

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TRANSFORMACIONES DE FASES EN VIDRIOS
OPACIFICADOS CON FOSFATOS Y FLUORUROS,
CONTROL Y EFECTO EN LAS PROPIEDADES
DEL PRODUCTO

POR

EDUARDO CARDENAS ALEMAN

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERIA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

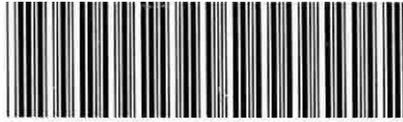
JULIO 2005

20005

FD
Z5 85 3
F. M2
FILME
2005
. C3

TRANSFORMACIONES DE FASES EN VIDRIOS
OPACIFICADOS CON FOSFATOS Y FLUORURO,
CONTROL Y EFECTO EN LAS PROPIEDADES
DEL PRODUCTO

E.C.A.



1020150994



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**TRANSFORMACIONES DE FASES EN VIDRIOS OPACIFICADOS
CON FOSFATOS Y FLUORUROS, CONTROL Y EFECTO EN LAS
PROPIEDADES DEL PRODUCTO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

POR
EDUARDO CÁRDENAS ALEMÁN

TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

Julio del 2005

992 996

TD
2012
042
F14
2005
103



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

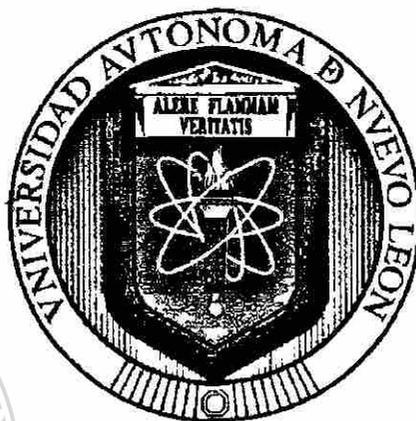
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**TRANSFORMACIONES DE FASES EN VIDRIOS OPACIFICADOS
CON FOSFATOS Y FLUORUROS, CONTROL Y EFECTO EN LAS
PROPIEDADES DEL PRODUCTO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
POR
EDUARDO CÁRDENAS ALEMÁN

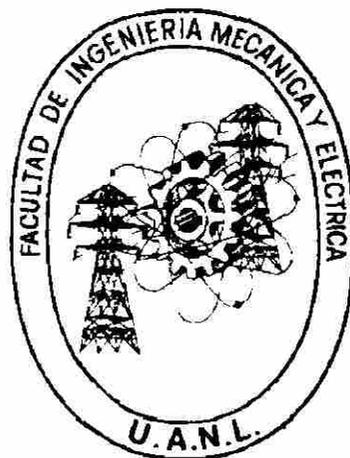
TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

Julio del 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**TRANSFORMACIONES DE FASES EN VIDRIOS OPACIFICADOS
CON FOSFATOS Y FLUORUROS, CONTROL Y EFECTO EN LAS
PROPIEDADES DEL PRODUCTO**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

POR

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
EDUARDO CÁRDENAS ALEMÁN

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

Julio del 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Transformaciones de fases en vidrios opacificados con fosfatos y fluoruros, control y efecto en las propiedades del producto**”, realizada por el M.C. Eduardo Cárdenas Alemán sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de Tesis



Asesor

Dr. Alberto Pérez Unzueta



Revisor

Dra. Dora Irma Martínez Delgado



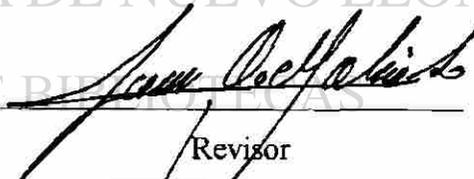
Revisor

Dr. Omar Yague Murillo

AM Guzmán

Revisor

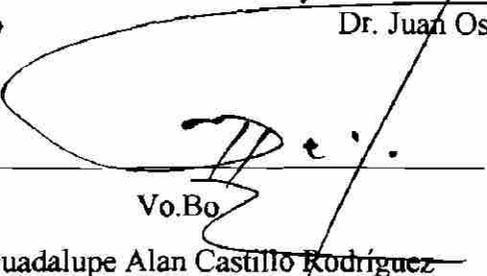
Dra. Ana María Guzmán Hernández



Revisor

Dr. Juan Oscar Molina Solís

Vo.Bo


Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Julio del 2005

DEDICATORIA

**A El Alto y sublime que habita en la santidad y reina la eternidad, a Tí
sea la gloria, honor, alabanza y poder por los siglos.**

Gracias Señor

Con todo mi corazón a

mi esposa, Silvia Tamez,

y a mis hijos, Mariana y Carlos Eduardo

Con todo respeto y admiración

a mis padres Rafael y María,

a mis suegros Ernesto y Eva,

a mis hermanos: Rafael, Alejandro, Anabel, Juan, Gloria, Francisco,

Ernesto y Julián.

A mis familiares y seres queridos.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

AGRADECIMIENTOS

A la U.A.N.L. y al programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales de la F.I.M.E por darme la oportunidad de continuar mi formación profesional. Específicamente al Dr. Alberto Pérez Unzueta por el entusiasmo, dirección y apoyo que me brindó desde el inicio hasta la conclusión de este trabajo.

Al ITESM Campus Monterrey por permitir y apoyar mi desarrollo personal en el campo de la investigación. Mi agradecimiento a los directivos: Dr. Alberto Bustani, Dr. Carlos Narváez, Dr. Eugenio García, Dr. Arturo Molina y Dr. Alex Elías.

A la Unidad de Tecnología de VITROCRISA y en especial mi más sincero agradecimiento al Ing. Benito Juárez Carlo y a sus colaboradores, Ing. Ismael Ibarra, Ing. Jesús García e Ing. José Duarte porque sin su apoyo no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Mi admiración a las personas que están en la línea de producción y que hacen posible la transformación de la naturaleza en artículos que satisfacen las necesidades de la sociedad.

Agradezco a quienes vieron la factibilidad de aplicación industrial de estas ideas: Ing. Sergio Alanís, Ing. Luis Miranda, Ing. Jesús González Macías y en particular y con aprecio al Físico Jorge Loredo Murphy.

Agradezco especialmente a la Dra. Dora Irma Martínez Delgado, a la Dra. Ana María Guzmán Hernández, al Dr. Omar Yague Murillo y al Dr. Juan Oscar Molina Solís por su atención para con la revisión y el enriquecimiento de este trabajo, así como por sus valiosas aportaciones, comentarios y aclaraciones.

Agradezco especialmente al Ing. Abiud Flores Valentín por su valioso tiempo y aportaciones en esta área del conocimiento.

Mi agradecimiento a la Sra. Elsy Genny Solís Solís de Molina por su entusiasta participación y su valioso tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A la Ing. Claudia López del laboratorio de Materiales de la F.I.M.E. por su apoyo en las sesiones de caracterización.

A todos los compañeros del DIM del ITESM por sus palabras de aliento para concluir este trabajo. Al Ing. José Mojica, al Ing. Sergio Zapata, al Ing. Germán Mancera, al Ing. Conrado Rosales y al Dr. César A. Núñez López. En especial al Dr. Juan Oscar Molina por las sugerencias y comentarios técnicos que me indicó durante esta investigación.

A los alumnos y personal del ITESM que participaron de alguna u otra forma en las distintas etapas de este trabajo.

Mi agradecimiento al Ing. Ricardo Alvarado por todo su apoyo y amistad.

A las personas que contribuyeron de manera significativa en mi formación profesional: al Dr. Omar Yague Murillo y al Dr. Raúl Fuentes Samaniego.

PRÓLOGO

El vidrio como material cerámico ha sido tema de estudio desde hace más de 3,000 años y ahora en nuestros tiempos se ha intensificado para desarrollar nuevas tecnologías que dan solución a situaciones de competencia. De tal forma que lejos de caer en la obsolescencia al vidrio se le encuentran más y mejores usos debido a la relevancia de sus propiedades físicas, químicas y ornamentales. Esto lo hace permanecer en el tiempo.

Este trabajo se realizó con el fin de desarrollar la composición de un vidrio opalino para manufacturar artículos que compitan en el mercado de productos destinados a la mesa doméstica y específicamente para competir con la industria cerámica. Este vidrio debía tener mejor resistencia química y mecánica, y distinguirse por su brillo y blancura superando a los artículos cerámicos. Todo esto sin perder la ventaja del menor costo de producción.

El autor presenta los resultados de un estudio exhaustivo relativo a lo que se ha publicado sobre diversos tipos de vidrio opalino destinados a la elaboración de productos para la mesa doméstica e innova métodos de evaluación para medir las propiedades. El trabajo experimental fluye desde la elaboración y caracterización de los vidrios en el laboratorio y su obtención a nivel piloto. Los vidrios fueron evaluados bajo métodos desarrollados y estándares convencionales para obtener la autorización necesaria para la producción a escala industrial, estableciendo los parámetros de control y cristalizando el desarrollo.

