal of Solid State Chemistry, 165, 19 -24.
- Vaughn, W. L., Risbud, S. H. (1984). *New fluoronitride glasses in zirconium-metal-F-N systems*. Materials Science Letters, 3, 162-164.
- Videau, J. J., Etourneau, J., Rocherulle, J., Verdier P., Laurent, Y. (1997). *Structural approach of sialon glasses: M-Si-Al-O-N*. Journal of the European Ceramic Society, 17, 1955-61.

Wood, D., Hill, R. G. (1991). *Structure–property relationships in ionomer glasses*. *Clinical Materials*, 7, 301-312.

Wusirika, R. R., Chyung, C. K. (1980). *Oxynitride Glasses and Glass-Ceramics*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38-39, 39-44.

Xie, R. J., Hirosaki, N. (2007). *Silicon-based oxynitride phosphors for white LEDs – A review*. *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 588 – 600.

Yamane, H., Shimooka, S., Uheda, K. (2012). *Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a new Eu-doped Sr containing sialon  $(Sr_{0.94}Eu_{0.006})(Al_{0.3}Si_{0.7})_4(N_{0.8}O_{0.2})_6$* . *Journal of Solid State Chemistry* 190, 264 -270.

Ye, S., Xiao, F., Pan, Y. X., Ma, Y. Y., Zhang, Q. Y.(2010). *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*. *Materials Science and Engineering*, 71, 1 – 34.

Yuhuan, L., Rushi, L. (2007). *New Rare-Earth Containing  $(Sr_{1-y}Eu_y)_2Al_2Si_{10}N_{14}O_4$  Phosphors for Light-Emitting Diodes*. *Journal of Rare Earths*, 25, 392-395.

Winter, A. (1957). *Glass formation*. *Journal of the American Ceramic Society*, 40, 54-58.

Zachariasen, W. H. (1932). *The atomic arrangement in a glass*. *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 3841-3851.

## 7.2. Webgrafia

Etimologías. DeChile.net. Disponible en:

<<http://etimologias.dechile.net/?vidrio>>

[En línea]. [Fecha de consulta: 20 de diciembre de 2014].

Elipsómetro. Wikipedia. Disponible en:

<[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/27/Ellipsometry\\_setup.svg/400px-Ellipsometry\\_setup.svg.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/27/Ellipsometry_setup.svg/400px-Ellipsometry_setup.svg.png)>

[En línea]. [Fecha de consulta: 8 de enero de 2014].



## **Anexo: publicaciones derivadas de la memoria**

**A) Publicaciones de carácter científico**

**B) Contribuciones a congresos**



## A) Publicaciones de carácter científico

Garcia-Bellés, A. R., Monzó, M., Barba, A., Clausell, C., Pomeroy, M. J., Hanifi, A. R., Hampshire, S. (2013a). *Properties of Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F glasses: independent and additive effects of fluorine and nitrogen*. Journal of the American Ceramic Society, 96 (4), 1131-1137.

Garcia-Bellés, A. R., Monzó, M., Barba, A., Clausell, C., Pomeroy, M. J., Hanifi, A. R., Hampshire, S. (2013b). *Factors controlling properties of Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd or Ca-Y-modified aluminosilicate glasses containing nitrogen and fluorine*. Journal of the American Ceramic Society, 96 (9), 2839-2845.



## Properties of Ca–(Y)–Si–Al–O–N–F Glasses: Independent and Additive Effects of Fluorine and Nitrogen

A. R. García-Bellés,<sup>‡</sup> M. Monzó,<sup>‡</sup> A. Barba,<sup>‡</sup> C. Clausell,<sup>‡,†</sup> M. J. Pomeroy,<sup>§</sup> A. R. Hanifi,<sup>§</sup> and S. Hampshire<sup>§</sup>

<sup>‡</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I, Castellón 12071, Spain

<sup>§</sup>Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland

Thirty glasses of composition (in equivalent percent) 20-xCa:xy:50Si:30Al:(100-y-z)O:yN:zF, with  $x = 0, 10$ ;  $y = 0, 10, 20$ , and  $z = 0, 1, 3, 5, 7$  were prepared by melting and casting. All glasses were X-ray amorphous. Glass molar volumes (MV) decreased with nitrogen substitution for oxygen for all fluorine contents and, correspondingly, glass fractional compactness increased. Fluorine substitution of oxygen had virtually no effect on molar volume or fractional glass compactness for the three nitrogen contents tested. Young's modulus and microhardness were virtually unaffected by fluorine substitution for oxygen while nitrogen substitution for oxygen caused increases in these two properties. Glass-transition temperature and dilatometric-softening point values all decreased with increasing fluorine substitution levels, while increasing nitrogen substitution caused values for these thermal properties to increase. Correspondingly, the thermal expansion coefficient increased with fluorine and decreased with nitrogen substitution levels. Using property value differences between glasses containing fluorine and the corresponding glass containing 0 eq.% F enabled 24 data points to be used to determine the effect of fluorine on  $T_{g,0.01}$  and  $T_{DS}$ . The trends were linear with a gradient for both properties of the order of  $-22^{\circ}\text{C}(\text{eq.}\% \text{F})^{-1}$ . For the nitrogen effect, 20 data points were analyzed for trend effects. As expected from earlier work, all trends had good linearity. Gradients were for  $T_{g,0.01}$  and  $T_{DS} +2.5^{\circ}\text{C}(\text{eq.}\% \text{N})^{-1}$ , which are fairly similar to previous results in oxynitride systems. All of the data collected and its analysis clearly shows that the substitution effects of fluorine for oxygen and nitrogen for oxygen are independent and additive with the fluorine substitution. The property trends of the glasses are discussed in terms of their implications for glass structure.

### I. Introduction

FLUORINE-CONTAINING glasses are used for a wide variety of purposes, among them bioglasses and bioglass ceramics, where fluoride release stimulates hydroxyapatite formation,<sup>1</sup> which bonds to human bone due to similar phase structure.<sup>2–4</sup> Fluorine is also introduced into ionomer glasses which are used for glass polyalkenoate dental cements, where fluorine atoms are added to lower the refractive index of the glass as well as to enable fluoride ion release from the set cement<sup>5</sup> to prevent secondary caries.<sup>6</sup> Fluorine ions in human saliva and plasma also play an important role in development of hard tissues in the body.<sup>7</sup>

H. J. Kleibe—contributing editor

Manuscript No. 32121, Received October 2, 2012; approved January 27, 2013.

<sup>†</sup>Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: carola.clausell@uji.es

It is well-known that fluorine facilitates melting of glass at lower temperatures and acts as a powerful network disrupter,<sup>8,9</sup> creating a marked reduction in the glass-transition temperature ( $T_g$ ), viscosity, and refractive index as the fluorine content of the glasses increases. These effects are explained on the basis of replacing bridging oxygens by non-bridging, terminating fluorines, thereby reducing the network connectivity and facilitating network mobility at lower temperatures. Fluorine also aids crystallization and increases the potential for phase separation.<sup>10–12</sup> The electrical conductivity and the thermal expansion coefficient of oxyfluoride glasses are raised as the fluorine content increases.<sup>13</sup> It has been suggested that fluorine can exist as fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) clusters in calcium-modified glasses,<sup>14</sup> bound to silicon as Si F or bound to Al as Al F species.<sup>9,15,16</sup> Si F bonding can lead to formation of volatile  $\text{SiF}_4$ , which must be avoided as it is associated with both fluorine loss and an environmental problem as the  $\text{SiF}_4$  produced will hydrolyze in the presence of water to hydrofluoric acid and silica. Some studies have been carried out on the structural role of fluorine in glasses.<sup>9,10,15,17</sup> Despite evidence of Si F bonds in silicate or aluminosilicate glasses, it has been suggested<sup>14</sup> that fluorine loss as  $\text{SiF}_4$  could be suppressed completely from fluoroaluminosilicate glasses by appropriate choice of composition and the incorporation of sufficient basic network modifying oxide. The ratios between Si:F and Al:F are important in determining the existence of Si F bonds, with only small quantities forming when  $\text{Al:F} \geq 1$  (i.e., when there are enough Al atoms to satisfy all fluorine atoms). Structural studies of fluorine-containing aluminosilicate glasses have shown the presence of F Ca(n) and Al F Ca(n) species in these glasses.<sup>10,17</sup>

On the other hand, numerous investigations have been carried out on glass formation and properties in a wide range of M Si O N and M Si Al O N glasses, where “M” is typically an alkali, alkaline-earth or rare-earth metal and a comprehensive review is given by Becher *et al.*<sup>18</sup> In the initial studies,<sup>19–22</sup> correlations between the amount of silicon nitride dissolved into oxynitride glasses and changes in their physical properties were reported. Glass-transition temperature, microhardness, and relative fracture toughness all increased with increasing nitrogen content while the thermal expansion coefficient decreased. IR spectroscopic analyses<sup>21</sup> indicated that the incorporated nitrogen became chemically bonded to silicon in the glass network and, by substitution for oxygen, produced a more tightly and highly linked structure. However, the cation ratios for these glasses were variable and it was not possible to say unequivocally that the improvements in properties observed were solely due to the increased nitrogen concentration in the glass. In contrast, Drew<sup>23,24</sup> and Hampshire<sup>25–27</sup> carried out extensive studies on glasses in M Si O N and M Si Al O N (where M = Ca, Mg,

This article was published online on 15 March 2013. An error was subsequently identified. This notice is included in the online and print versions to indicate that both have been corrected 26 March 2013.

Y<sub>1</sub> and Nd) systems with varying nitrogen:oxygen ratios and fixed cation compositions (i.e., M:Si:Al) to allow direct comparison between systems with different modifiers and also the effect of replacing oxygen by nitrogen within each system. Subsequent studies<sup>28–31</sup> confirmed that when bridging and nonbridging oxygens (NBOs) are replaced by nitrogen,  $T_g$ , viscosity, hardness, Young's modulus, fracture toughness, and chemical durability increase linearly with nitrogen content, while the thermal expansion coefficient decreases.

Addition of fluorine to oxynitride glasses has been reported by Hanifi *et al.*,<sup>32–34</sup> introducing a new family of Ca Si Al O N F glasses. The present work involves a systematic investigation of the effects of oxygen replacement by fluorine and nitrogen simultaneously on the properties of calcium and calcium yttrium-modified aluminosilicate glasses with a constant cation composition.

## II. Experimental Procedure

The compositions of thirty glasses in the Ca (Y) Si Al O N F system that were used in this study are given in Table I. The Ca:Al and Al:Si ratios chosen are expected to maintain Al in fourfold coordination as they are >1:2 and <1:1, respectively.<sup>35,36</sup> Therefore, Al atoms are expected to enter the glass network as [AlO<sub>4</sub>] tetrahedra leading to preferential formation of Al F bonds over the undesired Si F bonds, which can lead to fluorine loss as volatile SiF<sub>4</sub>. Furthermore, maxi-

mum nitrogen, and fluorine substitution levels for oxygen were chosen so that they were both similar (~8.4 at.%). Glass batches were prepared by wet ball milling the requisite amounts of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE Industries, Yamaguchi, Japan) and CaF<sub>2</sub> (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) together with high purity (99.9%) oxides [CaO (Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Germany), SiO<sub>2</sub> (Fuka Chemical Corp., Ronkonkoma, NY), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Tokyo, Japan)] for 4 h, using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> milling media, a polyethylene container and isopropanol as the fluid. The mixtures were then dried by evaporation in a rotovap. The dried powders were then pressed into compacts by cold isostatic pressing at 150 MPa. These were then placed in a BN-lined graphite crucible and fired at 1650°C in a vertical tube furnace under flowing nitrogen at 0.1 MPa for 1 h. The melt was then quickly withdrawn and poured into a preheated graphite mold to form glass bars followed by annealing at the respective glass-transition ( $T_{g,DTA}$ ) temperature for 1 h, to relieve cooling stresses, and then slow furnace cooled to ambient temperature.  $T_{g,DTA}$  values were determined by thermogravimetric analysis using a Stanton-Redcroft STA 1640 instrument (Stanton Redcroft Inc., Rheometric Scientific, Epsom, UK).

Specimens of each glass were cleaned and dried and then weighed dry and immersed in water to enable glass-density determination by the Archimedes principle. Glass compactness (C) was calculated according to the expression:

**Table I.** Effect of Nitrogen and Fluorine Content on Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Glasses of Cation Composition 20Ca:50Si:30Al and 10Ca:10Y:50Si:30Al

Glass composition (eq %) Ca:Y:Si:Al:O:N:F	Bulk Color	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Molar volume (cm <sup>3</sup> /mol)	Fractional Compactness	E (GPa)	Microhardness (GPa)	$T_{g,DTA}$ (°C)	$T_{g,AB}$ (°C)	$T_{108}$ (°C)	$\alpha_{1000}^{exp}$ (°C <sup>-1</sup> )	
Ca series		0 N series									
20:0:50:30:100:0:0	Colorless	2.76	7.99	0.521	90	6.1	837	778	818	7.62	
20:0:50:30:99:0:1	Colorless	2.76	8.01	0.520	91	6.1	826	774	809	7.65	
20:0:50:30:97:0:3	Colorless	2.77	7.98	0.523	92	6.2	759	689	727	7.84	
20:0:50:30:95:0:5	Colorless	2.77	7.98	0.525	91	6.3	726	650	692	7.97	
20:0:50:30:93:0:7	Colorless	2.76	7.99	0.526	89	6.0	695	624	662	8.56	
		10 N series									
20:0:50:30:90:10:0	Black	2.81	7.87	0.532	99	6.8	868	812	832	7.19	
20:0:50:30:89:10:1	Black Gray	2.81	7.86	0.533	100	7.0	822	767	813	7.20	
20:0:50:30:87:10:3	Black Gray	2.80	7.90	0.532	99	6.8	805	707	754	7.44	
20:0:50:30:85:10:5	Black Gray	2.81	7.86	0.536	99	6.6	756	697	740	7.71	
20:0:50:30:83:10:7	Black	2.82	7.86	0.538	96	6.6	735	645	687	7.66	
		20 N series									
20:0:50:30:80:20:0	Black	2.86	7.75	0.543	108	7.9	889	840	879	6.81	
20:0:50:30:79:20:1	Black	2.85	7.78	0.542	109	7.7	862	802	841	6.86	
20:0:50:30:77:20:3	Black	2.86	7.76	0.546	107	7.5	825	750	799	7.25	
20:0:50:30:75:20:5	Black	2.86	7.75	0.548	110	7.4	788	706	751	7.17	
20:0:50:30:73:20:7	Black Gray	2.86	7.75	0.549	105	7.1	749	665	712	7.36	
Ca Y series		0 N series									
10:10:50:30:100:0:0	Colorless	3.01	7.87	0.547	100	6.6	876	810	844	6.64	
10:10:50:30:99:0:1	Colorless	3.00	7.89	0.546	102	6.5	837	778	820	6.71	
10:10:50:30:97:0:3	Colorless	3.00	7.91	0.547	98	6.5	799	731	770	6.66	
10:10:50:30:95:0:5	Colorless	2.99	7.90	0.548	97	6.5	752	690	734	6.81	
10:10:50:30:93:0:7	Colorless	2.99	7.91	0.549	96	6.4	710	652	699	7.26	
		10 N series									
10:10:50:30:90:10:0	Black	3.08	7.73	0.561	109	7.5	878	828	876	6.72	
10:10:50:30:89:10:1	Black	3.06	7.76	0.559	110	7.4	848	783	823	6.21	
10:10:50:30:87:10:3	Black	3.08	7.73	0.563	110	7.5	812	740	793	6.81	
10:10:50:30:85:10:5	Black	3.07	7.72	0.565	114	7.5	792	712	763	6.95	
10:10:50:30:83:10:7	Black	3.07	7.74	0.565	109	7.3	760	674	724	6.76	
		20 N series									
10:10:50:30:80:20:0	Black	3.12	7.64	0.572	120	8.4	921	865	919	6.45	
10:10:50:30:79:20:1	Black	3.11	7.67	0.571	120	8.3	892	815	867	6.73	
10:10:50:30:77:20:3	Black	3.12	7.65	0.574	119	8.4	840	782	841	7.20	
10:10:50:30:75:20:5	Gray	3.14	7.59	0.579	119	8.0	807	723	773	7.19	
10:10:50:30:73:20:7	Gray	3.13	7.60	0.579	116	7.5	779	700	756	6.65	
Experimental error		±0.01	±0.01	±0.001	±1.9	±0.12	±3	±3	±3	±0.10	

$$C = \frac{\sum_i x_i v_i N}{\sum_i x_i m_i} \cdot \rho \quad (1)$$

where  $x_i$  is the fraction of ionic species " $i$ ",  $v_i$  the volume of ionic species, and  $m_i$  the ionic mass of the species;  $N$  the Avogadro's number and  $\rho$  the glass density. The value of  $v_i$  was calculated using the ionic radii given by Shannon<sup>36</sup> and the expression:

$$v_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 \quad (2)$$

The MV of the glasses were calculated according to the expression:

$$MV = \frac{\sum_i x_i m_i}{\rho} \quad (3)$$

Specimens of each glass, 10 mm × 3 mm × 3 mm in size, were cut from the large bars and located in a dilatometer, Netzsch Dil 402-C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). The specimens were then heated under flowing nitrogen, at a rate of 5°C/min, to above the dilatometric-softening point ( $T_{DS}$ ). The inflection point of the expansion curve was taken as the glass-transition temperature ( $T_{g,dil}$ ) while the maximum was taken as the  $T_{DS}$ . The thermal expansion coefficient ( $\alpha_{300-600}$ ) was calculated between 300°C and 600°C using the following equation:

$$\alpha_{T_1-T_2} = \frac{\Delta l/l_0}{\Delta T} \quad (4)$$

where  $l_0$  is the original length,  $\Delta l$  is the change in length of the specimen, and  $\Delta T$  is the temperature change. From Eq. (4)  $\alpha_{T_1-T_2}$  is defined in (°C<sup>-1</sup>).