La Tesis concluye con el desarrollo de un vidrio de composición diferente a las conocidas comercialmente, el cual demostró tener muchas ventajas tales como valores de opacidad superiores a 0.9, bajo consumo de energía y bajas emisiones contaminantes, cumpliendo con las normas establecidas para este tipo de vidrio y permitiendo su elaboración en hornos convencionales.

Con este tipo de proyectos de desarrollo tecnológico donde participan los investigadores de las Instituciones de Educación Superior en conjunto con los investigadores de la industria cotidiana, se asegura la obtención de los resultados reales que son a fin de cuentas los que generan el valor requerido para el crecimiento de cualquier entidad.



Ing. Benito Juárez Carlo
VITROCRISA S.A.

Dr. Alberto Pérez Unzueta
F.I.M.E., U.A.N.L.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Julio del 2005

CONTENIDO

DEDICATORIA	IV
AGRADECIMIENTOS	V
PRÓLOGO	VII
CONTENIDO	IX
SÍNTESIS	1
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 OBJETIVO GENERAL	5
1.2 METODOLOGÍA	6
2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 VIDRIOS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O)-(P}_2\text{O}_5\text{-RO)}$	8
2.2 VIDRIOS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O-F-RO)}$	16
3 EXPERIMENTACIÓN	29
3.1 OBTENCIÓN DE VIDRIO	29
3.2 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES DE INTERÉS	30
3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	30
3.4 NATURALEZA DE LAS FASES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	31
3.5 COMPORTAMIENTO TIEMPO-TEMPERATURA-OPACIFICACIÓN (TTO)	31
3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL	32
3.7 MATERIALES ESTUDIADOS	33
3.7.1 VIDRIOS OPACIFICADOS POR FOSFATOS	33

3.7.1.1	Caracterización del vidrio Termocrisa	33
3.7.1.2	Determinación de la temperatura de separación de fases por templado e inspección visual.	33
3.7.1.3	Efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante	34
3.7.1.4	Efecto de la composición en la temperatura de separación de fases y en la formación de natas	37
3.7.2	VIDRIOS OPACIFICADOS POR FLUORUROS	40
3.7.2.1	Obtención, caracterización y producción industrial de fórmula Milenia	40
3.7.2.2	Obtención, caracterización y producción industrial de fórmula de opacidad espontánea	42
3.7.2.3	Desarrollo de la fórmula Flúor-Fosfato	44
4	RESULTADOS	48
4.1	ESTUDIO DE VIDRIOS OPACIFICADOS POR FOSFATOS	48
4.1.1	INTRODUCCIÓN	48
4.1.2	FÓRMULA TERMOCRISA	48
4.1.2.1	Técnica para la observación de las fases opacificantes por MEB	48
4.1.2.2	Caracterización del vidrio Termocrisa por MEB-EDS	51
4.1.2.3	Determinación de la temperatura de separación de fases por templado e inspección visual	55
4.1.2.4	Análisis Térmico Diferencial del vidrio Termocrisa	56
4.1.2.5	Difracción de Rayos-X	60
4.1.2.6	Efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante	61
4.1.2.7	Efecto cuantitativo de la rapidez de enfriamiento en la dispersión de la fase opacificante	65
4.1.3	FÓRMULAS DE VIDRIOS OPACIFICADOS POR FOSFATOS	67
4.1.3.1	Efecto de cambios en la composición del vidrio Termocrisa en la temperatura de separación de fases	67
4.1.3.2	Producción industrial de artículos a partir de la fórmula que contiene 3.5%CaO y 3.55%P ₂ O ₅	67
4.1.3.3	Análisis y reducción de natas	69
4.2	ESTUDIO DE VIDRIOS OPACIFICADOS POR FLUORUROS	74
4.2.1	INTRODUCCIÓN	74

4.2.2	FÓRMULA MILENIA	75
4.2.2.1	Efecto de la historia térmica en la opacificación	75
4.2.2.2	Comportamiento TTO cuantitativo de la fórmula W1	77
4.2.2.3	Producción industrial de artículos con la fórmula Milenia	78
4.2.3	FÓRMULA DE OPACIDAD ESPONTÁNEA	91
4.2.3.1	Propiedades Físicas	91
4.2.3.2	Resistencia Química	91
4.2.3.3	Influencia del contenido de F y Na ₂ O en las propiedades del vidrio	97
4.2.3.4	Caracterización y análisis de las transformaciones de fases	101
4.2.4	FÓRMULA FLÚOR-FOSFATO	110
4.2.4.1	Caracterización por MO, MEB, Difracción de Rayos-X y ATD de las fórmulas M	110
4.2.4.2	Análisis térmico diferencial de vidrios de las fórmulas M	121
4.2.4.3	Análisis del comportamiento TTO de fórmulas M3, M3X, M6 y M6X	124
4.2.4.4	Efecto del F, BaO, Na ₂ O y P ₂ O ₅ alrededor de la fórmula M3X	128
4.2.4.5	Selección de fórmula y fusiones en horno piloto	138
4.2.4.6	Comportamiento cuantitativo TTO de vidrios de las fórmulas M3, M3-X y M3X-16	141
4.2.4.7	Producción industrial de vidrio ópalo con la fórmula M3X-16	143

5	DISCUSION	145
----------	------------------	------------

5.1	VIDRIOS OPACIFICADOS POR FOSFATOS	145
5.2	FÓRMULA MILENIA	150
5.3	FÓRMULA DE OPACIDAD ESPONTÁNEA	155
5.4	FÓRMULA FLÚOR-FOSFATO	158

6	CONCLUSIONES	163
----------	---------------------	------------

7	SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	167
----------	--	------------

8	LISTA DE FIGURAS	168
----------	-------------------------	------------

9	LISTA DE TABLAS	178
----------	------------------------	------------

10	REFERENCIAS	181
-----------	--------------------	------------

SÍNTESIS

En esta investigación se desarrollaron vidrios opacificados por fosfatos y/o fluoruros desde nivel laboratorio hasta la producción industrial con el objetivo de fabricar artículos de una opacidad superior a 0.9, demandada por el mercado internacional. Los vidrios se caracterizaron por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, espectrometría de dispersión de energía de rayos-X, análisis térmico diferencial y difracción de rayos-X. Además, se les determinó la opacidad, ablandamiento, expansión térmica, densidad y la influencia de la historia térmica en la opacidad. La investigación inicia con el análisis del vidrio Termocrisa* que se produce actualmente y que tiene una baja opacidad de 0.55-0.58. Se encontró que este vidrio se separa en dos fases en el acondicionador a 1320°C, que su fase opacificante es amorfa, de 1.7-3 µm de diámetro y rica en P, Ca, Si y O. Se encontró que sin cambiar la composición química de la fórmula Termocrisa, a mayor rapidez de enfriamiento a través de 1320°C se obtiene una dispersión fina, partículas de 300 nm, incrementando la opacidad hasta 0.8. Por otra parte, si se le agrega más P₂O₅ y CaO se mejora la opacidad hasta 0.8, sin embargo, esto aumenta la temperatura de separación de fases por lo que ésta crece, cristaliza e impide la producción. Para los vidrios con F se determinó el comportamiento Tiempo-Temperatura-Opacificación de varias fórmulas y se observó que las propiedades físicas se afectan por la volatilización del F. Tres fórmulas se llevaron a producción, se analizaron los defectos de los artículos y se hicieron recomendaciones para su corrección. Se determinó que la fórmula Milenia con 72%SiO₂, 3.5%Al₂O₃, 7.3%B₂O₃, 9%Na₂O, 1.75%CaO, 0.9%ZnO, 4.9%F, 0.25%K₂O opacifica hasta 0.8 al someterse a 620°C por 10 minutos por la precipitación de partículas de NaF de hasta 300 nm de diámetro. Se encontró que el incremento en F mejora la opacidad espontánea hasta 0.92 pero reduce la resistencia química. Se desarrolló un vidrio Flúor-Fosfato cuya fórmula contiene 68.4%SiO₂, 7%Al₂O₃, 2.3%B₂O₃, 10%Na₂O, 1%CaO, 2.6%BaO, 5%F, 2.7%K₂O y 1%P₂O₅ que es adecuado para la tecnología actual. Su procesamiento es estable aún con altos porcentajes de vidrio de reciclado, tiene un ahorro de más del 20% en el consumo de energía por tonelada respecto al vidrio Termocrisa y los artículos alcanzan una opacidad de 0.92 por tratamiento térmico en los hornos de recocido convencionales. El conocimiento generado es trascendente para la manufactura de vajillas de vidrio de alta opacidad.

* Marca Registrada de VITROCRISA S.A.

1 INTRODUCCIÓN

Como resultado de la globalización y la competitividad internacional, la industria del vidrio vive uno de sus grandes desafíos, la de incursionar en una *dinámica acelerada* de desarrollo de nuevos productos, para permanecer y cautivar los nuevos mercados internacionales [1].

Uno de los segmentos de mercado importantes para la industria nacional corresponde a la producción de artículos de mesa de vidrio ópalo. El término “Vidrio ópalo” se refiere a un vidrio que contiene una fase finamente dividida en partículas contenidas en una matriz vítrea transparente. Dicha fase tiene un índice de refracción diferente al de la matriz, por lo que el vidrio se comporta como un difusor de luz o como un material opaco. La fase opacificante puede ser amorfa o cristalina. El grado de opacidad de estos vidrios depende de la diferencia entre el índice de refracción de la fase opacificante y el de la matriz. Por lo tanto, existen varios tipos de vidrios ópalos, desde los que se observan translúcidos hasta los que son completamente opacos. Los agentes opacificantes que se utilizan industrialmente forman fluoruros, fosfatos o boratos, así como fases amorfas. La fabricación de los vidrios ópalos contempla el agregar alguno de estos agentes opacificantes en la materia prima para formar un compuesto que es soluble en el vidrio fundido y que se separa del resto del vidrio en forma de precipitados de una segunda fase durante el enfriamiento o por tratamiento térmico. La opacidad del artículo depende del tamaño, número y distribución de la fase dispersada, de tal forma que el control del grado de opacificación depende de la historia térmica del vidrio durante el enfriamiento, formado o tratamiento térmico [2].

La máxima difusión de la luz se logra cuando el tamaño de las partículas es del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la luz en el espectro visible. Si las partículas son más pequeñas, el vidrio es translúcido mientras que si las partículas son más grandes el vidrio que se obtiene es más frágil y de baja resistencia mecánica [3].

El momento en el que ocurre la separación de fases durante el proceso de manufactura permite clasificar los sistemas de composición que producen vidrios ópalos, Figura 1-1, en tres principales grupos:

a) Vidrios que opacifican a una temperatura superior a la de trabajo.

En estos vidrios la precipitación de la segunda fase ocurre generalmente en la etapa de acondicionamiento térmico, produciendo un artículo translúcido.

b) Vidrios de opacidad espontánea.

En este caso la opacidad se produce durante el enfriamiento y formado del artículo como resultado del crecimiento de cristales o de algún otro tipo de separación de fases en el vidrio [4].

c) Vidrios opacificados térmicamente.

Estos vidrios desarrollan poca o nula opacidad durante el formado, sin embargo, cuando los artículos se someten a temperaturas superiores al punto de recocido, ocurre la formación de los cristales o la separación de fases que produce la opacidad [4].

Generalmente, la cantidad de fase opacificante es menor al 10% en volumen, así que las propiedades físicas del vidrio son controladas principalmente por la composición de la matriz vítrea. Mientras que los vidrios de opacidad espontánea son más baratos de producir, el crecimiento de los cristales o el control de la separación de fases en los vidrios térmicamente opacificados requiere de un control cuidadoso lo cual permite lograr una opacidad muy uniforme [4].

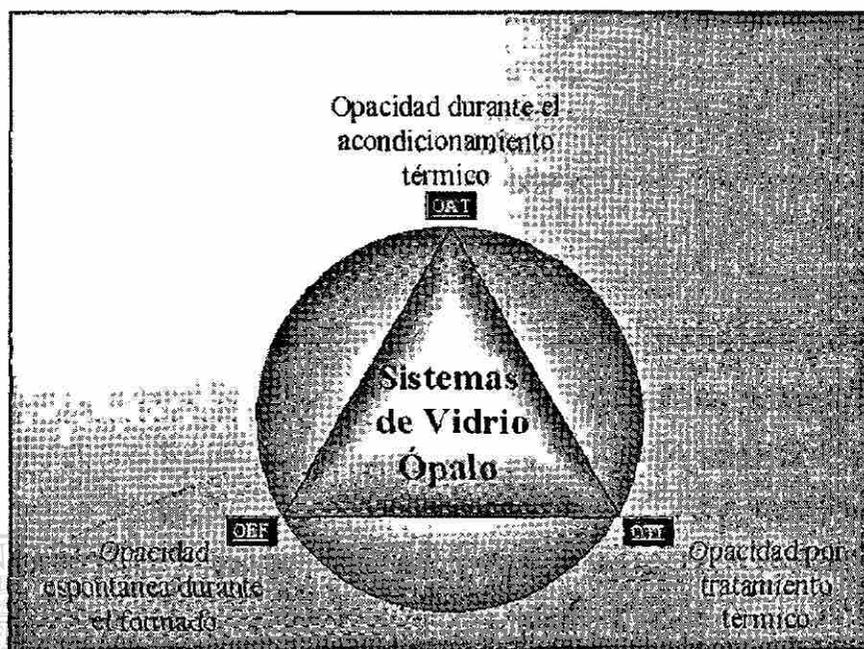


Figura 1-1 Clasificación de los vidrios ópalos según la etapa del proceso donde ocurre la separación de fases.

Desde hace más de 40 años la industria del vidrio nacional ha producido artículos fabricados a partir de fórmulas que contienen fosfatos de calcio como agentes opacificantes. Estos vidrios opacifican durante la etapa de acondicionamiento térmico y presentan una opacidad considerablemente baja con valores en el rango de 0.55 a 0.58. Esta característica lo sitúa en desventaja ante la fuerte e inminente competencia de artículos de alta opacidad importados y fabricados con plástico, cerámica o vidrio. Los artículos fabricados con vidrios que opacifican durante el formado o por tratamiento térmico tienen otros componentes químicos y una opacidad superior cuyo valor se encuentra en el rango de 0.80 a 0.90 [5].

Los vidrios ópalos tienen características, propiedades y condiciones de procesamiento específicas y delicadas. Tan solo el banco de patentes de los Estados Unidos reporta más de 50 inventos directamente relacionados con la producción de vidrio ópalo, los cuales abarcan vidrios opacificados por partículas de **distinta naturaleza** [6], [7], [8], [9], [10], [11] y [14].

La composición química del vidrio en conjunto con el procesamiento, son factores que determinan las características finales del producto, tales como opacidad, resistencia mecánica, resistencia al choque térmico, durabilidad química y las características de decorado [12], [13],[14], [15]. Los factores de contaminación ambiental, corrosión de moldes o refractarios también impulsan el desarrollo de nuevas fórmulas [16].

Los vidrios ópalo se caracterizan por ser transparentes en el estado de fusión, posteriormente y durante el enfriamiento ocurre la precipitación de partículas a nivel microscópico que lo transforman en un vidrio opaco. Estas partículas actúan como agentes dispersantes de luz [17]. Lo trascendente es que dicha transformación está directamente relacionada con la composición química del vidrio y con las condiciones de proceso. El conocimiento y dominio de dicha transformación es de vital importancia para lograr las características deseadas en el producto final. Es necesario contestar preguntas tales como: ¿En qué etapa del proceso ocurre la transformación?, ¿A qué velocidad ocurre?, ¿Cómo se puede controlar?, ¿Cómo se puede optimizar? [18]. Dado lo anterior, se necesita la generación, transferencia y aplicación práctica del conocimiento en Tecnología del Vidrio para concretar desarrollos tecnológicos enfocados a la **generación de nuevos productos de vidrio de intensa opacidad**, con mejores propiedades fisicoquímicas y de producción así como de mejores cualidades estéticas, que permitan hacerle frente a la competencia internacional y conquistar nuevos mercados.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

1.1 Objetivo General

El objetivo de la presente investigación es el de comprender, caracterizar y establecer los aspectos importantes que gobiernan las transformaciones de fases de los vidrios opacificados por fosfatos y/o fluoruros para definir parámetros que permitan el control de la transformación microestructural que ocurre durante su procesamiento y de esta forma contribuir al desarrollo de nuevos productos, de intensa opacidad y con las propiedades requeridas en las especificaciones demandadas por la competencia internacional.

1.2 Metodología

La metodología general que se siguió para el desarrollo de esta investigación se ilustra en la Figura 1-2. Inicialmente se selecciona el sistema vítreo a estudiar según la clasificación ilustrada en la Figura 1-1. Como respuesta a un análisis de las demandas del mercado, se establecen los requerimientos del producto en cuanto a consideraciones de diseño, propiedades del vidrio (opacidad) y las variables del proceso de manufactura. En el mismo sentido se clarifican las restricciones más importantes. Posteriormente se realiza una revisión bibliográfica relacionada al sistema vítreo seleccionado que incluye el análisis de artículos científicos y patentes. Con base en lo anterior se plantean objetivos específicos así como el plan de experimentación a seguir. A nivel laboratorio se realizan fusiones de 0.1-0.5 Kg de vidrio utilizando crisoles de porcelana o sílice y luego se determinan la opacidad y las propiedades físicas más importantes. Se seleccionan las fórmulas de interés y se procede a la caracterización microestructural de los vidrios obtenidos.