Dilatometry curves for each glass were examined to ensure that there was no decrease in the  $\Delta l/l_0$ -temperature slope before the rapid increase in gradient above the  $T_{g,dil}$ . Any such decrease in slope would have reflected incomplete glass annealing and, consequently, any glass showing such behavior should be reannealed for an additional hour.

Specimens of the glass were mounted in a cold setting resin, polished to a 1  $\mu$ m finish and then subjected to microhardness testing (Leco Corporation, St. Joseph, MI) using a Vickers indenter with a 300 g load for 10 s. Young's modulus ( $E$ ) was measured using the ultrasonic pulse-echo-overlap technique.

### III. Results

#### (1) General Observations

The physical, mechanical, and thermal properties of the Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F glasses investigated are given in Table I. As shown, all glasses were X-ray amorphous after melting, quenching, and annealing. This was expected beforehand as the cation composition lies inside the glass-forming region for 20 eq.% nitrogen (0 eq.% fluorine) reported by Drew *et al.*<sup>23</sup> for calcium-sialon glasses and also within the glass-forming region for 20 eq.% nitrogen and 5 eq.% fluorine reported by Hanifi *et al.*<sup>33</sup> for Ca-Si-Al-O-N-F glasses. Replacement of 10 eq.% Ca by Y also resulted in amorphous specimens. Nitrogen-free specimens were colorless, whereas nitrogen-containing glasses were black or dark gray color as previously reported for oxynitride glasses.<sup>19,30,37,37</sup> and this can be explained by the presence of both FeSi<sub>2</sub> and a smaller number of Si particles.<sup>37</sup> These precipitates also contain other metals such as chromium or nickel. Most

glasses prepared as slides with thickness of 1.5 mm were transparent to light.

#### (2) Oxygen Replacement by Fluorine

As shown in Table I, density, molar volume, and compactness remain unaltered as fluorine replaces oxygen. In fact, the effect of fluorine on these properties is virtually negligible and changes observed when 7 eq.% oxygen are replaced by fluorine are within experimental range of error. In the case of density, two factors must be analyzed as this property is influenced by the mass and the volume of the atoms in the glass. The introduction of fluorine into the glass network comprises the replacement of one atom of oxygen (O<sup>2-</sup>) by two of fluorine (F<sup>-</sup>). This leads to a higher mass of the atoms in the glass, as the molar weight of oxygen is 15.9994 g/mol and that of fluorine is 18.9984 g/mol. As fluorine and oxygen have similar ionic radii (135 pm for oxygen versus 131 pm for fluorine), it must be also considered that those two atoms of fluorine will occupy approximately double the space as that occupied by the oxygen atom. It is deduced, then, that the volume of the glass increases to the same extent as does the mass and keeps the density value constant. However, the molar volume does not change with replacement of oxygen by fluorine. Although fluorine and oxygen have different values of  $m_i$ , the value of  $x_i$  for all the species is modified in such a way that the formula weight ( $\sum x_i m_i$ ) remains unaltered. According to expression (3), as density does not change with fluorine, the molar volume also remains constant. This is of interest as the replacement of one O<sup>2-</sup> (ionic radius 135 pm) by two F<sup>-</sup> ions (ionic radius 131 pm) should lead to a greater molar volume or an increase in compactness, which is demonstrated, to some extent, by the increases in compactness with fluorine content shown in Fig. 1. Investigation of the data given for Young's modulus and microhardness presented in Table I shows that values are virtually unaffected as fluorine is introduced into the glass composition at the expense of oxygen. Only the microhardness of the glasses containing 20 eq.% nitrogen seem to follow a slight decreasing trend with increasing fluorine substitution. It could be suggested that this decrease could be due to a higher nitrogen loss for these glasses, but such nitrogen loss should also be reflected in a reduction in the Young's modulus values and this is not the case. Therefore, it seems that fluorine addition has just a slight influence on microhardness of the compositions containing the highest nitrogen content, but even this decrease is within the experimental range of error and, therefore, it is not considered significant. The data for Young's modulus for the Ca-modified glasses are represented in Fig. 2, while the change in microhardness with fluorine is shown in Fig. 3. These negligible effects of fluorine substitution arise for all nitrogen contents examined and for the two different modifier types (Ca and

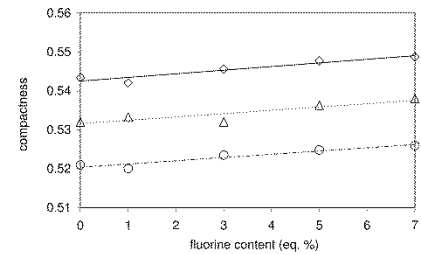


Fig. 1. Effect of fluorine content on compactness of Ca series glasses at fixed nitrogen contents [(○) 0 N (△) 10 N (○) 20 N]; (lines represent average values for all fluorine contents).

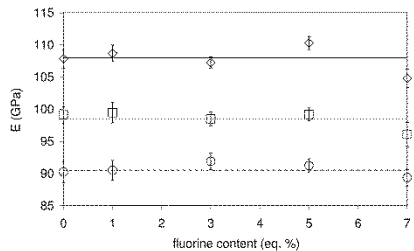


Fig. 2. Effect of fluorine content on Young's modulus of Ca series glasses at fixed nitrogen contents [(○) 0 N (△) 10 N (□) 20 N]; (lines represent average values for all fluorine contents).

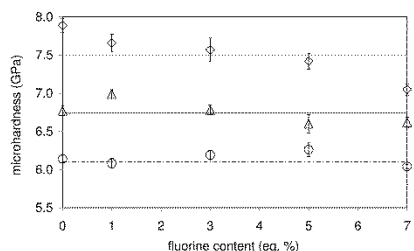


Fig. 3. Effect of fluorine content on microhardness of Ca series glasses at fixed nitrogen contents [(○) 0 N (△) 10 N (□) 20 N]; (lines represent average values for all fluorine contents).

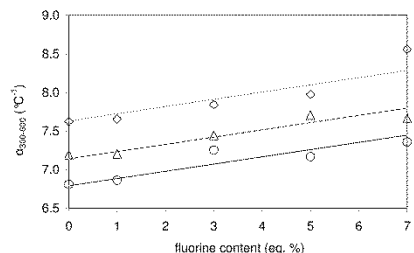


Fig. 4. Effect of fluorine content on thermal expansion coefficient for Ca glasses for fixed nitrogen contents [(○) 0 N (△) 10 N (□) 20 N] (lines represent average values for all fluorine contents).

Ca–Y). In contrast, the substitution of oxygen by fluorine in the glasses had a considerable effect on glass-transition temperature and dilatometric-softening temperature and also on the thermal expansion coefficient. For each of the different glass series, reasonably linear correlations with similar gradients were observed with respect to fluorine substitution levels. Variation on the thermal expansion coefficient with fluorine content is presented in Fig. 4.

In accordance with previous studies,<sup>28</sup> incremental property changes ( $\Delta_{prop}$ , i.e., property values for 0, 1, 3, 5, and 7 eq.% fluorine minus the property value for 0 eq.% fluorine) for each nitrogen content (0, 10, and 20 eq.% nitrogen) enabled 30 data points to be used to determine the effect of fluorine on  $T_g$  and  $T_{DS}$ . These values of  $\Delta_{prop}$  were plotted as a function

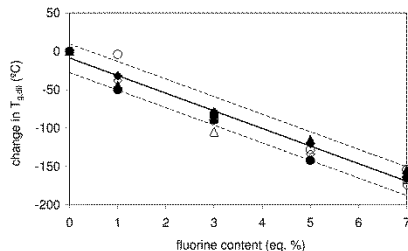


Fig. 5. Effect of fluorine on change in glass-transition temperature for Ca (open symbols) and Ca–Y (filled symbols) glasses for each nitrogen content [(○) 0 N (△) 10 N (□) 20 N]; (full line least-squares fit for all data, dashed lines  $\pm 1.5 \times$  standard error).

Table II. Least-squares slope, error band, and average intercept values for effect of fluorine contents on  $T_{g,dil}$  and  $T_{DS}$

Property	Gradient (°C. (eq.% F) <sup>-1</sup> )	Error band (°C)
$T_{g,dil}$	-22.9	$\pm 18.6$
$T_{DS}$	-21.8	$\pm 19.8$

	Intercept values (°C)					
	Ca series			CaY series		
	0 N	10 N	20 N	0 N	10 N	20 N
$T_{g,dil}$	776	799	826	805	821	850
$T_{DS}$	811	835	866	843	866	901

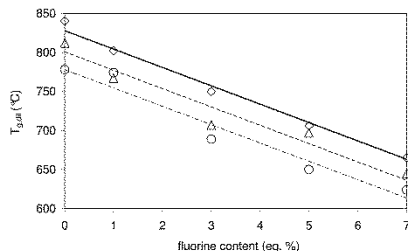


Fig. 6. Effect of fluorine content on glass-transition temperature for Ca series of glasses at fixed nitrogen contents [(○) 0 N (△) 10 N (□) 20 N]; (lines are best fits using data in Table II).

of fluorine content (see Fig. 5 for  $\Delta T_g$  data). As  $R^2$  values were 0.96 for  $T_g$  and 0.95 for  $T_{DS}$  data and almost all data points were located within the  $\pm 1.5 \times$  standard error values, for both  $\Delta T_g$  and  $\Delta T_{DS}$ , it was concluded that both data sets fitted a linear correlation. For  $T_{g,dil}$ , the gradient was  $-22.9^\circ\text{C}(\text{eq.}\% \text{F})^{-1}$  and for  $T_{DS}$  it was  $-21.8^\circ\text{C}(\text{eq.}\% \text{F})^{-1}$ . Using this slope data, average intercept values were calculated for each nitrogen content for both the Ca and Ca–Y series of glasses. The intercept data are given in Table II and best fit lines using the slope and average intercept data for the Ca series of glasses are shown in Fig. 6 for  $T_g$  data points and Fig. 7 for  $T_{DS}$  data points. Both of these figures show that the method of data analysis gives a reasonable fit for the data points.



(3) Oxygen Replacement by Nitrogen

Analysis of the data given in Table I shows that for a fixed modifier type (Ca or Ca-Y), substitution of oxygen by nitrogen results in increases in density, glass compactness, Young's modulus, microhardness, glass-transition temperature, and dilatometric-softening temperature for all fluorine contents. Molar volumes and thermal expansion coefficient both decrease with increasing nitrogen content (see Fig. 8 for molar volume). Such effects have previously been noted for other oxynitride glass systems not containing fluorine.<sup>18-31,38,39</sup> The increases in property values are also similar to those previously recorded with the substitution of 1 eq.% O by N giving rise to increases in Young's modulus of about 1 GPa and an increase in microhardness of about 0.1 GPa. Given the broad similarity in change in property values with nitrogen substitution, it is reasonable to assume that fluorine does not affect the manner in which nitrogen changes the glass network.

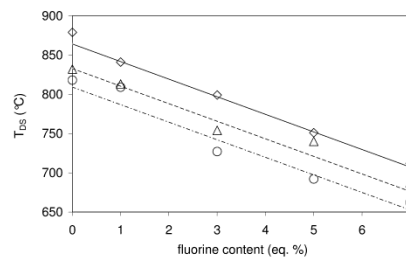


Fig. 7. Effect of fluorine content on dilatometric-softening temperature for Ca series of glasses at fixed nitrogen contents [(○) 0 N (△) 10 N (◇) 20 N]; (lines are best fits using data in Table II).

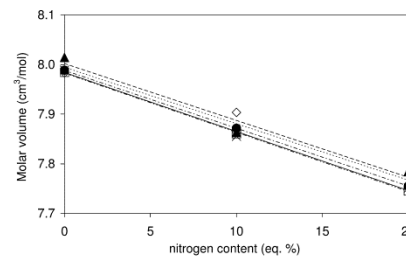


Fig. 8. Effect of nitrogen content on molar volume for Ca series of glasses at fixed nitrogen contents (0 F (●) 1 F (▲) 3 F (○) 5 F (□) 7 F (×)); (lines are best fits using data in Table II).

Property	Gradient (°C eq.% <sup>-1</sup> )	Error band (°C)
$T_{g,dil}$	2.4	±16.5
$T_{DS}$	2.8	±17.1

Property	Intercept values (°C)				
	0 F	1 F	3 F	5 F	7 F
$T_{g,dil}$ Ca	785	756	691	660	620
$T_{g,dil}$ Ca-Y	812	777	719	686	653
$T_{DS}$ Ca	816	794	733	700	660
$T_{DS}$ Ca-Y	851	808	772	728	697

Using the same data treatment methods for glass-transition and dilatometric-softening temperatures, gradients were calculated for  $\Delta T_{g,dil}$  and  $\Delta T_{DS}$  as functions of N or F content and the error values and average intercepts calculated. The results of these analyses are given in Table III. Figure 9 shows the data points for  $T_{g,dil}$  data for the Ca-modified glasses against nitrogen content superimposed upon the lines of best fit derived from the data given in Table III. It is seen from Table III that the gradients for  $T_{g,dil}$  and  $T_{DS}$  are 2.4°C and 2.8°C (eq.% N)<sup>-1</sup>, respectively, which are somewhat lower than the 3.3°C and 3.5°C (eq.% N)<sup>-1</sup> observed by Pomeroy *et al.*<sup>28</sup> for Mg-Y-Si-Al-O-N glasses but similar to the values reported by Dolekic *et al.*<sup>38</sup> for Er-Si-Al-O-N glasses. What is clear from the slope data presented in Table III is that nitrogen has a positive effect on glass-transition temperature, which would be expected due to the extra connectivity it brings to the glass network. Comparison of the gradients obtained for fluorine and nitrogen substitution leads to the observation that the increase on these properties produced by the introduction of 1 eq.% nitrogen is around nine times smaller than the decrease resulting from the addition of 1 eq.% fluorine. Therefore, it is possible to state that the effect of the introduction of 20 eq.% nitrogen on  $T_{g,dil}$  or  $T_{DS}$  can be "neutralized" with the replacement of only 2 or 2.5 eq.% oxygen by fluorine.

(4) Effect of Glass Compactness on Young's Modulus

Figure 10 plots Young's modulus data points against their corresponding compactness values for the two series of glasses analyzed in this study and clearly shows that these are reasonably linear as previously observed<sup>28</sup> for fluorine-

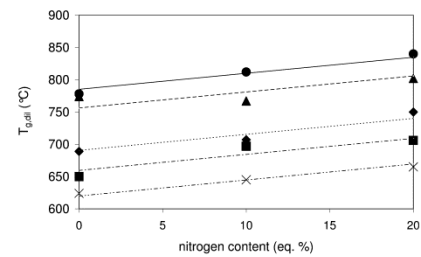


Fig. 9. Effect of nitrogen content on glass-transition temperature for Ca series of glasses at fixed nitrogen contents (0 F (●) 1 F (▲) 3 F (■) 5 F (×) 7 F (□)); (lines are best fits using data in Table III).

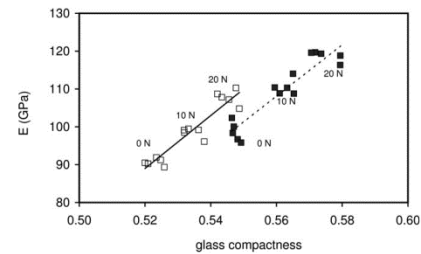


Fig. 10. Correlation between glass compactness and Young's modulus for Ca-modified glasses (□) and Ca-Y-modified glasses (■).

free oxynitride glasses. A similar figure can also be plotted for microhardness. In fact, both properties are strongly correlated with glass compactness and, in the case of Young's modulus, this can be explained on the basis that Young's modulus is related to average bond strength and increased average bond strength should be reflected in increased glass compactness. Figure 6 also shows that whereas nitrogen content and modifier cation type(s) have a major effect on compactness and elastic modulus, fluorine contents do not, as the family of points for each nitrogen content are clustered closely together. This is of major significance as it means that modulus and microhardness can be controlled by nitrogen substitution and modifier cation selection in glasses containing up to 7 eq.% fluorine.