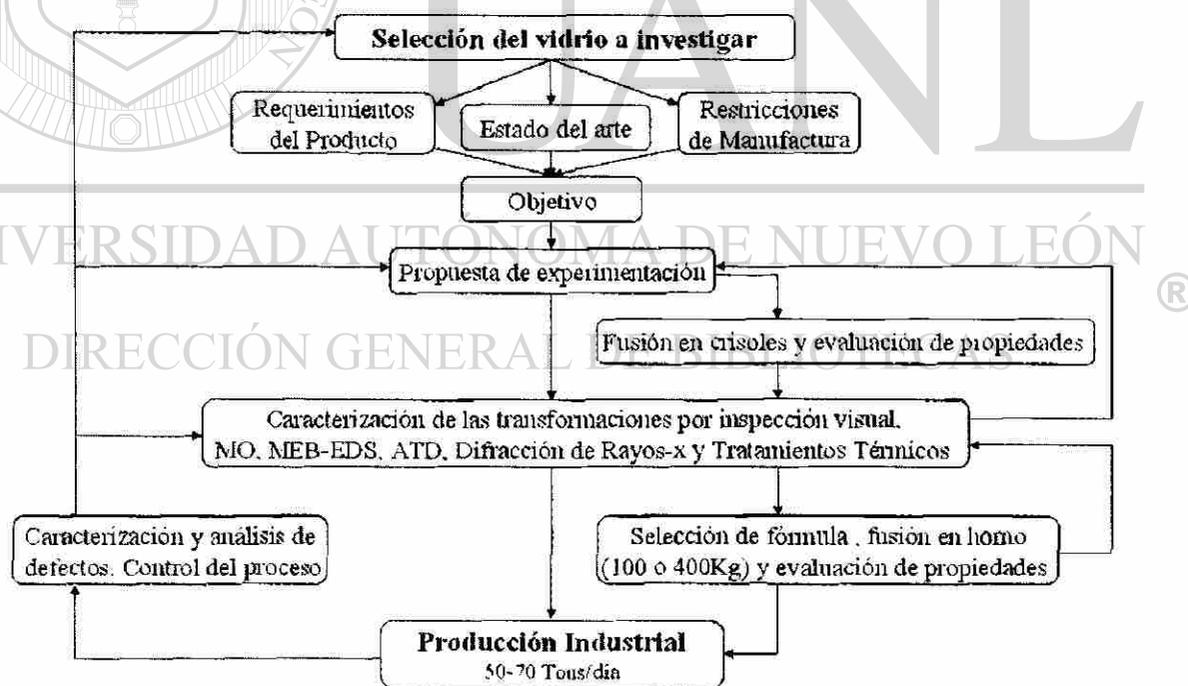


Figura 1-2 Diagrama que muestra la metodología general de esta investigación.

Se utilizan técnicas de análisis que incluyen la inspección visual, tratamientos térmicos isotérmicos y de enfriamiento continuo, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido en conjunto con espectrometría de rayos-X, análisis térmico diferencial y difracción de rayos-X. Estas técnicas experimentales permiten caracterizar las transformaciones de fases que ocurren en el sistema vítreo seleccionado determinando en forma cualitativa y cuantitativa el comportamiento Tiempo-Temperatura-Opacificación para la fórmula seleccionada. Con esto se establecen las condiciones óptimas para alcanzar la máxima opacidad posible en un sistema vítreo determinado.

Posteriormente se selecciona la fórmula de mejores características generales y se procede a realizar fusiones de 100-400 Kg en horno piloto. Nuevamente se obtienen mediciones de opacidad y se determinan las propiedades físicas. Finalmente se programa la producción a nivel industrial de 50-70 ton/día. En esta etapa es importante analizar lo que ocurre en la masa vítrea durante la fusión, acondicionamiento térmico, el formado y el tratamiento térmico. Aspectos tales como la estabilidad del vidrio a alta temperatura así como la desvitrificación son muy importantes. Por otra parte se caracterizan los defectos que se presentan y se proponen acciones para dar solución a los mismos.

La secuencia de pasos en la metodología indicada tiene variaciones según el sistema vítreo estudiado, sin embargo, el objetivo final es el mismo: **producir artículos competitivos de vidrio ópalo.**

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidrios del Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O)-(P}_2\text{O}_5\text{-RO)}$

Los desafíos que enfrentan las fórmulas de los vidrios opacificados por fluoruros tales como corrosión de refractarios y electrodos, volatilización de F y contaminación ambiental han promovido la continua búsqueda y desarrollo de vidrios opacificados por fosfatos para diversas aplicaciones. Los vidrios ópalos borosilicatos son resistentes al calor y se utilizan para fabricar artículos para hornear. Cuando se utiliza P_2O_5 en la composición, la opacidad resulta de la formación de cristales de apatita [19]. En los vidrios de opacidad espontánea a base de fosfatos la opacificación se desarrolla durante el formado, a temperaturas entre 600 y 900°C. La fase opacificante está constituida por fosfatos de metales alcalinotérreos aunque los metales alcalinos pueden participar en la constitución de fosfatos mixtos [20].

S.D. Stookey [3] patenta vidrios opacificados por fosfatos de bario al considerar que el fosfato de calcio produce artículos de menor opacidad que el F debido a la formación de una fase opacificante de mayor tamaño que además influye en una menor resistencia mecánica. Señala las desventajas de la fabricación de los vidrios opacificados por fluoruros e indica que sus vidrios tienen una opacidad tan densa como la de los mejores vidrios ópalos con F y que para que sean templables la temperatura de separación de fases debe ser menor a la temperatura de trabajo [3].

Cuando la temperatura de separación de fases es mayor a la temperatura de trabajo, la separación de fases se produce en forma prematura. En estas condiciones los núcleos tienden a unirse y a crecer para formar agregados en el vidrio ya sea porque la viscosidad de la matriz vítrea es muy baja o porque en ciertos casos el vidrio permanece mucho tiempo a esas temperaturas. Los agregados se transforman en piedras causando esfuerzos localizados y fragilidad. La Figura 2-1 muestra el dominio de composición de los vidrios de Stookey [3] en contraste con la composición del vidrio ópalo Termocrisa.

Cuando se incrementa la cantidad de agente opacificante la temperatura de separación de fases aumenta en forma considerable. La opacidad óptima resulta cuando la relación de fósforo y bario corresponden al compuesto $Ba_2P_2O_7$. Si se incrementa la cantidad de óxido alcalino se reduce la opacidad. Si se tiene poco óxido alcalino la temperatura de separación de fases aumenta. El óxido de boro y la alúmina tienen poco efecto en la opacidad y controlan las propiedades físicas del vidrio. La adición de otros óxidos alcalinotérreos aumenta la temperatura de separación de fases [3].

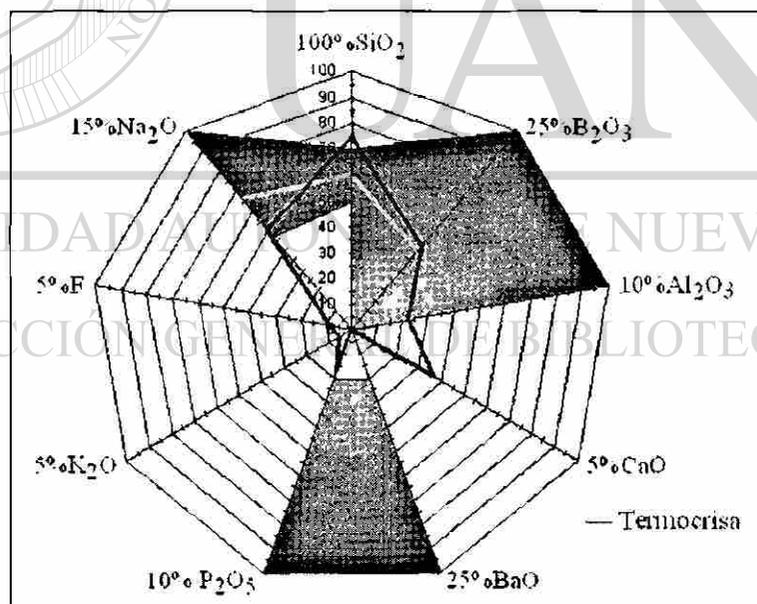


Figura 2-1 Dominio de composición de vidrios patentados por Stookey [3].

En estos vidrios la rapidez a la que ocurre la separación de fases es más lenta que en los vidrios opacificados por fluoruros. Esta es una desventaja considerable ya que esta diferencia debe compensarse en el tiempo de las operaciones de prensado o soplado. Los vidrios son adecuados para la producción de artículos de mesa y pueden ser coloreados al introducir agentes de color a la red vítrea [3].

Los vidrios desarrollados por Keul et al. [20] tienen una temperatura de separación de fases inferior a la temperatura de la vela, a la salida del acondicionador térmico. Esto evita el colapso de las partículas opacificantes. Estos vidrios opacifican durante el formado a temperaturas entre 900 y 600°C por la precipitación espontánea de partículas finamente distribuidas de fosfatos de calcio, lo cual hace posible que el vidrio sea templado con métodos de manufactura de alta velocidad. Los vidrios tienen una composición en el rango: 60-68%SiO₂, 5-12%B₂O₃, 4-8%Al₂O₃, 9-13.5%Na₂O, 3-5.5%P₂O₅, 1-2%CaO, la cual se muestra en la Figura 2-2. En estos vidrios se puede sustituir Na₂O por K₂O o Li₂O con materias primas de bajo costo y se puede incluir BaO, MgO, ZnO sin exceder el 1.5% de la composición total.

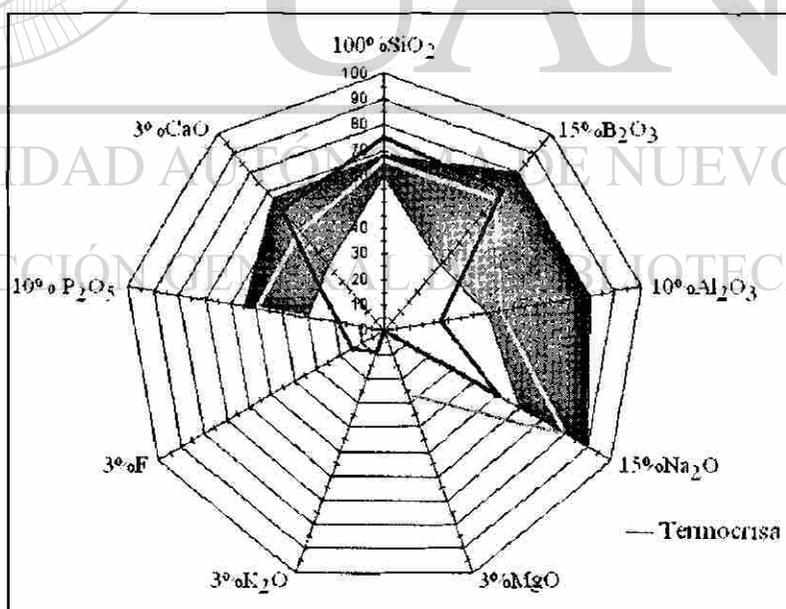


Figura 2-2 Dominio de composición de vidrios patentados por Keul et al. [20].

Estos óxidos tienen poco efecto en el fenómeno de opacificación, sin embargo actúan de manera favorable en otros aspectos, por ejemplo el BaO previene la desvitrificación. El óxido de calcio influye en la temperatura de separación de fases por lo que se debe usar un bajo porcentaje para que la opacificación ocurra durante el formado. Con menos de 1% no se obtiene buena opacidad y con más de 2% no se da la opacificación espontánea. Los óxidos alcalinos actúan como solventes. El límite inferior para Al₂O₃ previene la desvitrificación. La patente describe un vidrio de composición: 66%SiO₂, 10%B₂O₃, 4.5%Al₂O₃, 12%Na₂O, 5%P₂O₅, 1.5%CaO y 0.8%MgO. La materia prima se funde a 1500°C, se acondiciona térmicamente a temperaturas entre 1230–1280 °C y se moldea en máquinas automáticas. Se producen platos a una velocidad de 25–35 piezas por minuto. Los artículos se calientan entre 700-720°C y posteriormente se templan. Si se substituye SiO₂ por un poco de CaO sin cambiar los otros componentes se produce una fase opacificante gruesa en el alimentador incluyendo agregados cristalinos lo cual impide el templado [20].

Tryggve et al. [21] patentan composiciones de vidrios que opacifican por tratamiento térmico. Estos vidrios contienen de 78-85%SiO₂, 8.8-9.3%B₂O₃, 0.5-1.8%Al₂O₃, 3.2-3.4%Na₂O y de 2.6 a 7.6% de P₂O₅. El vidrio tiene bajo coeficiente de expansión térmica de 25-40x10⁻⁷/°C (0-300°C). Cabe señalar la ausencia de óxido de calcio, el bajo contenido de Na₂O y el notable incremento en P₂O₅ respecto al vidrio Termocrisa.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Rinehart [22] patenta composiciones de vidrios de opacidad espontánea, cuya resistencia mecánica se puede mejorar mediante el intercambio iónico con potasio a temperaturas inferiores al punto de deformación. Los vidrios desarrollan una capa de compresión relativamente profunda en tiempos prácticos, aumentando hasta 7 veces más su módulo de ruptura. Estos vidrios tienen una composición química en el rango: 39-51%SiO₂, 15-18%Na₂O, 1-4%K₂O, 4-13 %Al₂O₃, 1-5%ZrO₂, 10-18%P₂O₅, 0-7%CaO, 0-7%SrO y menos de 0.1%Li₂O, con: 19-22% de (Na₂O+K₂O) y de 5-7% de (CaO+SrO). La composición puede incluir pequeñas cantidades de elementos tales como: MgO, TiO₂, BaO, PbO, ZnO, B₂O₃ y colorantes, sin pasar del 10% de la

composición total. En comparación con el vidrio Termocrisa estos vidrios no tienen boro, tienen bajo contenido de SiO_2 , incorporan el óxido de zirconio y cantidades considerables de P_2O_5 , Al_2O_3 y Na_2O .

Lehman et al. [19] patentan un método para la manufactura de vidrios ópalos borosilicatos con el objetivo de reducir las emisiones de polvo y segregaciones de la materia prima. El método consiste en agregar el fósforo que se necesita para la opacificación en forma de ácido fosfórico, después de haber preparado la carga. Se usa piedra caliza, carbonato de calcio u óxido de calcio para la incorporación de calcio al vidrio.

Los vidrios ópalos patentados por Rheinberger et al. [8] contienen una fase continua y una fase discontinua dispersa en la anterior de un tamaño entre 150 y 250 nm. Estos vidrios se usan como material dental o como un constituyente de materiales dentales y tienen su composición en el rango: 53-62% SiO_2 , 0-0.9% B_2O_3 , 10-17% Al_2O_3 , 6-15% K_2O , 5-11% Na_2O , 2-7% CaO , 0-5.5% BaO , 0-8.5% SrO , 0.2-2% TiO_2 , 0-3% ZrO_2 , 2-5% P_2O_5 , 0-1% CeO_2 . El procesamiento de estos vidrios involucra la sinterización de polvo menor a 90 micras a una temperatura entre 880 y 1070°C y opcionalmente se les da un tratamiento térmico de 15 minutos a 4 horas entre 950-1100°C. Prácticamente estos vidrios no contienen óxido de boro y sí un marcado incremento en álcalis, alúmina, así como elementos opacificantes. Cabe señalar la presencia de BaO .

En 1996 Johansson et al. [7] patentaron vidrios ópalos libres de F que tienen composición en el rango: 56-60% SiO_2 , 3-5% Al_2O_3 , 12-14% Na_2O , 4-8% CaO , 0.1-2% BaO , 2-5% ZnO , 3-6% B_2O_3 , 7-10% P_2O_5 , 0.5-1.5% Li_2O , 0.1-1% Sb_2O_3 , 0.5-3% MgO . Estos vidrios tienen un coeficiente de expansión térmica de $80-110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, en el rango de temperatura de 20-300°C, lo cual hace posible que puedan combinarse con otros vidrios translúcidos o transparentes para la fabricación de lámparas. Estos vidrios tienen de 3-6% de B_2O_3 , un incremento considerable en álcalis, alúmina y de elementos opacificantes. Cabe señalar nuevamente la presencia de BaO y de óxido de litio.

Fosse et al. [6] patentan formulaciones para la producción de artículos de vidrio ópalo para envases de perfumes. Específicamente se patenta una fórmula que puede utilizarse en procesos productivos automáticos tales como las máquinas de secciones individuales (IS). El vidrio contiene: 65.1%SiO₂, 5.7%Al₂O₃, 9%Na₂O, 11.26%B₂O₃, 2.02%K₂O, 1.05%CaO, 2.65%BaO, 0.93%ZnO, 1.8%P₂O₅, 0.4%F, 0.04 CeO₂. El autor comenta sobre la problemática que se presenta en los contenedores de perfumes fabricados con vidrios opacificados con F. Indica que bajo cambios de temperatura y humedad en el almacén estos artículos originan olores persistentes e inaceptables, como a vinagre. Además, la superficie desarrolla una película (gel), la cual debe ser removida antes de llenar los artículos repercutiendo en el incremento del costo del artículo. El documento indica que el CaO define la naturaleza de la fase opacificante, el BaO tiene influencia en el tamaño de las partículas y que el ZnO interviene en la velocidad de crecimiento de las mismas. El CeO₂ actúa como agente nucleante. Con estas composiciones se mejora la resistencia a la humedad y el coeficiente de expansión térmica. La composición del vidrio Termocrisa está muy cerca de este grupo de vidrios. Se debe enriquecer con BaO y ZnO así como incrementar su contenido de alúmina, tal y como se muestra en la Figura 2-3. Cabe señalar el alto contenido de alúmina así como la incorporación de óxidos divalentes que tienen influencia importante en la formación de la fase opacificante. No se comenta si el vidrio ya tiene opacidad en el acondicionador o es de opacidad espontánea. Es probable que por el bajo contenido en CaO la opacificación se presente durante el formado.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La Tabla 2-1 muestra la composición de los vidrios del sistema SiO₂-Al₂O₃-(B₂O₃-Na₂O)-(P₂O₅-RO) patentados en Estados Unidos desde 1940 a la fecha, abarcando composiciones para distintas aplicaciones desde vidrios porosos, fabricación de vajillas, contenedores de perfume hasta aplicaciones dentales. La Tabla 2-2 presenta un resumen del efecto de los diferentes óxidos en las propiedades y en algunas condiciones de fabricación de artículos, además presenta los óxidos de una manera ordenada cubriendo los formadores de red, los elementos que forman fases opacificantes y los componentes que se agregan en menor concentración.