#### IV. Discussion

The data presented above for the effect of fluorine on molar volume, Young's modulus, and microhardness indicate that they are virtually unaffected. These findings are consistent with those reported for other Ca–Si–Al–O–N–F glasses by Hanifi *et al.*<sup>34</sup> who clearly showed that the apparent lack of change in property value with increasing fluorine content was due to negligible changes in free volume and thus glass compactness. The effect of nitrogen on glass properties is wholly different. Thus, this substitution increases Young's modulus, microhardness, glass-transition, and dilatometric-softening temperatures as a result of increases in glass compactness brought about by decreases in glass free volume as argued by Hanifi *et al.*<sup>34</sup>

With respect to glass-transition and dilatometric-softening temperatures, there are clear differences between the effects of nitrogen and fluorine substitution for oxygen. Given that the gradients for these thermal properties in terms of nitrogen are comparable with previous work it appears that the effect of nitrogen is independent of fluorine content. This might be expected as the replacement of oxygen by nitrogen yields additional cross-links between (Si,Al)(O,N)<sub>4</sub> tetrahedra as indicated by the work of Sakka.<sup>35</sup> Thus, tri-coordinated nitrogen (i.e., N<sup>3-</sup>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bonding) causes greater cross-linking thus reducing segmental motion (increasing  $T_g$ ) and the relative movement of the structural units in the glass (increasing  $T_{DS}$ ). The linear variations in both thermal and mechanical properties with nitrogen content are consistent with those obtained previously for oxynitride glasses.<sup>23,31,38,39</sup> The addition of fluorine has completely the opposite effect as the replacement of an O–Al–O linkage by two Al–F terminations (see Ref. [9,17,40]) reduces the connectivity of the network thus facilitating the segmental motion and relative movement of the structural units in the glass and lowering  $T_g$  and  $T_{DS}$  as also observed by Hill *et al.*<sup>3</sup> In addition to reducing network connectivity via the introduction of Al–F terminations, fluorine also reduces the need for Ca to charge balance (AlO<sub>2</sub>F) tetrahedra as they have the same charge as SiO<sub>4</sub> tetrahedra. This therefore increases the number of NBOs in the system and, thus, on a comparative atom for atom basis, fluorine would be expected to more significantly disrupt the glass network than nitrogen would cross-link it. It must be assumed that fluorine has a preference to be bonded to aluminum atoms as suggested in the literature,<sup>9,17,40</sup> in particular, as the Ca:Al and Al:Si ratios were chosen suitably to achieve this purpose. It has been suggested that fluorine can also be bonded to calcium,<sup>10,17</sup> this will also result in a decrease of the cross-linking of the network, as species formed, such as CaF<sup>+</sup>, will ionically bond with only one NBO or nitrogen, compared with a fluorine-free glass, where Ca<sup>2+</sup> ionically bonds two NBOs. However, this kind of bonding is expected to have a much lower effect on the  $T_g$  or  $T_{DS}$  than the Al–F bonding has. As the effect of fluorine on these properties is fairly linear, it can be suggested that the extent to which each type of bonding (Al–F or Ca–F) takes place is

constant and independent of the fluorine content. It is thought, in the absence of MAS-NMR analysis, that increasing fluorine content will induce changes in the ratio of aluminum species in a modifier or network dwelling role, as previously discussed by Hanifi *et al.*<sup>34</sup> and that this effect as well as additional fluorine terminations of the network is responsible for inducing such large decreases in  $T_g$  and  $T_{DS}$  per unit change in fluorine content.

Direct comparison of the changes in property values for the glasses with two different modifier types, as reported here, and data reviewed and reported by Hanifi *et al.*<sup>34</sup> clearly show similar numerical trends. Such similarity in property value changes with nitrogen content endorses the fact that fluorine has no effect on the manner in which nitrogen affects glass structure. In addition, the fact that the variation in glass-transition temperature and dilatometric-softening temperature with fluorine content for the Ca- and Ca–Y-modified glasses and the Ca-modified glasses of Hanifi *et al.*<sup>34</sup> strongly suggests that for glasses of cation composition (in eq.%), 20Ca:50Si:30Al, 10Ca:10Y:50Si:30Al, and 28Ca:57Si:15Al, the effects of nitrogen content and fluorine content on property values are the same, thus indicating that the roles played by these anions are the same for the range of compositions investigated.

#### V. Conclusions

Observation and analysis of the effects of various physical, thermal, and mechanical properties of oxygen substitution by nitrogen and fluorine in calcium and calcium yttrium aluminum silicate glasses leads to the following conclusions:

1. Substituting oxygen by fluorine has virtually no effect on glass molar volume, compactness, Young's modulus, or microhardness and these effects are independent of nitrogen content.
2. Substituting nitrogen for oxygen decreases molar volume and increases glass compactness, Young's modulus, and microhardness by increments, which are independent of fluorine content.
3. The effects of N and F substitution on Young's modulus and microhardness can be explained in terms of relevant glass compactness values.
4. Fluorine substitution for oxygen decreases glass-transition and dilatometric-softening temperatures by 22.9°C (eq.% F)<sup>-1</sup> and 21.8°C (eq.% F)<sup>-1</sup>, respectively, and there is good agreement with these slopes for each nitrogen content.
5. Nitrogen substitution for oxygen increases glass-transition and dilatometric-softening temperatures by 2.4°C (eq.% N)<sup>-1</sup> and 2.8°C (eq.% N)<sup>-1</sup>, respectively. Again there is reasonable agreement with these slopes for each fluorine content.
6. Fluorine causes significant network disruption by the introduction of Al–F terminations and additional NBOs whereas nitrogen substitution for oxygen causes increased network connectivity. These structural effects cause the changes in glass-transition and dilatometric-softening temperatures and to some extent explain the differences in magnitude of the slopes.
7. The data presented show that the effects of oxygen replacement by fluorine (for fixed nitrogen content) and oxygen replacement by nitrogen (for fixed fluorine content) on physical, thermal, and mechanical properties are independent and additive, rather than synergistic.
8. The independent and additive effects of fluorine and nitrogen content on property values are very similar for the two different modifier compositions investigated and thus roles played by these anions in changing glass structure and property values are unaffected by these modifier differences.

## Acknowledgments

The authors wish to acknowledge Science Foundation Ireland and Valencia Small and Medium Enterprise Institute for financial support of this research and to thank colleagues in Materials Ireland and the Materials and Surface Science Institute for their help and advice.

## References

- <sup>1</sup>K. T. Stanton and R. G. Hill, "Crystallization in Apatite-Mullite Glass-Ceramics as a Function of Fluorine Content," *J. Non-Cryst. Solids*, **275** [1-2] 2061-8 (2005).
- <sup>2</sup>K. T. Stanton, K. P. O'Flynn, S. Kiernan, J. Meeuge, and R. Hill, "Spherulitic Crystallization of Apatite-Mullite Glass-Ceramics: Mechanisms of Formation and Implications for Fracture Properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **356** [35-36] 1820-13 (2010).
- <sup>3</sup>A. Rafferty, A. Clifford, R. Hill, D. Wood, B. Samaneva, and M. Dimitrova-Liakacs, "Influence of Fluorine Content in Apatite Mullite Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [11] 2833-8 (2000).
- <sup>4</sup>K. Chatzistavrou, O. Tagkou, H. D. Arna, K. M. Paraskevopoulos, V. Selis, and A. R. Boccacini, "Sol-Gel Based Fabrication and Characterization of new Bioactive Glass-Ceramic Composites for Dental Applications," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** [12] 3051-61 (2012).
- <sup>5</sup>R. W. Billington, J. A. Williams, A. Dorban, and G. J. Pearson, "Glass Ionomer Cements: Evidence Pointing to Fluoride Release in the Form of Monofluorophosphate in Addition to Fluoride Ion," *Biomaterials*, **25** [17] 3399-402 (2004).
- <sup>6</sup>H. H. Xu, J. L. Moreira, L. Sun, and J. C. Chow, "Strength and Fluoride Release Characteristics of a Calcium Fluoride Based Dental Nanocomposite," *Biomaterials*, **29** [22] 4261-7 (2008).
- <sup>7</sup>J. Wei, J. Wang, X. Liu, J. Ma, C. Liu, J. Feng, and S. Wei, "Preparation of Fluoride Substituted Apatite Cements as the Building Blocks for Tooth Enamel Restoration," *Appl. Surf. Sci.*, **257** [17] 7887-92 (2011).
- <sup>8</sup>E. de Barra and R. G. Hill, "Influence of Glass Composition on the Properties of Glass Polysilicate Cements. Part III. Influence of Fluorine Content," *Biomaterials*, **21** [6] 563-9 (2000).
- <sup>9</sup>R. G. Hill, D. Wood, and M. Thomas, "Trinuclear Silicate Analysis of the Silicate Structure of Fluoro-Alumino-Silicate Glasses and the Structural Role of Fluorine," *J. Mater. Sci.*, **34** [5] 1767-74 (1999).
- <sup>10</sup>A. Stamboulis, R. V. Law, and R. G. Hill, "Characterization of the Structure of Calcium Alumino-Silicate and Calcium Fluoro-Alumino-Silicate Glasses by Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR)," *J. Non-Cryst. Solids*, **333** [1] 101-7 (2004).
- <sup>11</sup>J. A. Bueno, Y. Messaddeq, F. A. Dias Filho, and S. J. L. Ribeiro, "Study of Fluorine Losses in Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** [52-54] 2894-8 (2005).
- <sup>12</sup>K. Stanton and R. Hill, "The Role of Fluorine in the Devitrification of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$  Glasses," *J. Mater. Sci.*, **35** [8] 1911-6 (2000).
- <sup>13</sup>J. E. Shelby and C. E. Lord, "Formation and Properties of Calcium-Fluoride-Alumina Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [3] 750-2 (1990).
- <sup>14</sup>E. M. Rabinovich, "On the Structural Role of Fluorine in Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **24** [2] 56-61 (1983).
- <sup>15</sup>J. F. Stebbins and Q. Zeng, "Cation Ordering at Fluoride Sites in Silicate Glasses: A High Resolution  $^{19}\text{F}$  NMR Study," *J. Non-Cryst. Solids*, **262** [1-3] 1-5 (2000).
- <sup>16</sup>K. Shinozaki, T. Honma, K. Ohnishi, and Y. Komatsu, "Morphology of  $\text{CaF}_2$  Nanocrystals and Elastic Properties in Transparent Oxynitride Crystallized Glasses," *Opt. Mater.*, **33** [6] 1350-6 (2011).
- <sup>17</sup>A. Stamboulis, R. V. Law, and R. G. Hill, "Structural Characterisation of Fluorine Containing Glasses by  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** [40-42] 3289-95 (2005).
- <sup>18</sup>P. Becher, S. Hampshire, M. J. Pomeroy, M. Hoffmann, M. Lance, and R. Sater, "An Overview of the Structure and Properties of Silicon-Based Oxynitride Glasses," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2** [1] 62-85 (2011).
- <sup>19</sup>K. R. Shultz, R. R. Wills, and R. B. Bonsett, "Silicon Metal Oxynitride Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [11-12] 337 (1978).
- <sup>20</sup>R. E. Loebman, "Preparation and Properties of Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **56** [1-3] 123-34 (1983).
- <sup>21</sup>R. E. Loebman, "Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **42** [1-3] 433-45 (1980).
- <sup>22</sup>R. E. Loebman, "Oxynitride Glasses," *J. Mater. Sci. Technol.*, **26** 119-69 (1987).
- <sup>23</sup>R. A. L. Drew, S. Hampshire, and K. H. Jack, "Nitrogen Glasses," pp. 119-32 in *Special Ceramics 7*, Vol. 31, Edited by P. Popper, Brit. Ceram. Proc. Stoke-on-Trent, UK, 1981.
- <sup>24</sup>R. A. L. Drew, S. Hampshire, and K. H. Jack, "The Preparation and Properties of Oxynitride Glasses," pp. 323-30 in *Progress in Nitrogen Ceramics*, Edited by F. L. Riley, Marrius Nijhoff Publishers, Leeds, 1983.
- <sup>25</sup>S. Hampshire, R. A. L. Drew, and K. H. Jack, "Viscosities, Glass Transition Temperatures and Microhardness of Y-Si-Al-O-N Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [5] 246-7 (1984).
- <sup>26</sup>S. Hampshire, R. A. L. Drew, and K. H. Jack, "Oxynitride Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **26** [5] 182-6 (1985).
- <sup>27</sup>S. Hampshire, E. Nestor, R. Flynn, J.-L. Besson, T. Rouxel, H. Letzerier, P. Goursat, M. Sebel, D. P. Thompson, and K. Iddidi, "Yttrium Oxynitride Glasses: Properties and Potential for Crystallisation to Glass Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14** [5] 361-73 (1994).
- <sup>28</sup>M. J. Pomeroy, C. Mulesky, and S. Hampshire, "Independent Effects of Nitrogen Substitution for Oxygen and Magnesium Substitution for Yttrium on the Properties of Mg-Y-Si-Al-O-N Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [3] 458-64 (2003).
- <sup>29</sup>M. J. Pomeroy, E. Nestor, R. Ramesh, and S. Hampshire, "Properties and Crystallization of Rare-Earth Si-Al-O-N Glasses Containing Mixed Trivalent Modifiers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [4] 875-81 (2005).
- <sup>30</sup>S. Hampshire, "Oxynitride Glasses," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** [7] 1475-83 (2004).
- <sup>31</sup>S. Hampshire and M. J. Pomeroy, "Oxynitride Glasses," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **5** [2] 155-63 (2008).
- <sup>32</sup>A. R. Hamil, A. Genson, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Oxyfluoroborate Glasses With High Elastic Modulus and Low Glass Transition Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [3] 1141-4 (2009).
- <sup>33</sup>A. R. Hamil, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Novel Glass Formation in the Ca-Si-Al-O-N-F System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [2] 455-61 (2011).
- <sup>34</sup>A. R. Hamil, A. Genson, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Independent but Additive Effects of Fluorine and Nitrogen Substitution on Properties of a Calcium Aluminosilicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** [2] 600-6 (2012).
- <sup>35</sup>R. G. Hill, C. Geat, and D. Wood, "Thermal Analysis of a  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2$  Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [5] 778-85 (1992).
- <sup>36</sup>R. D. Shannon, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Crystallogr. B*, **25** [5] 751-6 (1969).
- <sup>37</sup>P. Kozgu and D. P. Thompson, "The Transparency of Oxynitride Glasses," *J. Mater. Sci.*, **28** [7] 306-17 (1993).
- <sup>38</sup>E. Doitchevic, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Structural Characterisation of Bi-Si-Al-O-N Glasses by Raman Spectroscopy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [2-3] 893-8 (2007).
- <sup>39</sup>S. Sakka, "Structure, Properties and Application of Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **181** [2] 215-24 (1995).
- <sup>40</sup>Q. Zeng and J. F. Stebbins, "Fluorine Sites in Alumino-Silicate Glasses: High-Resolution  $^{19}\text{F}$  NMR Results," *Am. Mineral.*, **85** [5-6] 865-7 (2000). □





## Factors Controlling Properties of Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd, or Ca-Y-Modified Aluminosilicate Glasses Containing Nitrogen and Fluorine

Ángel R. García-Bellés,<sup>‡</sup> María Monzó,<sup>‡</sup> Antonio Barba,<sup>‡</sup> Carolina Clausell,<sup>‡,†</sup> Michael J. Pomeroy,<sup>§</sup> Amir R. Hanifi,<sup>§</sup> and Stuart Hampshire<sup>§</sup>

<sup>‡</sup>Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I, Castellón 12071, Spain

<sup>§</sup>Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland

Glasses with composition (in eq.%)  $(30 - x)\text{Ca}:x\text{M}:55\text{Si}:15\text{Al}:80\text{O}:15\text{N}:5\text{F}$  have been prepared with different levels of substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  cations by  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , or  $\text{Nd}^{3+}$ . The properties of these glasses are examined in detail and changes observed in molar volume (MV), free volume, fractional glass compactness, Young's modulus, microhardness, glass transition temperature, and thermal expansion as a function of M content are presented. Using linear regression analysis, evidence is presented which clearly shows that these glass properties are either solely dependent on the effective cation field strength, if modifier cation valency is the same (e.g., Mg substitution for Ca), or dependent on the effective cation field strength and the number of (Si, Al) (O, N, F) tetrahedra associated with each modifier when Ca is replaced by the trivalent modifiers. Combining these correlations with those observed previously relating glass properties to N and F substitution for O, it becomes apparent that glass properties for Ca-M-Si-Al-O-N-F glasses can be described by correlations which involve independent, but additive contributions by N and F substitution levels, effective cation field strength, and the number of tetrahedra associated with each modifier ion.

### 1. Introduction

OXYNITRIDE glasses are special types of silicate or aluminosilicate glasses in which oxygen atoms in the glass network are partially replaced by nitrogen atoms. They arise as intergranular phases in silicon nitride based ceramics where their composition and volume fraction determine the properties of the material.<sup>1</sup> Numerous studies have focused on formation and properties of oxynitride glasses in different systems<sup>2–11</sup> showing that increases in glass transition temperature, hardness, elastic modulus, or viscosity with regard to the corresponding oxide glasses are due to a higher cross-link density provided by nitrogen within the glass network. These changes in properties are explained by the theory of Mulfinger<sup>12</sup> in which oxygen atoms in the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra within the silicate network are partially replaced by nitrogen atoms. This leads to a higher than average coordination of nonmetal atoms as nitrogen is tricoordinated compared with oxygen which is bicoordinated, leading to a more rigid glass network as a result of increased cross-linking. The increase in the properties of glasses with increasing nitrogen content reflects an increased compactness of the glass structure as nitrogen, capable of bridging three tetrahedral groups, replaces oxygen, capable of bridging only two of them.

Other reports have presented effects of modifier cations on glass properties for fixed nitrogen content. Rouxel *et al.*<sup>13</sup> confirmed for oxynitride glasses the mixed cation effect between calcium and magnesium, previously found in alkali silicate and aluminosilicate glasses and referred to as the mixed alkali effect.<sup>14</sup> This effect appears as a nonmonotonic trend in glass transition temperature as magnesium replaces calcium. Rouxel *et al.*<sup>13</sup> also reported an increase in Young's modulus and microhardness when calcium is substituted by magnesium. NMR experiments carried out in this study<sup>13</sup> revealed that magnesium behaves as an intermediate ion, which means that it can act either as a network modifier or a network former, depending on the overall glass composition. It was also found that nitrogen can enhance the effect of magnesium in tetrahedral sites, concluding that the environment of the cation determines its effects on the glass properties. In another study, Pomeroy *et al.*<sup>15</sup> showed that for glasses containing mixed rare-earth trivalent modifiers (such as La Y, La Er, and Nd Y), properties such as compactness, Young's modulus, microhardness, glass transition temperature, and softening point, all increased linearly with increasing effective cationic field strength (ECFS) of the modifiers, whereas the MV and the thermal expansion coefficient decreased. This was consistent with previous findings<sup>16–18</sup> in glasses with constant cation ratio and fixed nitrogen contents, where the modifiers were singular rather than mixed. Because of the linearity of trends observed, it was suggested that all the glasses are comprised of the same Si Al O N tetrahedral network and the only difference, as the modifier substitutions are made, is the attractive forces exerted on nonbridging oxygens and nitrogens linked to the modifier cations. The extent of attractive forces should increase as the average cation field strength increases. Increased attractive forces should be expected to lead to observations of decreased MV and increased glass compactness and Young's modulus values. As the attractive forces on the nonbridging anions increase, resistance to segmental motion would be expected as would resistance to relative motion between glass structural units. These two effects would be expected to increase glass transition temperature ( $T_g$ ) and dilatometric softening temperature ( $T_{DS}$ ), respectively. As a conclusion it was suggested that, all other factors being equal, the ECFS controls the glass properties in rare-earth Si Al O N glasses containing mixed modifier cations.