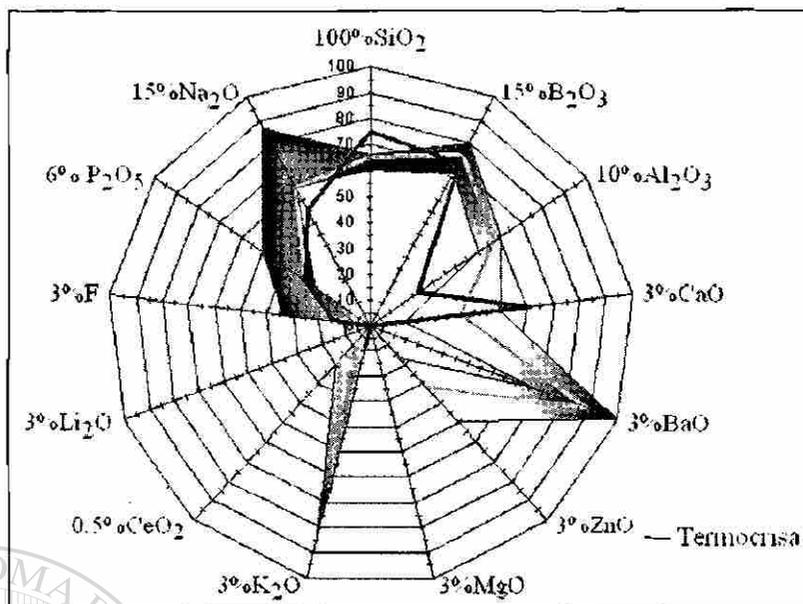


Figura 2-3 Dominio de composición de vidrios patentados por Fosse et al. [6].

Tabla 2-1 Composición química de vidrios opacificados por fosfatos

Oxido y/o Característica	Termocrisa	Fosse 1999	Johansson 1996	Rheinberger 1995	Rinehart 1977	Tryggve 1970	Keul et al. 1970	Stookey 1951	Plank 1949
SiO ₂	74.93	65.1	58	55.3	44	80.4	66.2	60	42
Al ₂ O ₃	2.21	5.7	4.1	13.2	10	0	4.5	5	4.2
B ₂ O ₃	10.63	11.26	4.3	0.2	-	8.8	10	10	40
Na ₂ O	7.62	9	13.3	5.7	18	3.2	12	10	8
P ₂ O ₅	1.79	1.8	8.7	2.7	15	7.6	5	4.5	5.8
F	0.43	0.45	-	-	-	-	-	-	-
CaO	1.83	1.05	5.8	5.7	5	-	1.5	-	-
BaO	-	2.65	0.6	4.8	-	-	-	10.5	-
MgO	-	-	-	-	-	-	0.8	-	-
ZnO	-	0.93	3.5	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	0.27	2.02	-	7.9	3	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	1.4	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	2.7	4.5	-	-	-	-
Expansión (10 ⁻⁷ /°C)	46	-	80-110	80-180	-	30-35	-55	-	-
Opacidad en:	Acondicionador	Durante Formado	No menciona	Durante Formado	No menciona	No menciona	Durante Formado	Durante Formado	-
Aplicación	Vajillas	Envase de Perfumes	Iluminación	Dental	Vajillas, Envase de perfumes	Vajillas, Envase de perfumes	Platos Templables	Artículos de Mesa	Vidrio Poroso

Tabla 2-2 Efecto de elementos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O)-(P}_2\text{O}_5\text{-RO)}$

Oxido	Efecto	Consecuencia al estar fuera del nivel de concentración establecido
SiO_2	Formador de Vidrio [6], [7].	Fuera del rango (60-66%) [6], (56-60%) [7] hay problemas de fusión y/o formado.
Al_2O_3	Incrementa la resistencia química y la viscosidad [6], [7].	4% previene la desvitrificación [20]. Menos de 3% [7] o 5% [6] perjudica el crecimiento de los cristales y la resistencia química. Con más de 8% se tienen problemas de fusión [6].
B_2O_3	Expansión térmica y en el crecimiento de cristales [6], [7].	Muy poco B_2O_3 (menos de 3%) deteriora el control de la fusión y el control del tamaño de los cristales [7]. Reduce la viscosidad a altas temperaturas y actúa de alguna manera en la formación de los cristales [6].
Na_2O	Viscosidad, expansión térmica y en el crecimiento de cristales [6], [7].	Con alta concentración se reduce la opacidad, con poco Na_2O la temperatura de separación de fases se incrementa [3]. Actúa como solvente. Na_2O debe estar en proporción con P_2O_5 y CaO . No se debe exceder de 13.5% ya que actúa como anti-opacificante [20]. Más de 14.5% reduce la viscosidad produciendo un vidrio corrosivo y con menor crecimiento de cristales [7].
Li_2O	Viscosidad, expansión térmica y en el crecimiento de cristales [7].	Más de 3% reduce la viscosidad produciendo un vidrio corrosivo y con menor crecimiento de cristales [7].
P_2O_5	Principal componente de los cristales que dan la opacidad [6], [7].	La fase opacificante está formada por fosfatos de metales alcalinotérreos (calcio) o una mezcla, aunque los metales alcalinos pueden participar en la constitución de fosfatos mixtos [20]. Si el contenido de P_2O_5 es menor a 7% los cristales no se forman. Si se incrementa el contenido de P_2O_5 a más de 10% se deteriora la resistencia química [7]. Es formador de fase opacificante [6].
F	Opacidad [6].	Formador de fase opacificante [6].
CaO	Define la naturaleza y forma de los cristales opacificantes y afecta la viscosidad [6], [7].	Con más fosfato de calcio no se produce el nivel de opacidad correspondiente a los vidrios de F, se obtienen fases grandes y un vidrio frágil [3]. El CaO influye en la temperatura de separación de fases. Con menos de 1% no se tiene buena opacidad, con más de 2% no ocurre la opacificación espontánea. Al sustituir SiO_2 por CaO se obtiene una fase gruesa en el alimentador con agregados cristalinos, lo cual impide el templado [20]. La forma, tamaño y velocidad de formación de los cristales se puede optimizar controlando la proporción de $(\text{CaO}+\text{MgO}):\text{BaO}:\text{ZnO}$ a 10:1:5 [7].
BaO	Opacidad: determina el tamaño de los cristales y tiene influencia en la viscosidad [6], [7].	El fosfato de bario produce una opacidad tan densa como el F. Si la temperatura de separación de fases es menor a la temperatura de trabajo el artículo se puede templar, la opacidad óptima resulta cuando la relación de fósforo y bario corresponde al compuesto $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [3]. Para uso dental [8] se tienen hasta 5.5%, para envases de cosméticos [6] hasta 3%. Determina el tamaño de la fase opacificante [6], [7]. Previene la desvitrificación [20].
ZnO	Opacidad y viscosidad [6], [7].	Actúa en la velocidad de crecimiento de la fase opacificante [6], [7].
MgO	Opacidad.	Mejora el control de la cristalización [7].
K_2O	Bajo costo.	La sustitución parcial de M_2O por K_2O o Li_2O es interesante cuando se pueden utilizar materias primas de bajo costo que contienen estos óxidos [20].
CeO_2	Nucleante [6].	Promueve la germinación de la fase opacificante [6].

2.2 Vidrios del Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O-F-RO)}$

Generalmente estos vidrios se fabrican mediante composiciones basadas en silicatos en las cuales se precipitan cristales de fluoruro de sodio o fluoruro de calcio [4]. Los vidrios de opacidad espontánea que desarrollan la fase opacificante de NaF presentan una opacidad blanca y densa debido a que su índice de refracción de 1.336 es mucho menor al de la matriz vítrea de 1.48 [23]. Los primeros desarrollos [24] se concentran en la aplicación de vidrio ópalo para la fabricación de bombillos que permiten reducir el brillo del filamento, además de producir iluminación directa e indirecta. H. Blau [25] indica que durante el enfriamiento de un vidrio de opacidad espontánea la nucleación y el crecimiento de la fase opacificante ocurren en forma simultánea. Si esto no ocurre, se obtiene un artículo transparente durante el formado el cual puede opacificar por tratamiento térmico.

Luego H. Blau [26] patenta vidrios ópalos que contienen de 65-80% SiO_2 , 5-9% Al_2O_3 , 13-16% Na_2O y al menos 3% de F determinado analíticamente. Uno de estos vidrios tiene la composición 72.2% SiO_2 , 6.1% Al_2O_3 , 14.8% Na_2O , 6.9F%(carga) y con al menos 3.7% de F en el vidrio, lo que corresponde a un 54% de F retenido. Dicha composición se ilustra en la Figura 2-4. Afirma que si se substituye el B_2O_3 y cualquier óxido divalente por Al_2O_3 , se reducen las pérdidas de F y que la presencia de humedad en la carga o de cualquier materia prima hidratada provoca la formación de HF y en consecuencia la reducción de F en el vidrio y la opacidad del artículo.

Los vidrios patentados por Duncan et al. [27] tienen un color marfil o ligeramente amarillo. Uno de estos vidrios tiene la composición 67.53% SiO_2 , 3.86% Al_2O_3 , 16.33% Na_2O , 4.11%F, 0.82% K_2O , 0.48% CaO , 5.11% TiO_2 , 1.16% CeO_2 , Figura 2-4. S.D. Stookey [28] desarrolla vidrios agregando Li_2O para promover y acelerar la formación de NaF y disminuir la temperatura de *liquidus* en 50-100°C. Esto ayuda a la incorporación de más cantidad de F, logrando una opacidad satisfactoria en uno o dos segundos en la producción de focos por soplado.

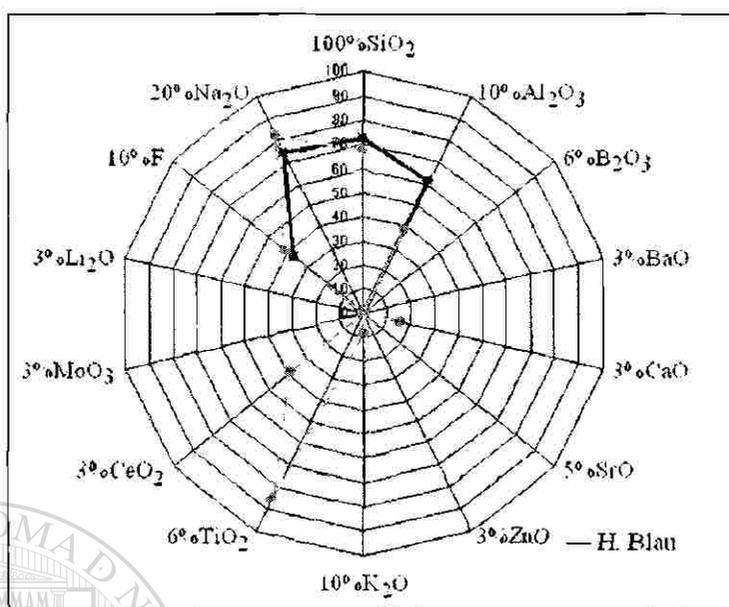


Figura 2-4 Comparación entre vidrios de H. Blau [26] y Duncan et al. [27].

Estos vidrios tienen de 55-75%SiO₂, 2-12%Al₂O₃, al menos 6%Na₂O, 12-20% total de óxido alcalino, 5-9%F, 0.5-3%Li₂O. La cantidad óptima de Li₂O es de 1%. El K₂O mejora la durabilidad química y la relación viscosidad/*liquidus*. El F acelera la opacificación pero aumenta la temperatura de *liquidus* y la desvitrificación. Se puede agregar hasta 6%, en forma individual o total, de óxidos divalentes. CaO, BaO y ZnO mejoran la durabilidad química pero reducen la rapidez de opacificación. Se puede incorporar hasta 6% de PbO y hasta 5% de B₂O₃ para ajustar el coeficiente de expansión. Se limita el uso de B₂O₃ por volatilización y remoción de F en la fusión (alrededor de 25%). Fibras obtenidas desde el estado de fusión de la fórmula sin Li son transparentes y con Li son completamente opacas. Específicamente se patenta la composición 65.6%SiO₂, 7.7%Al₂O₃, 8.4%Na₂O, **6.9%F (carga)**, 6.8%K₂O, 1%CaO, 0.9%Li₂O, 3%BaO y 0.4%As₂O₃, la cual se muestra en la Figura 2-5 [28].

Maumee et al. [29] patentan vidrios ópalos libres de litio y de óxidos de metales alcalinotérreos que contienen B₂O₃. Los vidrios tienen un bajo coeficiente de expansión térmica entre $65-75 \times 10^{-7}$ (0-300°C), son químicamente estables y se procesan en forma

convencional por prensado o soplado. Su composición se encuentra en el rango 70-75%SiO₂, 7-9%Al₂O₃, 7-9%Na₂O, 5-9%F, 3-7%K₂O, 1-3%B₂O₃, y hasta 0.4% de As₂O₃. La opacidad de estos vidrios disminuye al incorporar óxidos del tipo RO.

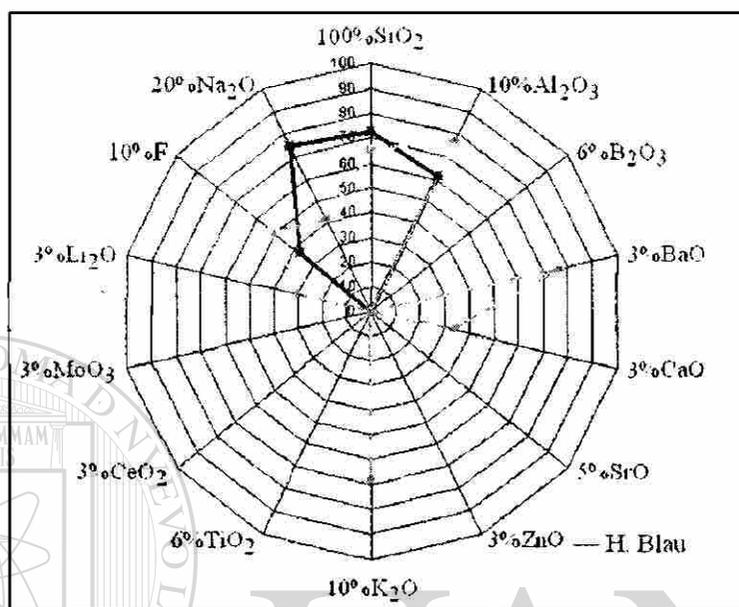


Figura 2-5 Comparación entre vidrios de H. Blau [26] y S.D. Stookey [28].

J.E. Flannery [2] patentó vidrios de opacidad espontánea por la formación de fluoruros de metales alcalinos y la incorporación de agentes que densifican la opacidad. Estos vidrios contienen 70-80%SiO₂, 1-3%Al₂O₃, 7-14%B₂O₃, 1.5-4%Li₂O, 0-10%R₂O, (R₂O: K₂O, Na₂O), 3-6%F y de 1-3% de un agente que densifica la opacidad tal como: MoO₃, WO₃ o As₂O₃. Durante el enfriamiento y formado ocurre la separación de fases de LiF, NaF y KF. Los vidrios tienen opacidad reversible, lo cual permite que al ser calentados pierdan la opacidad completamente sin que ocurra deformación de la pieza. Se cree que los óxidos que densifican la opacidad alteran la tensión superficial de la matriz vítrea y/o la fase opacificante. Si estos agentes no se incorporan, la opacidad resultante es pobre. Si se agregan en cantidades mayores al 3% pueden ocasionar la formación de otro tipo de cristales. Los óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, BaO, SrO, PbO, y ZnO) son excluidos del grupo de aditivos compatibles ya que incrementan

la temperatura a la que inicia la separación de fases. Aunque también forman fases opacificantes su concentración no debe pasar del 1% en total. Uno de estos vidrios tiene la composición 73.6%SiO₂, 1.86%Al₂O₃, 5.1%Na₂O, 4.74%F (vidrio), 2%Li₂O, 12.7%B₂O₃, 2%MoO₃ y se caracteriza por una temperatura de ablandamiento de 742°C y una temperatura de separación de fases de 670°C.