However, in other studies<sup>19,20</sup> it was shown that this conclusion was only valid with mixed modifier cations with the same valency. In fact, in mixed modifier systems in which cation valencies are not equal, such as Mg Y Si Al O N glasses, other correlations rather than ECFS were required to explain property variations with substitutions of a divalent by a trivalent cation. Thus, only linear correlations were obtained when changes in glass transition temperature or dilatometric softening temperature were plotted against the number of tetrahedra per effective modifier cation.

H.-J. Kleebe—contributing editor

Manuscript No. 32857. Received March 8, 2013; approved July 8, 2013.  
<sup>†</sup>Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: carola.clausell@uji.es

Linear increases in  $T_g$  and  $T_{DS}$  with increasing levels of coordination of (Si, Al)(O, N)<sub>4</sub> tetrahedra around effective modifier cations reflect a higher level of cross-linking between the structural units of the Si Al O N glass network.<sup>19</sup>

Fluorine-containing glasses are used for a wide variety of purposes, among them bioglasses and bioglass-ceramics, where fluoride release stimulates hydroxyapatite formation<sup>21</sup> and prevents secondary caries when used in glass-ionomer cements.<sup>22</sup> Monovalent fluorine acts as a network terminator, thus reducing the connectivity of the glass network and causing a marked reduction in  $T_g$  and viscosity as the fluorine content of the glasses is increased.<sup>23,24</sup> The preparation of oxyfluoride silicate glasses results mainly in the formation of Si F bonds as well as fluorite (CaF<sub>2</sub>) clusters,<sup>25</sup> whilst in aluminosilicate glasses fluorine is preferentially bonded to aluminum.<sup>24,25</sup> Structural studies of fluorine-containing aluminosilicate glasses have shown the presence of F Ca(n) and Al F Ca(n) species in aluminosilicate glasses.<sup>26–28</sup> Addition of fluorine to oxynitride glasses has been reported recently<sup>29–31</sup> and this shows that the incorporation of fluorine (1) increases nitrogen solubility and extends the range of glass-forming compositions, (2) decreases glass-melting temperatures, (3) markedly reduces glass transition and dilatometric softening temperatures thus reducing glassworking temperatures, and (4) has no effect on the significant increases in elastic modulus or microhardness induced by nitrogen substitution. In another study,<sup>32</sup> the effects of replacing fluorine for oxygen systematically in oxynitride glasses containing mixed modifiers have been investigated and this shows the important effect of fluorine on thermal properties, decreasing dramatically the values of  $T_g$  or  $T_{DS}$  with relatively low levels of substitution. However, the effect of F on mechanical and physical properties of these glasses is found to be virtually negligible. Effects of fluorine and nitrogen on properties are independent and additive rather than synergistic.

With this background, the work reported here was designed to study systematically the effects of calcium replacement by divalent Mg or trivalent cations (Y, Er, Nd) on the properties of oxynitride glasses containing fluorine with fixed nitrogen and fluorine contents, which has not been reported previously.

## II. Experimental Procedure

The generic composition, in equivalent percent, of the 17 glasses was (30-x)Ca:xM:55Si:15Al:30O:15N:5F, where M is Mg, Er, Nd, or Y and values for x and the corresponding Ca contents are given in Table I. Table I also gives the nominal glass compositions in atomic percentages. The (Ca:M):Al and Si:Al ratios chosen were expected to maintain Al in four-fold coordination, so that Al atoms all enter the glass network as [AlO<sub>4</sub>] tetrahedra. Therefore, formation of volatile SiF<sub>4</sub> with any subsequent fluorine loss is minimized in the experimental design. Ca Mg glasses were fabricated using MgF<sub>2</sub> as fluorine source so that complete replacement of calcium by magnesium could be achieved. However, for Ca Er, Ca Nd, and Ca Y glasses, use of ErF<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, or YF<sub>3</sub> was not feasible. These glasses were prepared using CaF<sub>2</sub> as the fluorine source and, as a consequence, only partial replacement of calcium by these trivalent cations was possible up to a maximum of 20 eq.%.

The glass samples were fabricated by wet ball-milling the requisite amounts of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE Industries, Yamaguchi, Japan) and CaF<sub>2</sub> (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) or MgF<sub>2</sub> (Fluka Chemical Corp., Ronkonkoma, NY) together with high purity (99.9%) oxides: CaO (Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA), MgO and SiO<sub>2</sub> (Fluka Chemical Corp., Ronkonkoma, NY), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Germany), and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sumitomo Chemical Co. Ltd, Tokyo, Japan), for 24 h, using

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> milling media, a polyethylene container, and isopropanol as the fluid. The mixtures were dried by evaporation in a rotovap. The dried powders were pressed into compacts by cold isostatic pressing at 150 MPa. These were then placed in a boron-nitride-lined graphite crucible and melted at 1650°C in a vertical tube furnace under 0.1 MPa flowing nitrogen for 1 h. The melt was then quickly withdrawn and poured into a preheated graphite mold to form large bars followed by annealing at the respective glass transition temperature ( $T_g$ ) for 1 h, to relieve cooling stresses, and then furnace-cooled to ambient temperature.  $T_g$  values were previously determined by differential thermal analysis of smaller samples using a Stanton-Redcroft STA 1640 (Stanton Redcroft Inc., Rheometric Scientific, Epsom, UK) instrument. A heating rate of 10°C/min was used.

Effective cationic field strengths of the compositions (see Table I) were calculated using the expression:

$$ECFS = CFS_{M_1} \cdot \frac{C_{M_1}}{C_{M_1} + C_{M_2}} + CFS_{M_2} \cdot \frac{C_{M_2}}{C_{M_1} + C_{M_2}} \quad (1)$$

where  $CFS_{M_1}$  and  $CFS_{M_2}$  are the cationic field strengths of the  $M_1$  and  $M_2$  cations (calculated as valency/ionic radii<sup>33</sup>), and  $C_{M_1}$  and  $C_{M_2}$  are their respective concentrations in atomic percent. The numbers of tetrahedra per modifier cation (TpM) were calculated from the following equation:

$$TpM = \frac{[Si] + [Al]}{[Ca] + [M]} \quad (2)$$

where [X] indicates the atom fraction of ion X in the glass formula.

Specimens of each glass were cleaned and dried and weighed dry and immersed in water to enable glass-density determination ( $\rho$ ) by the Archimedes principle. The MV of each of the glasses was calculated according to the expression:

$$MV = \frac{\sum_i x_i m_i}{\rho} \quad (3)$$

where  $x_i$  is the fraction of ionic species "i",  $v_i$  the volume of ionic species,  $m_i$  the ionic mass of the species, and  $\rho$  the glass density. Glass compactness (C) was calculated according to the expression:

$$C = \frac{\sum_i x_i v_i N}{\sum_i x_i m_i} \cdot \rho \quad (4)$$

where  $N$  is Avogadro's number.

The value of  $v_i$  was calculated using the ionic radii ( $r_i$ ) given by Shannon<sup>33</sup> and the expression:

$$v_i = \frac{4}{3} \pi \cdot r_i^3 \quad (5)$$

Specimens of each glass, 10 mm × 3 mm × 3 mm in size, were cut from the large bars and placed in a dilatometer Netzsch DIL 402-C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, Germany). The specimens were then heated under flowing nitrogen, at a rate of 5°C/min, to above the dilatometric softening point. Thermal expansion coefficients over the temperature range 300°C–600°C were calculated, using the following equation:

**Table I.** Modifier Contents in Equivalent Percent, Glass Compositions in ATOMIC Percent, Effective Cation Field Strengths, Tetrahedra Per Modifier, Colour and Density Data for Ca:M- SIAIONF Glasses (where M = Mg or Er or Nd or Y).

Modifier contents				Composition (at.%)								ECFS ( $\text{\AA}^{-2}$ )	TpM	Colour	Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )
Ca (eq.%)	M (eq.%)	Ca (at.%)	M (at.%)	Si (at.%)	Al (at.%)	O (at.%)	N (at.%)	F (at.%)							
<b>Mg</b>															
30	0	17.9	0.0	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	2	1.25	Black-blue	2.9			
25	5	14.9	3.0	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	2.31	1.25	Black-blue	2.9			
20	10	11.9	6.0	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	2.62	1.25	Black	2.89			
15	15	9.0	9.0	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	2.93	1.25	Black	2.88			
10	20	6.0	11.9	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	3.24	1.25	Black	2.88			
5	25	3.0	14.9	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	3.55	1.25	Black	2.86			
0	30	0.0	17.9	16.4	6.0	47.8	6.0	6.0	3.86	1.25	Black	2.84			
<b>Er</b>															
29	1	17.3	0.4	16.5	6.0	47.9	6.0	6.0	2.04	1.26	Black	2.93			
27	3	16.2	1.2	16.5	6.0	48.0	6.0	6.0	2.13	1.29	Dark red	3.06			
25	5	15.1	2.0	16.6	6.0	48.2	6.0	6.0	2.22	1.32	Pink	3.2			
20	10	12.2	4.1	16.8	6.1	48.7	6.1	6.1	2.47	1.41	Pink	3.55			
15	15	9.2	6.2	16.9	6.2	49.2	6.2	6.2	2.75	1.5	Claret	3.93			
10	20	6.2	8.3	17.1	6.2	49.7	6.2	6.2	3.07	1.61	Claret	4.33			
<b>Nd</b>															
25	5	15.1	2.0	16.6	6.0	48.2	6.0	6.0	2.13	1.32	Grey-blue	3.13			
20	10	12.2	4.1	16.8	6.1	48.7	6.1	6.1	2.28	1.41	Dark blue	3.38			
15	15	9.2	6.2	16.9	6.2	49.2	6.2	6.2	2.44	1.5	Dark blue	3.67			
10	20	6.2	8.3	17.1	6.2	49.7	6.2	6.2	2.63	1.61	Dark blue	3.95			
<b>Y</b>															
20	10	12.2	4.1	16.8	6.1	48.7	6.1	6.1	2.43	1.41	Black	3.1			
10	20	6.2	8.3	17.1	6.2	49.7	6.2	6.2	2.97	1.61	Black	3.4			

$$\text{CTE} = \frac{\Delta l/l_0}{\Delta T} \quad (6)$$

where  $l_0$  is the original length at 300°C,  $\Delta l$  the change in length between 300°C and 600°C, and  $\Delta T$  is the temperature change (i.e., 300°C). Dilatometry curves for each glass were examined to ensure that there was no decrease in the  $\Delta l/l_0$ -temperature slope before the rapid increase in gradient above the inflection point of the expansion curve. Any such decrease in slope would have reflected incomplete glass annealing and, consequently, any glass showing such behavior was reannealed at  $T_g$  for an additional hour.

Specimens of the glasses were mounted in a cold setting epoxy resin, polished to a 1  $\mu\text{m}$  finish, and subjected to microhardness testing, using a Leco microhardness tester (Leco Corporation, St. Joseph, Michigan), and with a Vickers indenter with a 500 g load for 10 s ( $\mu\text{Hv}$ ). Young's modulus was measured using an ultrasonic pulse-echo-overlap technique<sup>34</sup> in which the velocities of shear waves ( $V_s$ ) and compressional waves ( $V_c$ ) were measured. Four experiments were conducted for each glass. The Young's modulus ( $E$ ) was calculated from the following equation ( $\rho$  is the glass density):

$$E = \frac{\rho \cdot V_c^2}{3 \cdot V_s^2 - 4 \cdot V_c^2} \quad (7)$$

### III. Results

Table I gives the effective cation field strengths, tetrahedra per modifier, color, and density data for each of the Ca M SIAIONF glasses. XRD analyses of each of the as-melted glasses confirmed their amorphous nature. Various bulk colors were observed ranging from black (for Ca Mg and Ca Y glasses) through pink/claret (for Ca Er glasses) to dark blue (for Ca Nd glasses). 3 mm slices of the glasses were typically transparent. As shown in Table I, only slight decreases in

density ( $\rho$ ) occur as calcium is replaced by the lighter element, magnesium, whereas, as expected, density increases arise as calcium is replaced by the heavier elements, yttrium, erbium, or neodymium. It must be kept in mind, though, that the substitutions investigated are not solely due to the replacement of one cation by a lighter or heavier cation, but are also associated with volume changes within the glass structure, expressed as MV and fractional glass compactness ( $C$ ), values of which are given in Table II along with mechanical and thermal properties for the glasses. As calcium is replaced by any of the other cations, the MV of the glass decreases whilst glass compactness increases. This is consistent with the fact that the ion volumes decrease as  $\text{Ca}^{2+}$  is replaced by the other cations due to their smaller individual ion volumes. The increases in compactness must arise from stronger bonding effects related to the substituting modifier cation.

In common with compactness, both Young's modulus ( $E$ ) and microhardness ( $\mu\text{Hv}$ ) increase when Ca is replaced by any of the other cations. Thus, when Mg substitutes for Ca,  $E$  increases from 96 GPa for the glass with only Ca as modifier to 121 GPa for the glass with only Mg as modifier (30 eq.% Mg). For the trivalent cation substitutions,  $E$  increases from 96 GPa to ~117 GPa for glasses with 20 eq.% Er or Y substitution. Smaller increases from 96 to 110 GPa were observed with 20 eq.% Nd substitution. Substitution effects for microhardness show similar trends with total substitution of Ca by Mg giving a 25% increase in value. Y and Er substitution of 20 eq.% Ca also yielded a 25% increase in microhardness value, whereas substitution of 20 eq.% Ca by Nd gave rise to only a 17% increase in microhardness. Coefficient of thermal expansion (CTE) values decrease with the introduction of any of the modifiers considered in this study from  $10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  for the glass with only Ca as modifier to  $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  for the glass with only Mg as modifier, a 26% decrease. A similar level of decrease in expansion value was observed for the glass containing 20 eq.% Nd. For the 20 eq.% Y and Er substitution levels, the thermal expansion coefficients decreased by 31%–32%.

Figure 1 shows that the effect of progressive replacement of Ca by Mg on  $T_g$  is nonmonotonic. This effect, previously reported for oxytinide glasses, is well-known in alkali silicate

Table II. Property Values for the Various Ca–M–Si–Al–O–N–F Glasses

	MV (cm <sup>3</sup> /mol)	FV (cm <sup>3</sup> /mol)	C	E (GPa)	μHv (GPa)	T <sub>g, DTA</sub> (°C)	CTE (10 <sup>-6</sup> /°K)
Mg (eq%)							
0	7.94	3.73	0.5295	96	6.29	722	10.4
5	7.77	3.62	0.5345	101	6.59	710	9.3
10	7.64	3.53	0.5379	106	6.92	707	9.0
15	7.50	3.44	0.5414	111	7.18	711	8.7
20	7.34	3.32	0.5470	115	7.40	713	8.8
25	7.22	3.26	0.5491	117	7.62	716	7.9
30	7.11	3.19	0.5513	121	7.86	739	7.7
Er (eq%)							
1	8.02	3.81	0.5242	97	6.48	725	9.7
3	7.99	3.78	0.5262	99	6.60	720	9.5
5	7.94	3.73	0.5295	101	6.76	738	9.3
10	7.84	3.64	0.5362	106	7.11	762	8.2
15	7.71	3.51	0.5451	112	7.37	792	7.8
20	7.59	3.38	0.5543	118	7.84	810	7.2
Nd (eq%)							
5	7.97	3.75	0.5293	100	6.54	726	9.6
10	7.96	3.73	0.5317	102	6.72	738	8.7
15	7.87	3.63	0.5392	106	7.15	761	8.2
20	7.83	3.57	0.5440	110	7.35	776	7.9
Y (eq%)							
10	7.95	3.74	0.5293	104	6.93	746	8.4
20	7.75	3.54	0.5438	117	7.79	784	7.1
Error value	±0.01	±0.01	±0.0005	±2	±0.2	±5	±0.2

MV, molar volume; FV, free volume; C, fractional glass compactness; E, Young's modulus; μHv, microhardness; T<sub>g, DTA</sub>, glass transition temperature; CTE, coefficient of thermal expansion.

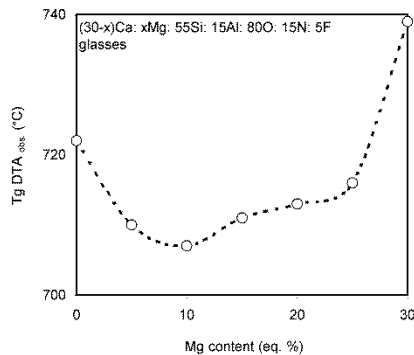


Fig. 1. Effect of magnesium substitution level on glass transition temperature of Ca–Mg–Si–Al–O–N–F glasses.

glasses and reveals a mixed cation effect between Ca and Mg. In previous work on mixed Ca–Mg oxynitride glasses by Rouxel *et al.*,<sup>13</sup> the minimum in T<sub>g</sub> was situated at the ratio Ca:Mg = 1, whereas in this study, the minimum in T<sub>g</sub> occurs at ~10 eq.% Mg, that is, at a substitution level of 1 in 3 Ca atoms. Substitution of Ca by a trivalent cation results in a substantial increase in T<sub>g</sub> from 722°C for the glass containing only Ca to 810°C for the glass with 20 eq.% Er, 776°C for the glass with 20 eq.% Nd, and 784°C for the glass with 20 eq.% Y.

In summary, increases in fractional glass compactness, Young's modulus, and microhardness occur when Ca is substituted by Mg, Er, Nd, or Y. These substitutions also cause decreases in MV and CTE. Glass transition temperatures of the glasses typically increase except for substitution of Ca by Mg when a mixed alkaline-earth effect is observed.

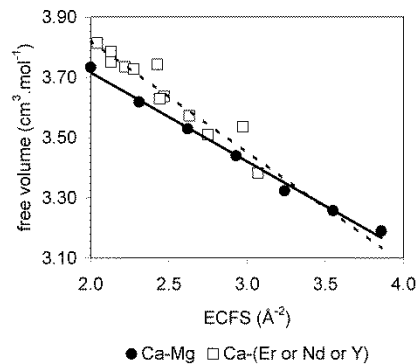


Fig. 2. Effect of effective cation field strength on free volume of Ca–Mg- and Ca–M(III)-modified glasses [M(III) = Er, Nd, Y].

#### IV. Discussion

If it is assumed that the overall glass network structure, comprising cross-linked (Si, Al)(O, N, F)<sub>4</sub> tetrahedra, must be the same for each composition as the numbers of these ions does not change, then the structural factors controlling glass properties must solely relate to the attractive force with which the modifier cations associate with these tetrahedra. With respect to the substitution of Ca by Mg then the number of modifier ions is the same and thus the only change occurring in the factors controlling bonding would be effective cation field strength. If this bonding characteristic induced stronger association of tetrahedra, then the glass contractions observed (decreasing MVs with increasing ECFS) might be expected. However, MV comprises ion volume and free volume and, accordingly, if the free volume



September 2013

Modified Aluminosilicate Glasses

2843

decreases with increasing ECFS, then this could be taken as clear evidence that this is due to greater association of the network tetrahedra by the modifying cations.

Figure 2 shows the effect of ECFS on free volume for the glasses where Ca is fully substituted by Mg. Regression analysis shows that the correlation coefficient is 0.9933 and, therefore, it can be concluded that ECFS does indeed control free volume, which is a measure of the increased association of the glass network by cations with higher charge density. Regression analysis for the effects of ECFS on  $C$ ,  $E$ , and  $\mu H_v$  also indicate strong linear correlation (see Table III). Such linear correlations are in total agreement with the work of previous studies<sup>15-18,20</sup> using substitutions of modifier ions of similar valency. These studies endorse the fact that, as ECFS increases, network tetrahedra are more strongly associated with attendant property improvement.

The quality of fit between ECFS and properties, particularly free volume, as Ca is replaced by Mg is clearly indicative of ECFS being the factor controlling the structure of the Ca-Mg-modified glasses. This is in contrast to the conclusions of Rouxel *et al.*,<sup>13</sup> who indicated that, for Ca-Mg-modified SiAlO(N) glasses, the substitution of Ca by Mg was associated with a change from a modifier role (Ca) to a former role (Mg) due to a more favorable cation: anion radius ratio. As shown in Fig. 3, for the Ca-Mg-modified glasses investigated in this work, average cation/anion radius ratios are in the range 0.739 for the glass modified by Ca alone to 0.532 for the glass modified by Mg alone. Based on crystal chemistry, all Ca-Mg-modified glasses should have the modifier in sixfold coordination. Due to the fact that Table III shows that excellent linearity of property-effective cation field strength correlations exists for the Ca-Mg-modified glasses, it can be concluded that there is little change in the coordination state of the modifier cation, although radial distribution function data similar to that obtained by Rouxel *et al.*<sup>13</sup> would endorse the conclusion made here.

Table III. Linear Regression Analysis Data for Effect of ECFS on Various Properties for Ca-Mg-Modified Glasses

	Intercept	Slope	Standard error	$R^2$
MV ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	8.81	-0.45	0.018	0.997
FV ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	4.31	-0.30	0.018	0.993
$C$	0.5066	0.0119	0.0011	0.985
$E$ (GPa)	70.67	13.22	1.04	0.989
$\mu H_v$ (GPa)	4.67	0.84	0.05	0.994
CTE ( $\text{K}^{-1}$ )	$1.26 \times 10^{-5}$	$-1.28 \times 10^{-6}$	$3.08 \times 10^{-7}$	0.903

Table IV. Linear Regression Analysis Data for Effect of ECFS on Various Properties for Ca-M-Modified Glasses ( $M = \text{Mg}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{or Y}$ )

	Intercept	Slope for ECFS	Slope for TpM	Standard error	$R^2$
MV ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	8.32	-0.50	0.53	0.046	0.9737
FV ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	4.38	-0.35	0.08	0.047	0.9439
$C$	0.4701	0.0153	0.0203	0.0031	0.8913
$E$ (GPa)	47.03	13.82	17.42	0.898	0.9879
$\mu H_v$ (GPa)	2.78	0.82	1.55	0.068	0.9827
$T_g$ DTA <sup>†</sup> ( $^{\circ}\text{C}$ )	542.46	76.11	18.71	8.0	0.9395
CTE ( $\text{K}^{-1}$ )	$1.77 \times 10^{-5}$	$-1.19 \times 10^{-6}$	$-4.35 \times 10^{-6}$	$2.46 \times 10^{-7}$	0.9337

<sup>†</sup> Analysis for  $T_g$  DTA does not include Ca-Mg-modified glasses.

In addition to showing the trend in free volume with ECFS for the Ca-Mg-modified glasses, Fig. 2 also compares the effect of ECFS on free volume for the Ca-M(III)-modified glasses, where  $M(\text{III}) = \text{Er}, \text{Nd}$  or  $\text{Y}$ . While showing a similar negative linear trend, it is clear that the slope for the Ca-M(III)-modified glasses is greater than for the Ca-Mg-modified glass data points. As indicated in the introduction, for aliovalent modifier ion substitutions it is necessary to invoke a parameter taking into account the proportion of modifying cations in the system<sup>19</sup> in terms of the number of effective modifier atoms per network tetrahedron. In contrast to the method of calculation used in the previous study,<sup>19</sup> this parameter might be better simplified to the number of tetrahedra per modifier (TpM) for the Ca-M-Si-Al-O-N-F glasses discussed here, due to the wide variation in modifier ion electronegativity and the presence of fluorine in the glass. Thus, the number of tetrahedra per modifier (TpM), defined simply in Eq. (2), would be expected to control how properties vary with cation composition as well as with ECFS.

The only way in which the combined "linear" effects of ECFS and TpM can be assessed for the Ca-Mg, Ca-Er, Ca-Nd, and Ca-Y glasses is by using multivariate linear regression analysis using the LINESST function in Microsoft Excel<sup>®</sup>. If the property data for all 17 glasses is analyzed using LINESST, then the effects of ECFS and TpM can be analyzed. The results of the analysis are given in Table IV. It is seen that all properties analyzed can be linearly related to ECFS and TpM with an average for coefficients of determination of 0.95 and standard error values which are low with respect to the measurement error values given in Table II. Figures 4 and 5 show the goodness of fit between observed values for Young's modulus and glass transition temperature

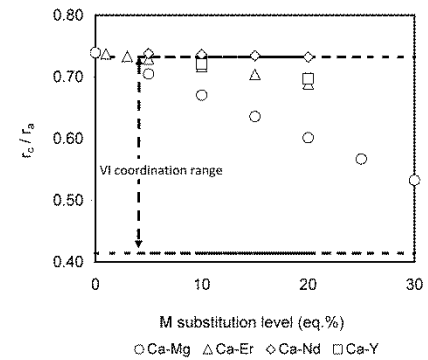


Fig. 3. Radius ratio values for average anion and cation radii indicating that values lie in or close to VI coordination values.

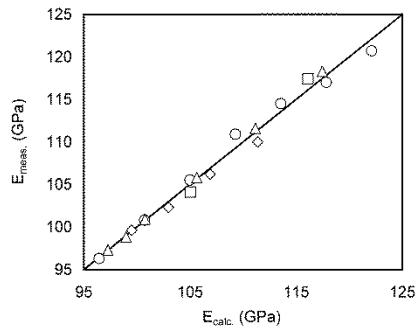


Fig. 4. Comparison of measured values for Young's modulus and those calculated using linear regression data in Table IV.

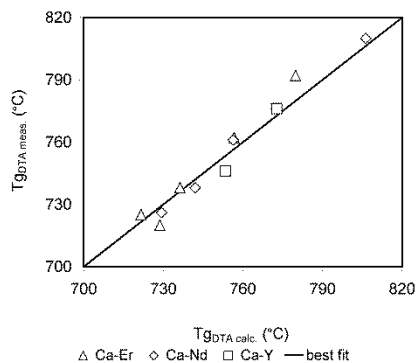


Fig. 5. Comparison of measured values for glass transition temperature and  $T_g$  values calculated using linear regression data in Table IV (Ca-(Er, Nd, Y) glasses only).

for Ca-M(III) glasses only (where M(III) = Er, Nd or Y) and values calculated using the correlations. The standard error and  $R^2$  data given in Table IV clearly indicate that simple linear relationships exist between glass properties, ECFS, and the number of tetrahedra per modifier cation (TpM). This fact endorses the findings referred to in the introduction, based on Refs. [15–20] relating to the fact that ECFS and TpM both act to associate structural units in the glass more strongly. Such effects decrease free volume and thus increase glass compactness, modulus and microhardness. The increased strength with which glass units are associated with increasing ECFS and TpM also gives rise to increases in  $T_g$ . In addition, it would be expected that ECFS and TpM would act independently of each other as ECFS reflects the strength of bonding between structural glass units, whereas TpM reflects the average number of tetrahedra associated by each modifier, the higher the number the greater the association.

Following from the analysis above, an additive equation can be written for the various properties (e.g., MV) in terms of ECFS and TpM as in Eq. (8).

$$MV = C + x_1[ECFS] + x_2[TpM] \quad (8)$$

where  $C$  is the intercept value and  $x_1$  and  $x_2$  are the slopes for ECFS and TpM given in Table IV.

It can be concluded that the effects of effective cation field strength and tetrahedra per modifier have independent and additive effects in terms of glass properties. When this is taken into account along with the clear evidence that nitrogen and fluorine substitution effects on properties are also independent and additive,<sup>31,32</sup> it can be concluded that glass properties can be manipulated by appropriate choice of ECFS, TpM, nitrogen content, and fluorine content with each having an independent, but additive effect on the chosen property.

## V. Conclusions

For the Ca–M–Si–Al–O–N–F glasses studied here with fixed levels of Si, Al, O, N, and F and M = Mg, Er, Nd, and Y, the following conclusions can be drawn:

1. Replacement of calcium by magnesium (M = Mg) causes a nonmonotonic trend in glass transition temperature, due to a mixed alkaline-earth effect.
2. When Ca is substituted by Mg, fractional glass compactness, microhardness, and Young's modulus values increase, whereas MVs and coefficients of thermal expansion values decrease. These increases/decreases are linearly related to the effective cation field strength of the mixed Ca–Mg modifier atoms.
3. When Ca is substituted by higher field strength Mg, the glass free volume decreases linearly with respect to increasing effective cation field strength. This free volume contraction is the result of greater association of network-forming tetrahedra by cations with higher cation field strength.
4. Due to the significant linearity of property–effective cation field strength correlations for the Ca–Mg-modified glasses, it is concluded that there is little change in the coordination state of the modifier cation.
5. When calcium is substituted by erbium, neodymium, or yttrium, fractional glass compactness, microhardness, and Young's modulus values increase, whereas MVs and coefficients of thermal expansion values decrease. These increases/decreases are linearly related to both the effective cation field strength of the mixed Ca–M(III) (M(III) = Er, Nd, Y) modifier ions and the number of tetrahedra associated with each modifier ion.
6. For Ca–M–Si–Al–O–N–F glasses studied here and elsewhere, it is possible to state that effective cation field strength, tetrahedra per modifier, nitrogen substitution level, and fluorine substitution level have independent and additive effects on glass properties.

## References

- <sup>1</sup>S. Hampshire and M. J. Pomeroy, "Grain Boundary Glasses in Silicon Nitride: A Review of Chemistry, Properties and Crystallisation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1925–32 (2012).
- <sup>2</sup>S. Hampshire, "Oxynitride Glasses," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** [7] 1475–83 (2008).
- <sup>3</sup>R. E. Lochman, "Preparation of Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **56** [1–3] 123–34 (1983).
- <sup>4</sup>P. F. Becher, S. B. Waters, C. G. Westmoreland, and L. Riestler, "Influence of Composition on the Properties of Si–RE–Al Oxynitride Glasses: RE = La, Nd, Gd, Y or Lu," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [4] 897–902 (2002).
- <sup>5</sup>P. F. Becher, S. Hampshire, M. J. Pomeroy, M. J. Hoffmann, M. J. Lance, and R. L. Suter, "An Overview of the Structure and Properties of Silicon-Based Oxynitride Glasses," *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2** [1] 63–83 (2011).
- <sup>6</sup>K. R. Shillito, R. R. Wills, and R. B. Bennett, "Silicon Metal Oxynitride Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** [11–12] 537 (1978).
- <sup>7</sup>R. A. L. Drew, S. Hampshire, and K. H. Jack, "Nitrogen Glasses"; pp. 119–32 in *Special Ceramics 7*, Vol. 31, Edited by P. Popper. Brit. Ceram. Proc., Stoke-on-Trent, UK, 1981.
- <sup>8</sup>S. Hampshire, E. Nestor, R. Flynn, J.-L. Besson, T. Rouxel, H. Lemerrier, P. Goursat, M. Sabat, D. P. Thompson, and K. Liddell, "Oxynitride Glasses:

- Properties and Potential for Crystallisation to Glass Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 261-73 (1994).
- <sup>7</sup>Z. H. Lian, S. L. Wang, L. F. Tian, and W. Q. Ge, "Preparation and Properties of Alkaline-Earth Silicon Oxynitride Glasses," *Adv. Mater. Res.*, **287-290**, 819-22 (2011).
- <sup>8</sup>E. Dolickovic, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Structural Characterisation of Er-Si-Al-O-N Glasses by Raman Spectroscopy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [2-3] 893-8 (2007).
- <sup>9</sup>S. Ali and B. Jonsson, "Compositional Effects on the Properties of High Nitrogen Content Alkaline-Earth Silicon Oxynitride Glasses, AE - Mg, Ca, Sr, Ba," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** [4] 611-8 (2011).
- <sup>10</sup>H. O. Mullinger, "Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** [9], 462-7 (1966).
- <sup>11</sup>T. Romel, N. Dely, J. C. Sanghera, S. Dériano, M. LeFloch, B. Benise, and S. Hampshire, "Structure-Property Correlations in Y-Ca-Mg-Si-Oxide Glasses: Physical and Mechanical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [4], 889-96 (2005).
- <sup>12</sup>J. O. Isard, "The Mixed Alkali Effect in Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **1** [3], 225-61 (1969).
- <sup>13</sup>M. J. Pomeroy, E. Nestor, R. Ramesh, and S. Hampshire, "Properties and Crystallisation of Rare-Earth Si-Al-O-N Glasses Containing Mixed Trivalent Modifiers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [4] 875-81 (2005).
- <sup>14</sup>R. Ramesh, E. Nestor, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Formation of Lu-Si-Al-O-N Glasses and Their Properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** [15-16], 1933-9 (1997).
- <sup>15</sup>S. Hampshire and M. J. Pomeroy, "Effect of Composition on Viscosities of Rare Earth Oxynitride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **344** [1-2], 1-7 (2004).
- <sup>16</sup>Y. Menke, V. Pelletier-Buron, and S. Hampshire, "Effect of Rare Earth Cations on Properties of Silica Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **276** [1-3], 145-50 (2000).
- <sup>17</sup>M. J. Pomeroy, C. Muicahy, and S. Hampshire, "Independent Effects of Nitrogen Substitution for Oxygen and Yttrium Substitution for Magnesium on the Properties of Mg-Y-Si-Al-O-N Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [3], 458-64 (2003).
- <sup>18</sup>M. J. Pomeroy and S. Hampshire, "Composition, Structure-Property Relationships for Si-Al-O-N Glasses Containing Mixed Modifiers," *Am. Chem. Soc. Ser. Mat.*, **28** [3], 63-70 (2003).
- <sup>19</sup>K. T. Stanton, K. P. O'Flynn, S. Kiernan, J. Menage, and R. Hill, "Superficial Crystallisation of Amorphous-Multiscale Glass-Ceramics: Mechanisms of Formation and Implications for Fracture Properties," *J. Non-Cryst. Solids*, **356** [25-26], 1892-17 (2010).
- <sup>20</sup>R. W. Billington, J. A. Williams, A. Doban, and G. J. Pearson, "Glass Ionomer Cement: Evidence Pointing to Fluorine Release in the Form of Mono-fluorophosphate in Addition to Fluoride Ion," *Biomaterials*, **25** [17], 3399-402 (2004).
- <sup>21</sup>E. De Buris and R. G. Hill, "Influence of Glass Composition on the Properties of Glass Polyphosphate Cements. Part III: Influence of Fluorine Content," *Biomaterials*, **21** [6], 503-9 (2000).
- <sup>22</sup>L. J. Liu, G. Z. Ren, M. P. Chen, Y. Liu, and Q. B. Yang, "Study of Fluorine Losses and Spectroscopic Properties of Er<sup>3+</sup> Doped Oxynitride Silicate Glasses and Glass Ceramics," *Opt. Mater.*, **31** [10], 1439-42 (2009).
- <sup>23</sup>E. M. Rabinovich, "On the Structural Role of Fluorine in Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **24** [2], 54-6 (1983).
- <sup>24</sup>T. Kuczyński and J. F. Stebbins, "Fluorine Sites in Calcium and Barium Oxynitrides: F-19 NMR on Crystalline Model Compounds and Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **306** [2], 160-8 (2007).
- <sup>25</sup>A. Stamboulis, R. V. Law, and R. G. Hill, "Structural Characterisation of Fluorine Containing Glasses by <sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si and <sup>31</sup>P MAS-NMR Spectroscopy," *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 3289-95 (2005).
- <sup>26</sup>R. G. Hill, R. V. Law, M. D. O'Donnell, J. Hayes, N. L. Bubb, D. J. Wood, C. A. Miller, M. Mirzadeh, and I. Kealey, "Characterisation of Fluorine Containing Glasses and Glass-Ceramics by <sup>19</sup>F Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29** [11], 2185-91 (2009).
- <sup>27</sup>A. R. Haeufli, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Novel Glass Formation in the Ca-Si-Al-O-N-F System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [7], 455-61 (2011).
- <sup>28</sup>A. R. Haeufli, A. Gnanou, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Oxynitride Glasses with High Elastic Modulus and Low Glass Transition Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [5], 1141-6 (2009).
- <sup>29</sup>A. R. Haeufli, A. Gnanou, M. J. Pomeroy, and S. Hampshire, "Independent but Additive Effects of Fluorine and Nitrogen Substitution on Properties of a Calcium Aluminosilicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** [3], 600-6 (2012).
- <sup>30</sup>A. R. García-Bellía, M. Monzó, A. Barba, C. Clauvel, M. J. Pomeroy, A. R. Haeufli and S. Hampshire, "Properties of Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F Glasses: Independent and Additive Effects of Fluorine and Nitrogen," *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** [4], 1171-7 (2013).
- <sup>31</sup>R. D. Shannon, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides," *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Chem.*, **25**, 751-6 (1969).
- <sup>32</sup>H. Lemerrier, F. Renard, D. Farguez, J.-L. Besson, and B. Piton, "Yttrium Si-Al-O-N Glasses: Structure and Mechanical Properties—Elasticity and Viscosity," *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 128-45 (1996).




## **B) Contribuciones a congresos**

Garcia-Bellés, A. R., Pomeroy, M. J., Hanifi, A. R., Barba, A., Monzó, M., Hampshire, S. (2007a). *Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on the properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers*. 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Berlín.

Garcia-Bellés, A. R., Monzó, M., Barba, A., Pomeroy, M. J., Hampshire, S. (2007b). *Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F. Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno*. XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Toledo.





Instituto de Tecnología Cerámica


## INDEPENDENT AND ADDITIVE EFFECTS OF NITROGEN AND FLUORINE ON THE PROPERTIES OF Si-AL-O-N-F GLASSES CONTAINING MIXED MODIFIERS

<sup>1, 2</sup>A. R. García-Bellés


<sup>1</sup>M. J. Pomeroy, <sup>1</sup>A. R. Hanifi, <sup>2</sup>A. Barba, <sup>2</sup>M. Monzó, <sup>1</sup>S. Hampshire

<sup>1</sup>Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland  
<sup>2</sup>Instituto de Tecnología Cerámica – Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (ITC-AICE), Universitat Jaume I, Castellón, Spain


10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society  
Berlin, 17<sup>th</sup>-21<sup>st</sup> June 2007



MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE



Instituto de Tecnología Cerámica



MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-AL-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **Contents**

- Introduction
- Aims of the present study
- Synthesis process and range of compositions studied
- Results: effect of fluorine and nitrogen on properties
- Summary and future plans

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

ITC Instituto de Tecnología Cerámica MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **INTRODUCTION | Oxynitride glasses**

- ✓ Special types of silicates or aluminosilicates which occur in M-Si-O-N or M-Si-Al-O-N systems (M = Ca, Mg, rare-earths...)
- ✓ Initial interest → Oxynitride glasses occur as grain-boundary phases in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramics.
- ✓ Incorporation of nitrogen →  $\uparrow T_g, T_{ds}, H, E, K_{IC}, \mu$ , chemical durability  
 $\downarrow \alpha$
- ✓ 3·O<sup>2-</sup> by 2·N<sup>3-</sup>:

$$\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si} - \text{N} \begin{cases} \text{Si}\equiv \\ \text{Si}\equiv \end{cases}$$

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

ITC Instituto de Tecnología Cerámica MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **INTRODUCTION | Oxyfluoride glasses**

- ✓ Fluorine-containing glasses are used for a wide variety of purposes: bioglasses and bioglass-ceramics, ionomer glasses...
- ✓ Fluorine facilitates melting of the glass and acts as a powerful network disrupter:  $\downarrow T_g, \mu$ , refractive index  
 $\uparrow \alpha$
- ✓ Aids crystallisation and promotes phase separation.
- ✓ O<sup>2-</sup> by 2·F<sup>-</sup>:

$$\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Al}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si} - \text{O} \cdot \text{F} - \text{Al}\equiv$$

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007



Instituto de Tecnología Cerámica

MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **INTRODUCTION | Oxyfluoride glasses**

✓ The properties of the glass will depend on the types of fluorine bonds:

- Si-F bonds → are not desirable → fluorine loss as SiF<sub>4</sub>.
- Al-F bonds → suppression of fluorine loss.  
network disruption.
- M-F bonds → negligible effect on network connectivity.

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

Instituto de Tecnología Cerámica

MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE


Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers


→ **INTRODUCTION | Oxynitride and oxyfluoride glasses**

$$\begin{array}{c}
 \text{F} \qquad \qquad \text{O} \\
 | \qquad \qquad \quad | \\
 \text{O} - \text{Al} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} \\
 | \qquad \qquad \quad | \\
 \text{O} \qquad \text{Ca}^{2+} \text{O}^- \\
 | \qquad \qquad \quad | \\
 \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Al} - \text{O} \\
 | \qquad \qquad \quad | \\
 \text{O} \qquad \qquad \quad \text{F} \\
 \qquad \qquad \qquad | \\
 \qquad \qquad \qquad \text{O}
 \end{array}$$

Source: S. Hampshire, Oxynitride glasses, their properties and crystallisation: a review, Journal of non crystalline solids 316 (2003) 64-73

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers


---


→ **Contents**

- **Introduction**
- **Aims of the present study**
- **Synthesis process and range of compositions studied**
- **Results: effect of fluorine and nitrogen on properties**
- **Summary and future plans**

---

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers


---

→ **AIMS OF THE PRESENT STUDY**

- **To study the effects of fluorine and nitrogen simultaneously on the properties of alumino-silicate glasses containing single and mixed modifiers.**
- **To determine whether the effects of fluorine and nitrogen on properties are independent and additive or synergistic.**
- **To investigate the possibility of obtaining fluorine-containing glasses with the enhanced mechanical properties of oxynitride glasses for different applications.**
- **In summary, to explore a new generation of oxynitride glasses.**

---

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007



Instituto de Tecnología Cerámica


MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **Contents**

- Introduction
- **Aims of the present study**
- Synthesis process and range of compositions studied
- Results: effect of fluorine and nitrogen on properties
- Summary and future plans

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007



Instituto de Tecnología Cerámica

MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **SYNTHESIS PROCESS AND RANGE OF COMPOSITIONS STUDIED |**  
**The equivalent concentrations**

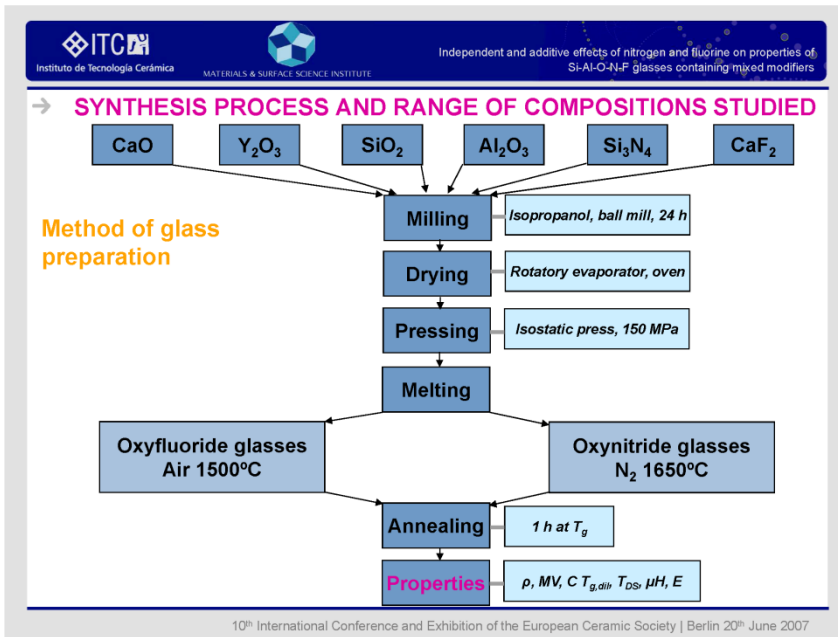
- ✓ Compositions usually given in equivalents and not in gram-atoms.
- ✓ For a composition with four different types of cations (A, B, C and D) and three types of anions (E, F and G):



Equivalent concentration of A =  $\frac{v_A \cdot C_A}{v_A \cdot C_A + v_B \cdot C_B + v_C \cdot C_C + v_D \cdot C_D}$

Equivalent concentration of E =  $\frac{v_E \cdot C_E}{v_E \cdot C_E + v_F \cdot C_F + v_G \cdot C_G}$

$v_i$  is the valence. In our case Si<sup>IV</sup>, Al<sup>III</sup>, M<sup>n</sup>, O<sup>II</sup>, N<sup>III</sup> and F<sup>I</sup>.  
 $C_i$  is the atomic fraction.

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007





Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

**→ SYNTHESIS PROCESS AND RANGE OF COMPOSITIONS STUDIED | Compositions studied (eq. %)**

- **Ca-Si-Al-O-N-F:**


	N	F
	0	0, 1, 3, 5, 7
Fixed cation composition $Ca_{20}Si_{50}Al_{30}O_{100-x-y}$	10	0, 1, 3, 5, 7
	20	0, 1, 3, 5, 7


  

- **Ca-Y-Si-Al-O-N-F:**

	0	0, 1, 3, 5, 7
Fixed cation composition $Ca_{10}Y_{10}Si_{50}Al_{30}O_{100-x-y}$	10	0, 1, 3, 5, 7
	20	0, 1, 3, 5, 7

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica


 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE


Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **Contents**

- Introduction
- Aims of the present study
- **Synthesis process and range of compositions studied**
- Results: effect of fluorine and nitrogen on properties
- Summary and future plans

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

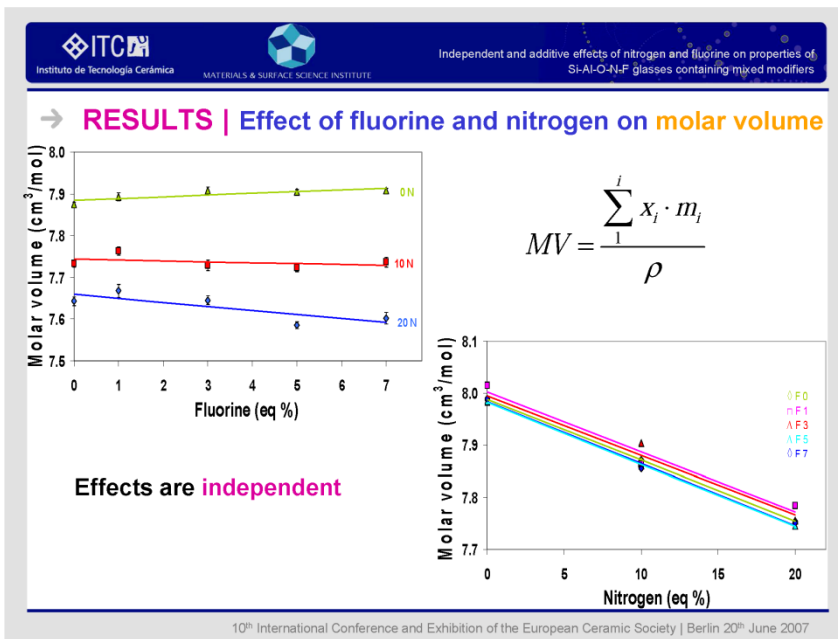
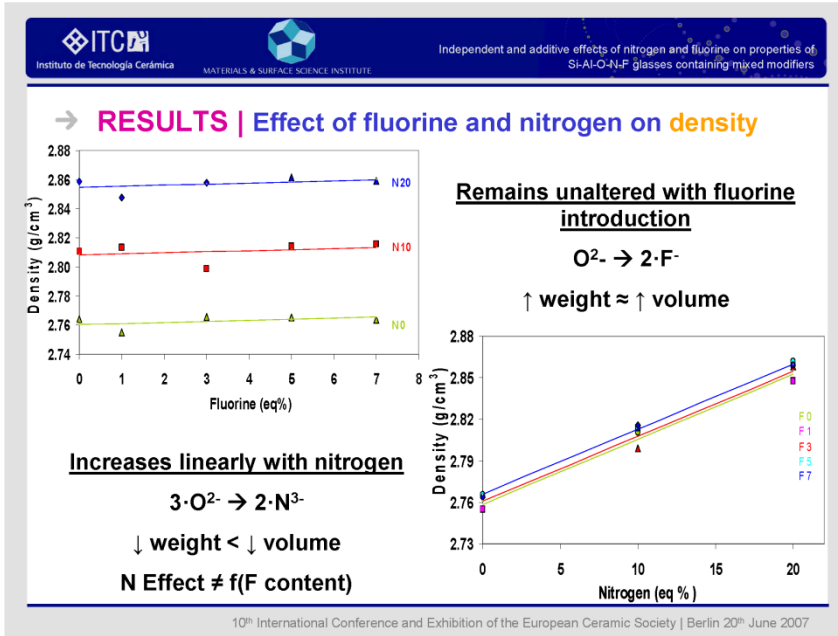
 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

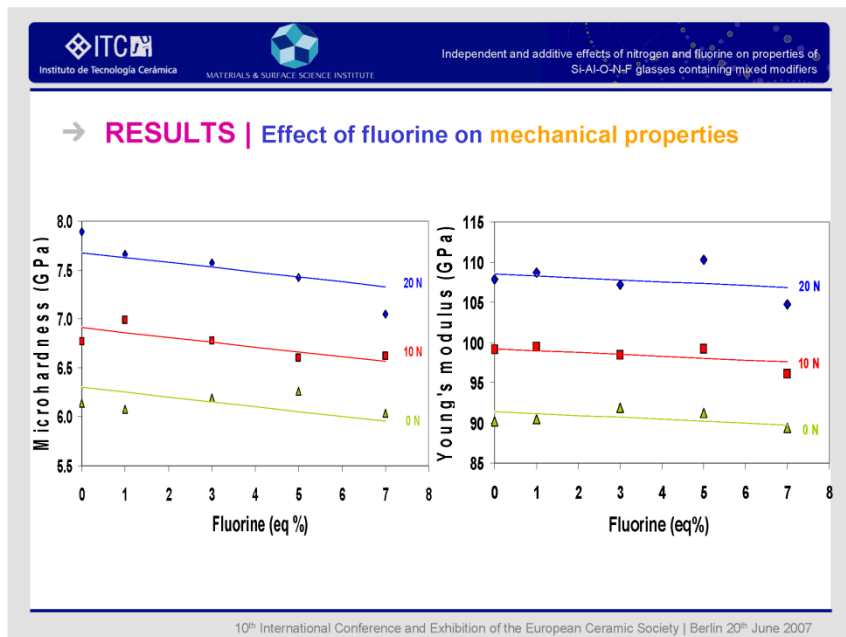
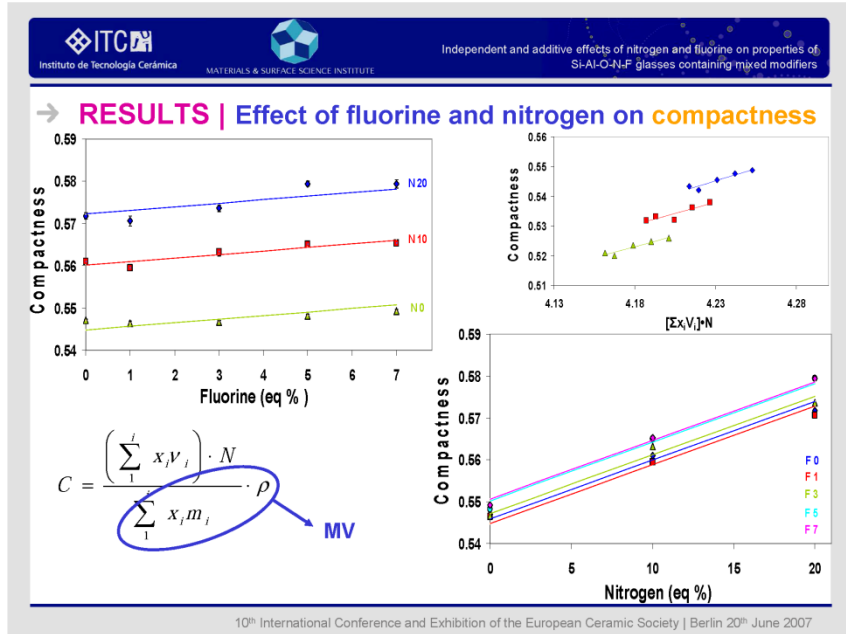
Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

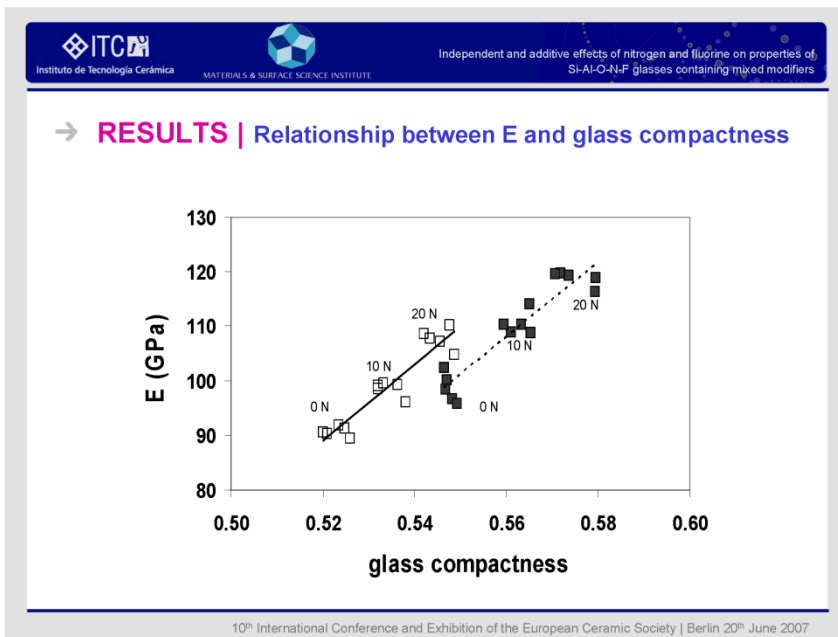
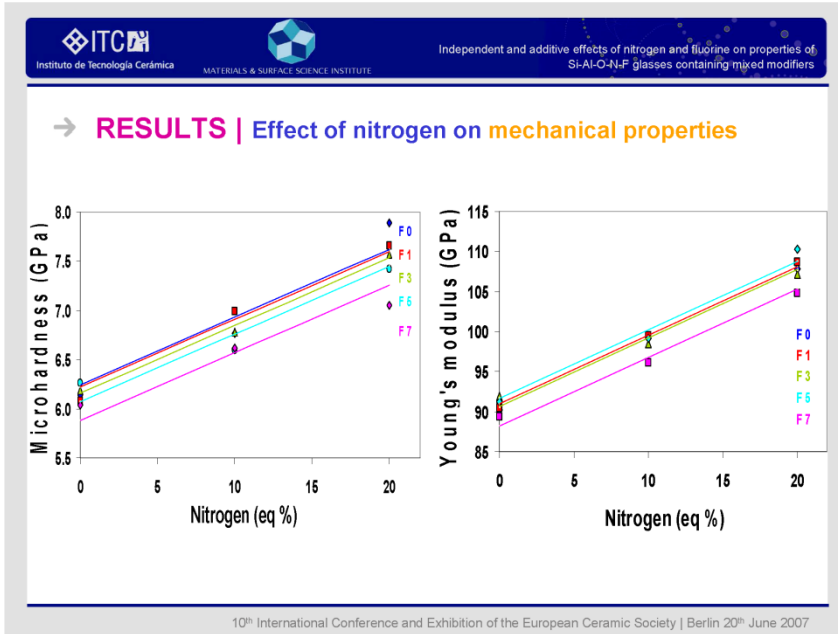
→ **RESULTS | Effect of fluorine and nitrogen on properties**

- **General observations**
  - Trends presented are typical of both Ca- and Ca-Y-modified glasses.
  - Ca-Y glasses have higher property values compared to Ca glasses.

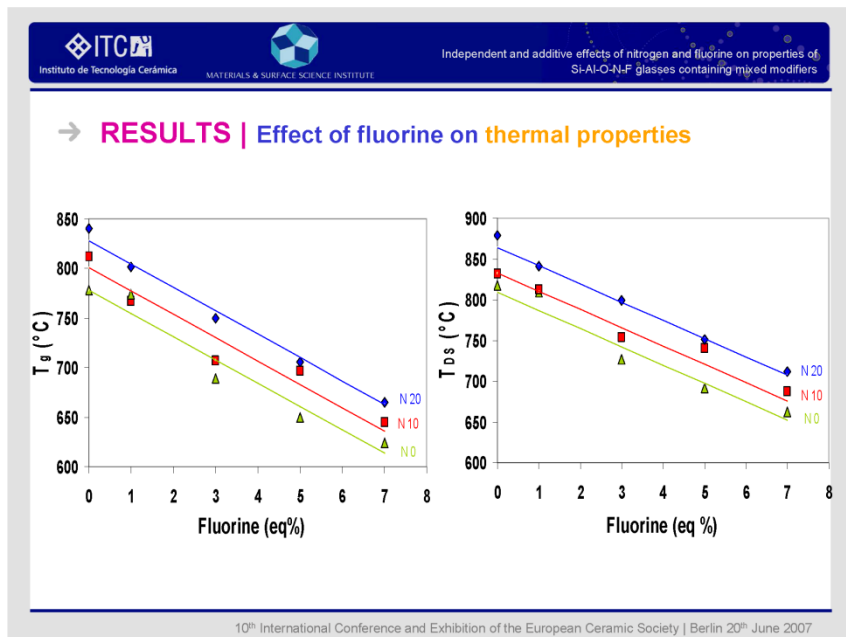
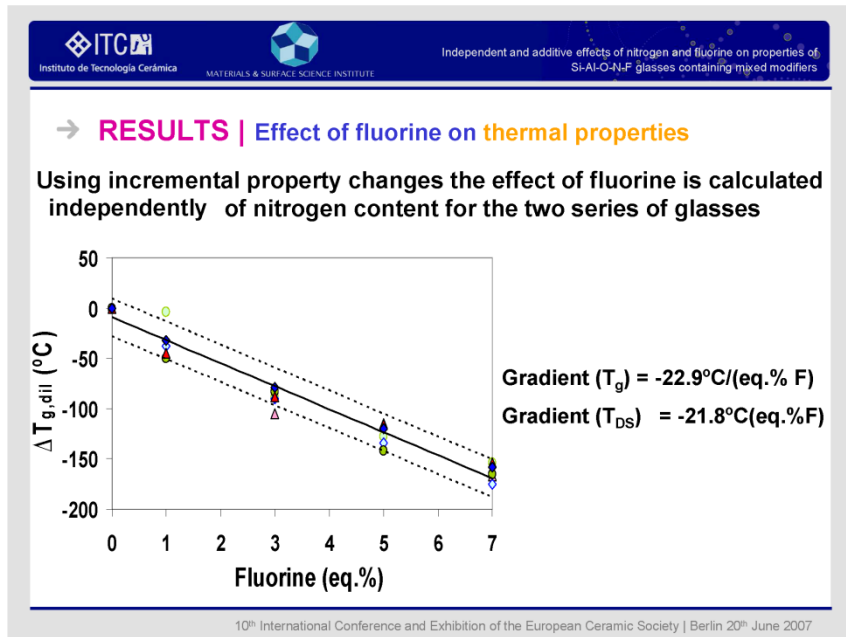
10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

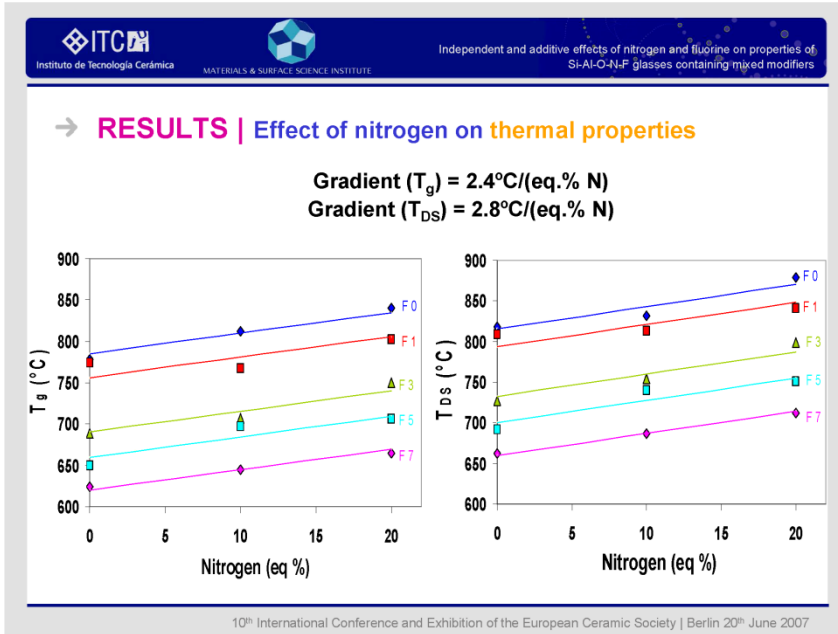












ITC Instituto de Tecnología Cerámica MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

→ **RESULTS | Effect of nitrogen and fluorine on thermal properties**

✓ **Network-disruptive role of fluorine:**

- Dramatic decrease in  $T_g$  and  $T_{DS}$
- Gradient in  $T_g$  = -22.9°C/(eq.% F)

5 eq.% F → -110°C


✓ **Nitrogen acts as a network cross-link agent:**


- $T_g$  and  $T_{DS}$  are increased.
- Gradient in  $T_g$  = +2.4°C/(eq.% N)

20 eq.% N → +50°C

✓ **The disruptive effect of fluorine on thermal properties is >>> than the constructive role played by nitrogen.**

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers


---


→ **Contents**

- Introduction
- Aims of the present study
- Synthesis process and range of compositions studied
- **Results: effect of fluorine and nitrogen on properties**
- Summary and future plans

---

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers



---

→ **SUMMARY**

- Nitrogen increases glass compactness, decreases the molar volume and improves the thermal and mechanical properties.
- Fluorine affects significantly the thermal properties. In contrast, its effect in physical and mechanical properties is negligible → Promising for obtaining bio-materials.
- Disruptive effect of fluorine in thermal properties is much more significant than the constructive role of nitrogen.
- Nitrogen and fluorine effects are **independent** and **additive** rather than synergistic.

---



10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

  Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

**→ FUTURE PLANS**


- **Chemical analysis to determine nitrogen and fluorine losses.**
- **Investigation on crystallisation (phase identification, SEM, TEM, optimisation of heat-treatments).**
- **MAS-NMR studies, together with FT-IR and Raman spectroscopy, to have a better understanding of the structural arrangement of the atoms.**
- **Bio-tests on selected glasses and glass-ceramics.**

10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007

  Independent and additive effects of nitrogen and fluorine on properties of Si-Al-O-N-F glasses containing mixed modifiers

**→ ACKNOWLEDGEMENTS**

- **Colleagues from Materials Ireland Research Centre (MIRC), Materials and Surface Science Institute (MSSI) and Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).**
- **Instituto de la Mediana y Pequeña Industria Valenciana (IMPIVA) and Science Foundation Ireland (SFI) for their respective economical support.**



10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society | Berlin 20<sup>th</sup> June 2007



Instituto de Tecnología Cerámica



MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE



*Thanks for your attention*





  
 Instituto de Tecnología Cerámica


## Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F. Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno


<sup>1</sup>A. R. García, <sup>1</sup>M. Monzó, <sup>1</sup>A. Barba  
<sup>2</sup>M. J. Pomeroy, <sup>2</sup>S. Hampshire

Instituto de Tecnología Cerámica – Asociación de Investigación de las Industrias  
 Cerámicas (ITC-AICE), Universitat Jaume I, Castellón, Spain  
 Materials and Surface Science Institute, University of Limerick, Limerick, Ireland

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio  
 Toledo, 25 de Octubre de 2007

  
 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

  
Instituto de Tecnología Cerámica



  
MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F.  
 Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **Sumario**

- **Introducción**
- **Objetivos del presente estudio**
- **Síntesis. Composiciones estudiadas**
- **Resultados. Efecto del flúor y nitrógeno**
- **Conclusiones. Planes futuros**

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007



Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno



---

→ **INTRODUCCIÓN | Vidrios de oxinitruro**

- ✓ Silicatos o aluminosilicatos que se forman en los sistemas M-Si-O-N o M-Si-Al-O-N (M = Ca, Mg, Lantánidos)
- ✓ Interés inicial → Aparecen en los bordes de grano de las cerámicas basadas en el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- ✓ Incorporación de nitrógeno →  $\begin{matrix} \uparrow T_g, T_{ds}, H, E, K_{IC}, \mu, \text{resist. química} \\ \downarrow \alpha \end{matrix}$

---

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007



Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

---

→ **INTRODUCCIÓN | Vidrios de oxifluoruro**



- ✓ Vidrios que contienen flúor se usan para varias aplicaciones: biovidrios y bio-vitrocerámicos, cementos de vidrio ionómero...
- ✓ Flúor facilita la fusión y debilita fuertemente la red:
  - ↓ T<sub>g</sub>, μ, índice de refracción
  - ↑ α
- ✓ Facilita la cristalización y la promueve la separación de fases

---

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007



Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

Instituto de Tecnología Cerámica      MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

---



→ **INTRODUCCIÓN | Vidrios de oxifluoruro**

✓ Las propiedades del vidrio dependerán de los tipos de enlace que genere el flúor:

- Si-F → no deseados → pérdida de flúor como SiF<sub>4</sub>
- Al-F → limitan la pérdida de flúor debilitan la red vítrea
- M-F → efecto mínimo en la conectividad de la red vítrea

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

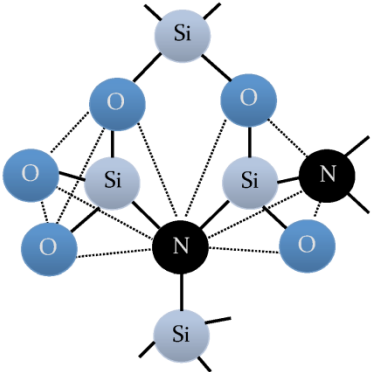
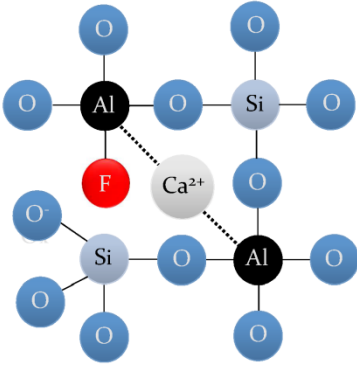
Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

Instituto de Tecnología Cerámica      MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

---

→ **INTRODUCCIÓN | Oxinitruro ↔ oxifluoruro**

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

ITC Instituto de Tecnología Cerámica MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **Sumario**

- **Introducción**
- **Objetivos del presente estudio**
- **Síntesis. Composiciones estudiadas**
- **Resultados. Efecto del flúor y nitrógeno**
- **Conclusiones. Planes futuros**

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

ITC Instituto de Tecnología Cerámica MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **OBJETIVOS DEL PRESENTE ESTUDIO**

- **Analizar los efectos de flúor y nitrógeno simultáneamente en vidrios de aluminosilicato con uno y varios cationes modificadores**
- **Determinar si los efectos de flúor y nitrógeno son independientes y aditivos o sinérgicos**
- **Investigar la síntesis vidrios conteniendo flúor con las propiedades mecánicas mejoradas de los vidrios de oxinitruro, para diferentes aplicaciones**
- **Explorar una nueva generación de vidrios de oxinitruro**

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

**→ Sumario**

- Introducción
- **Objetivos del presente estudio**
- Síntesis. Composiciones estudiadas
- Resultados. Efecto del flúor y nitrógeno
- Conclusiones. Planes futuros

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

**→ SÍNTESIS Y COMPOSICIONES ESTUDIADAS**

**Método de preparación del vidrio**

```

    graph TD
      CaO --> Molienda
      Y2O3 --> Molienda
      SiO2 --> Molienda
      Al2O3 --> Molienda
      Si3N4 --> Molienda
      CaF2 --> Molienda
      Molienda --> Secado
      Secado --> Prensado
      Prensado --> Fusión
      Fusión --> Oxifluoruro[Vidrios de oxifluoruro  
Aire 1500°C]
      Fusión --> Oxinitruro[oxinitruro / oxifluoronitruro  
N2 1650°C]
      Oxifluoruro --> Recocido
      Oxinitruro --> Recocido
      Recocido --> Propiedades
  
```

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

Instituto de Tecnología Cerámica  
MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F  
 Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **SÍNTESIS Y COMPOSICIONES ESTUDIADAS**  
**Las unidades equivalentes**

- ✓ Composiciones se expresan en unidades equivalentes y no en porcentaje atómico, molar o en peso
- ✓ Para una composición con cuatro tipos de cationes distintos (A, B, C y D) y tres tipos de aniones (E, F y G):

Concentración equivalente de A =  $\frac{v_A \cdot C_A}{v_A \cdot C_A + v_B \cdot C_B + v_C \cdot C_C + v_D \cdot C_D}$

Concentración equivalente de E =  $\frac{v_E \cdot C_E}{v_E \cdot C_E + v_F \cdot C_F + v_G \cdot C_G}$

$v_i$  is la valencia: en nuestro caso, Si<sup>IV</sup>, Al<sup>III</sup>, M<sup>n</sup>, O<sup>II</sup>, N<sup>III</sup> y F<sup>I</sup>  
 $C_i$  is the fracción atómica

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

Instituto de Tecnología Cerámica  
MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F  
 Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **SÍNTESIS Y COMPOSICIONES ESTUDIADAS |**  
**Rango de estudio (eq. %)**

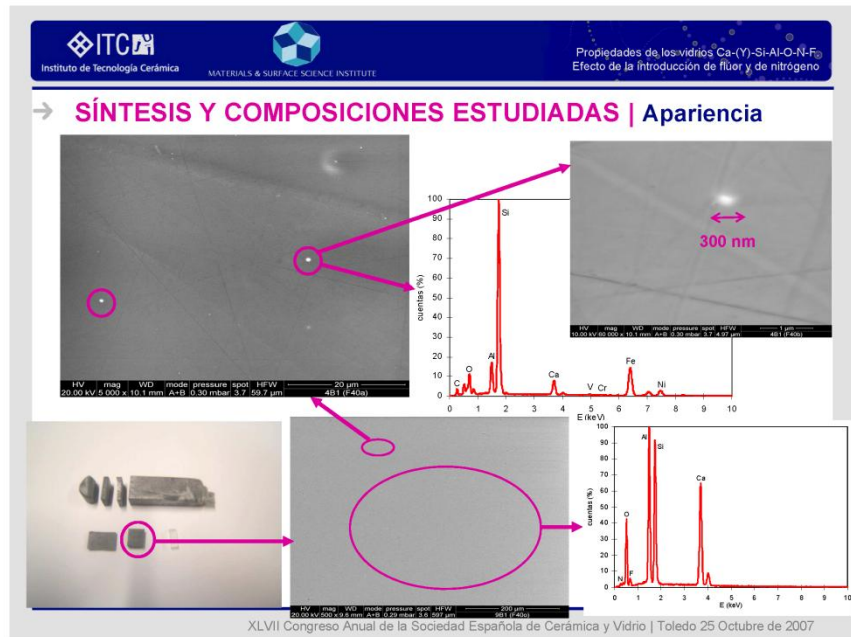
- **Ca-Si-Al-O-N-F:**

	N	F
Relación catiónica fija Ca <sub>20</sub> Si <sub>50</sub> Al <sub>30</sub> O <sub>100-x-y</sub>	0	0, 1, 3, 5, 7
	10	0, 1, 3, 5, 7
	20	0, 1, 3, 5, 7

- **Ca-Y-Si-Al-O-N-F:**

Relación catiónica fija Ca <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> Si <sub>50</sub> Al <sub>30</sub> O <sub>100-x-y</sub>	0	0, 1, 3, 5, 7
	10	0, 1, 3, 5, 7
	20	0, 1, 3, 5, 7

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007



Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

**→ Sumario**

- Introducción
- Objetivos del presente estudio
- **Síntesis. Composiciones estudiadas**
- Resultados. Efecto del flúor y nitrógeno
- Conclusiones. Planes futuros

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

Instituto de Tecnología Cerámica  
MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **RESULTADOS | Efecto del flúor y nitrógeno**

➤ **Observaciones:**

- Las tendencias presentadas son válidas para las dos series estudiadas (Ca y Ca-Y)
- Diferencia: los vidrios correspondientes a la serie Ca-Y presentan valores en las propiedades mayores que los de la serie Ca

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

Instituto de Tecnología Cerámica  
MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

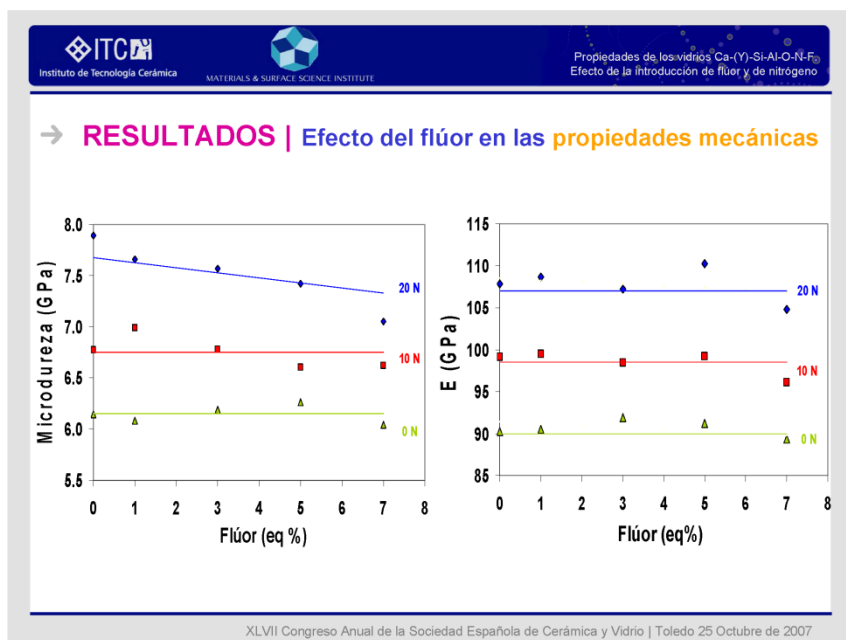
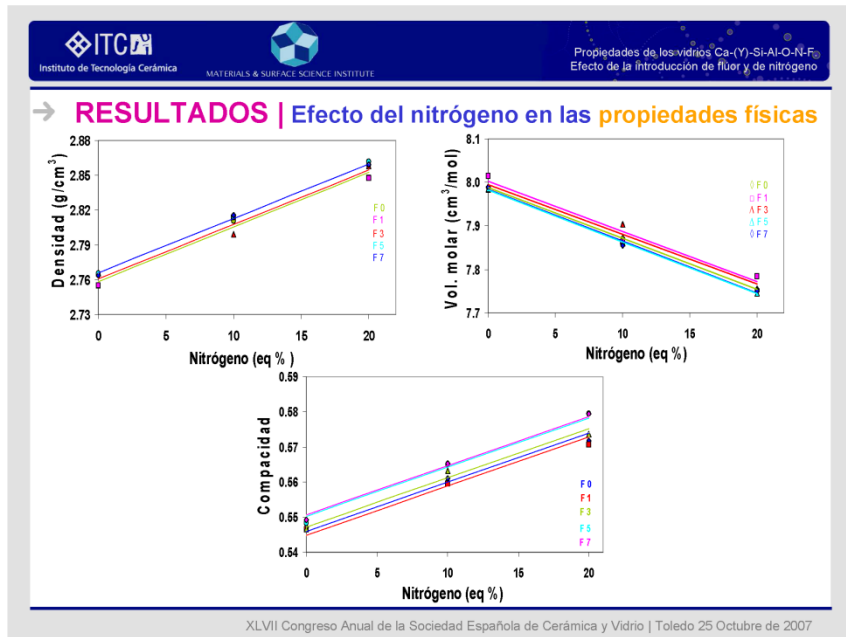
→ **RESULTADOS | Efecto del flúor en las propiedades físicas**

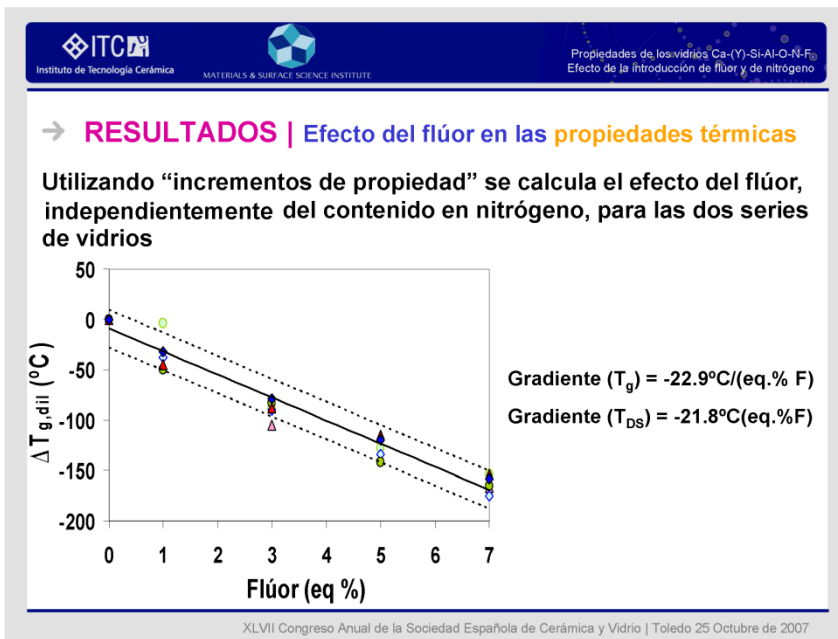
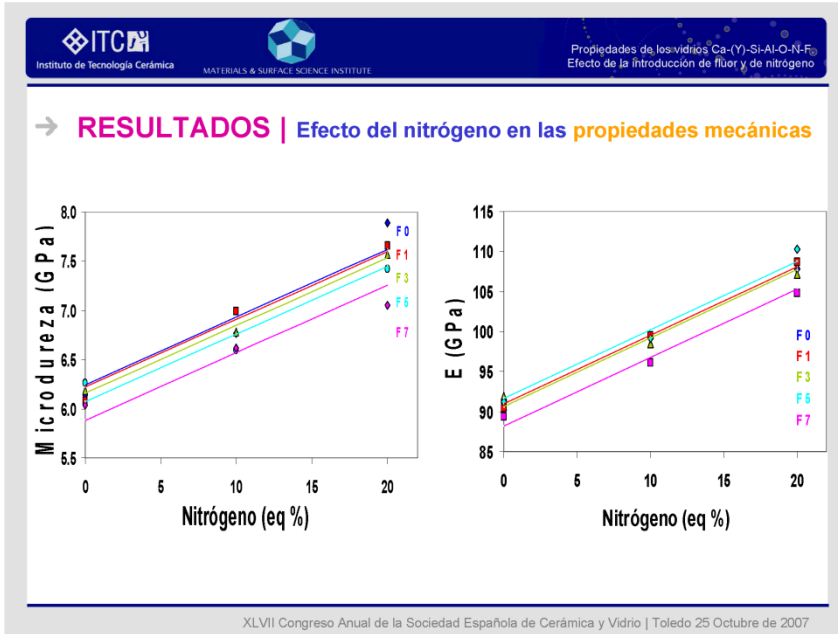
Fluor (eq %)	N0 (g/cm <sup>3</sup> )	N10 (g/cm <sup>3</sup> )	N20 (g/cm <sup>3</sup> )
0	2.76	2.80	2.85
1	2.76	2.80	2.85
3	2.76	2.80	2.85
6	2.76	2.80	2.85
7	2.76	2.80	2.85

Fluor (eq %)	N0 (cm <sup>3</sup> /mol)	N10 (cm <sup>3</sup> /mol)	N20 (cm <sup>3</sup> /mol)
0	7.90	7.75	7.65
1	7.90	7.75	7.65
3	7.90	7.75	7.65
6	7.90	7.75	7.65
7	7.90	7.75	7.65

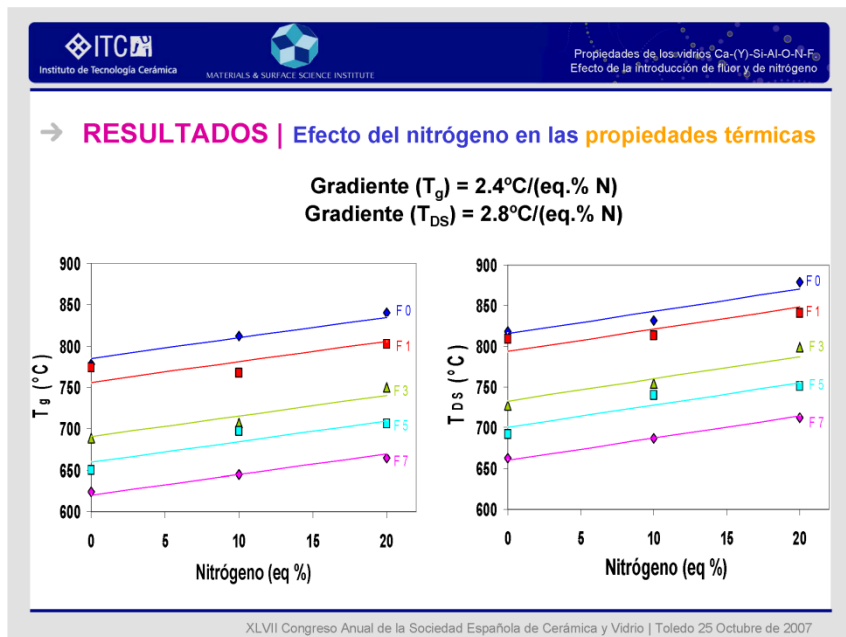
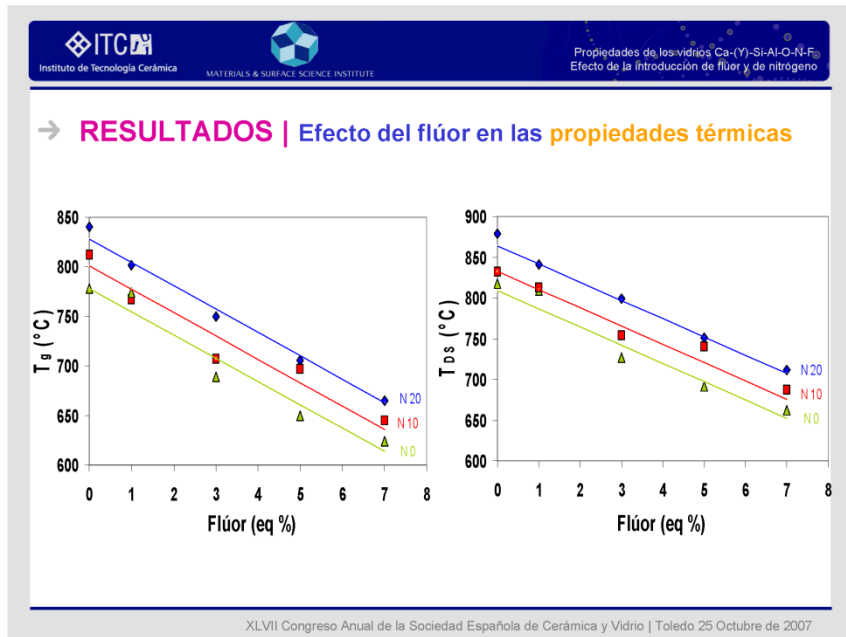
Fluor (eq %)	N0	N10	N20
0	0.645	0.660	0.675
1	0.645	0.660	0.675
3	0.645	0.660	0.675
6	0.645	0.660	0.675
7	0.645	0.660	0.675



XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007











Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno


---

→ **RESULTADOS** | Efecto del flúor y nitrógeno en las **propiedades térmicas**

<p>✓ <b>Flúor → debilita la red:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Marcado descenso de <math>T_g</math> y <math>T_{DS}</math></li> <li>• Gradiente de <math>T_g = -22.9^\circ\text{C}/(\text{eq.}\% \text{ F})</math></li> </ul> <p>5 eq.% F → -110°C</p>	<p>✓ <b>Nitrógeno → refuerza la red</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T_g</math> and <math>T_{DS}</math> aumentan</li> <li>• Gradiente de <math>T_g = +2.4^\circ\text{C}/(\text{eq.}\% \text{ N})</math></li> </ul> <p>20 eq.% N → +50°C</p>
--	---

✓ El “efecto debilitante” del flúor >>> aumento en la cohesión reticular que realiza el nitrógeno

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007




Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno


---

→ **Sumario**

- Introducción
- Objetivos del presente estudio
- Síntesis. Composiciones estudiadas
- **Resultados. Efecto del flúor y nitrógeno**
- Conclusiones. Planes futuros

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica


 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE


Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **CONCLUSIONES**

- **Nitrógeno:** aumenta la compacidad, disminuye el volumen molar y mejora las propiedades térmicas y mecánicas
- **Flúor:** influye notablemente en las propiedades térmicas ↔ efecto en las propiedades físicas y mecánicas es despreciable. Prometedor para obtener (bio)materiales
- El “efecto debilitante” del flúor, reflejado en las propiedades térmicas, es mucho más importante que el “efecto reforzante” del nitrógeno
- Los efectos del flúor y del nitrógeno son **independientes y aditivos** en lugar de sinérgicos

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F<sub>2</sub>  
Efecto de la introducción de flúor y de nitrógeno

→ **PLANES FUTUROS**

- Análisis químicos para determinar las pérdidas de flúor y nitrógeno
- Cristalización (identificación de fases, MEB, TEM, optimización de la nucleación y crecimiento cristalino)
- RMN + FT-IR + Espectroscopía Raman para obtener más información estructural de estos materiales
- Bio-tests en determinadas composiciones

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE

Propiedades de los vidrios  $\text{Ca-(Y)-Si-Al-O-N-F}$   
Efecto de la introducción de fluor y de nitrógeno

## AGRADECIMIENTOS

- Compañeros del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Materials Ireland Research Centre (MIRC) y Materials and Surface Science Institute (MSSI) .
- Instituto de la Mediana y Pequeña Industria Valenciana (IMPIVA) y Science Foundation Ireland (SFI) por la financiación del proyecto.

XLVII Congreso Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio | Toledo 25 Octubre de 2007

 Instituto de Tecnología Cerámica

 MATERIALS & SURFACE SCIENCE INSTITUTE



**Gracias por su atención**

 OBSERVATORIO CERÁMICO

 ALICER  
DISEÑO Y ARQUITECTURA

 RED-IT  
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CERÁMICA Y VIDRIO

 IMPIVA  
INSTITUTO DE LA MEDIANA Y PEQUEÑA INDUSTRIA VALENCIANA

 UNIVERSITAT DE VALÈNCIA