Uno de los desarrollos encaminados a mejorar simultáneamente la resistencia mecánica, opacidad, durabilidad química y brillo fue realizado por Boyd et al. [30] en 1977. Como parte de la experimentación se contempló la medición cuantitativa de la opacidad como función de la rapidez de enfriamiento, Figura 2-6. Estos vidrios tienen una composición en el rango 74-78%SiO₂, 5-9%Al₂O₃, 8-13%Na₂O, 3.5-4.5 %F (en el vidrio). Se caracterizan por un punto de ablandamiento superior a los 760°C, un punto de deformación superior a los 490°C y un coeficiente de expansión térmica en el rango $66-75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (0-300°C). Específicamente se patenta un vidrio de opacidad espontánea de composición 77%SiO₂, 6%Al₂O₃, 11.8%Na₂O, 1.2%K₂O, 4.5%F (vidrio) [30].

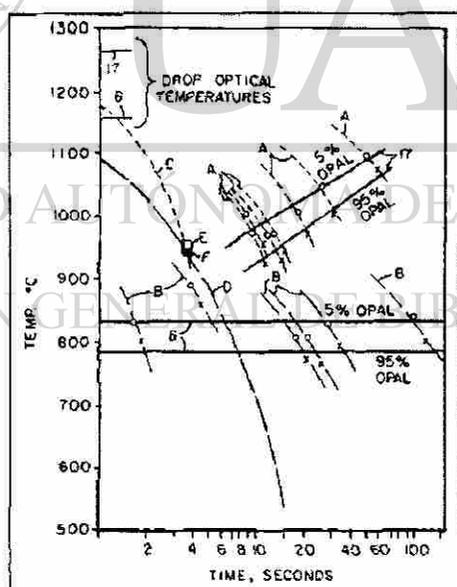


Figura 2-6 Temperaturas de inicio y fin de opacificación para dos fórmulas, en función de la rapidez de enfriamiento [30].

Este vidrio es similar al conjunto de vidrios desarrollados por H. Blau [25], la única diferencia es el menor contenido de Na_2O y el incremento en el F. La fase opacificante que se desarrolla durante el enfriamiento es NaF. Se pueden agregar otros elementos que no excedan en total 5%. Sustituir Na_2O por K_2O reduce la opacidad. Sustituir Na_2O por K_2O produce un vidrio transparente. La sustitución de parte de Na_2O por MgO o BaO reduce la opacidad. SrO y CaO incrementan la temperatura de separación de fases, no mejoran la opacidad y en concentraciones mayores del 1% la reducen. Sustituir parte de Na_2O por Li_2O mejora la rapidez de formación de NaF durante el enfriamiento, aumenta la temperatura de separación de fases, baja el coeficiente de expansión térmica y reduce la viscosidad en el rango de transformación [30].

Boyd et al. [23] analizaron el efecto del SrO en los vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O-F)}$, con especial interés en la resistencia química. Los vidrios patentados contienen al menos 74% de SiO_2 , 8-13% Na_2O , 5-9% Al_2O_3 , 3.5-5.5%F (vidrio), 0-2% K_2O (como impureza en materias primas de bajo costo), 3.5-5.5% SrO , 0-2.5% B_2O_3 y As_2O_3 como afinante y con ($\text{SrO}+\text{B}_2\text{O}_3$) entre 3.5 y 7. Se reporta que un vidrio con buena resistencia química tiene la composición 76.4% SiO_2 , 9.6% Na_2O , 6.5% Al_2O_3 , 4.5%F, 1.2% K_2O , 3.9% SrO , 2% B_2O_3 , estas composiciones se muestran en la Figura 2-7. Las fases opacificantes principales son NaF y SrF_2 . Los vidrios son blancos con un coeficiente de expansión térmica superior a los $65 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ y una resistencia a los ambientes húmedos satisfactoria. Boyd et al. [23] encontraron que el agregar SrO y B_2O_3 en rangos de concentración muy estrechos mejora la resistencia química de la superficie y la curva de viscosidad-temperatura. La presencia de iones Sr^{2+} tiende a bloquear la migración de iones de Na^+ a la superficie con lo que se incrementa la resistencia química y se favorece la retención de F en la etapa de fusión. Además, el SrF_2 nuclea alrededor de los 1400°C modificando la curva de viscosidad, facilitando el formado. Al formarse SrF_2 se precipita menos NaF. El índice de refracción del SrF_2 es inferior al de la matriz vítrea, lo cual reduce la opacidad. El B_2O_3 tiende a reducir la rapidez de nucleación y crecimiento de los cristales de NaF produciendo menor opacidad.

SrO y B₂O₃ hacen un vidrio más suave (el artículo se marca en el fondo durante el curado del decorado) y modifican el coeficiente de expansión térmica. Por lo tanto se deben fijar límites máximos en los niveles de concentración de estos elementos. En estos vidrios no ocurre la precipitación de KF. Se puede agregar hasta 2% de K₂O sin alterar las propiedades físicas o la opacidad, permitiendo el uso de materias primas de bajo costo que tienen K₂O como impureza (feldespato). Las pruebas de resistencia química involucran la reacción acelerada con la humedad y la deshidratación a 250°C. Posteriormente se evalúa la calidad de la superficie [23].

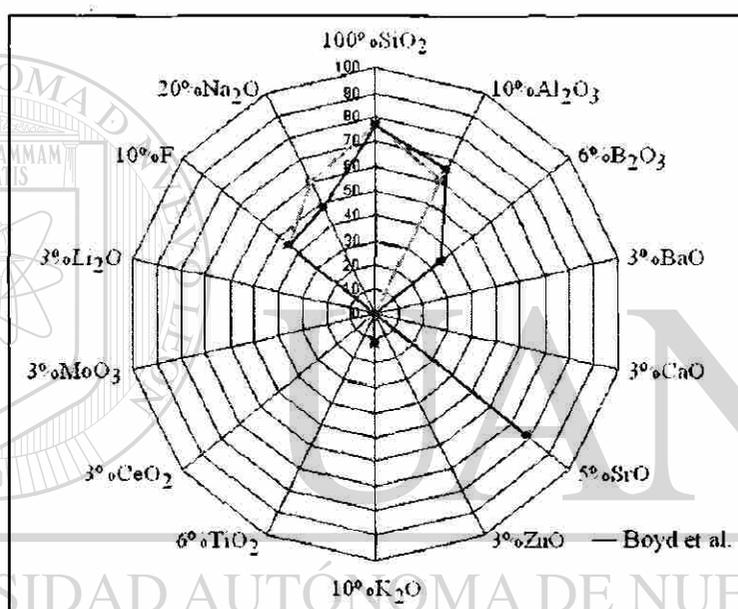


Figura 2-7 Composición de vidrios patentados por Boyd et al. [23].

Tabla 2-3 Pruebas para medir la resistencia química [23]

Prueba	1er paso	2do paso	Criterio
1	Un día a 50°C a 95% de humedad relativa.	-----	Inspección visual.
2	3 horas en H ₂ O a 100°C.	20min a 250°C	Búsqueda de agrietamiento de la superficie.
3	3 horas en autoclave a 120°C, vapor a una presión de 2 atm.	20min a 250°C	Búsqueda de agrietamiento de la superficie.

Si no se incorporan óxidos de metales alcalinotérreos los vidrios tienen baja resistencia química (4.4% de BaO o 2.9% de CaO). Los vidrios con B₂O₃ y SrO tienen buena durabilidad. Si el vidrio no tiene B₂O₃ es necesario agregar hasta 4% de SrO para alcanzar el nivel de resistencia química. El vidrio de composición 78.4%SiO₂, 9.6% Na₂O, 6.5%Al₂O₃, 4.5%F, 1.2%K₂O, 1.2%SrO, 2.6%B₂O₃ tiene un buen nivel de resistencia química, Figura 2-7 [23].

El interés por mejorar la durabilidad química de los vidrios opacificados por NaF se manifiesta en el invento de Lu et al. [31]. El invento consiste en el desarrollo de un tratamiento que se le da a los artículos para mejorar la durabilidad de su superficie contra el ataque acuoso. El método comprende la extracción de los iones de sodio de la superficie por inmersión en agua a una temperatura entre 50 y 100°C o soluciones ácidas acuosas diluidas al 0.5% por un tiempo de 0.25 a 5 minutos. Posteriormente la superficie se consolida con un tratamiento a una temperatura de 200-500°C por un tiempo de 1 a 60 minutos. Esto produce una superficie brillante, evitando cualquier migración de iones de sodio. La baja resistencia química de la superficie de estos vidrios se atribuye en parte a exceso de Na₂O. Los vidrios ópalos que pueden tratarse de la forma descrita se encuentran en el rango de composición 71-78%SiO₂, 5-9%Al₂O₃, 8-13%Na₂O, 3-6%F. Se puede agregar no más de 10% de los siguientes óxidos: K₂O, Li₂O, CaO, BaO, SrO, B₂O₃.

Estos vidrios son susceptibles a la corrosión acuosa, la cual resulta de la reacción del sodio de la superficie con la humedad y el CO₂ de la atmósfera [31]. También presentan agrietamiento o desprendimiento de una capa superficial de vidrio hidratado, usualmente en escala microscópica. Este fenómeno se induce por la rutina de lavado y calentamiento a la que se someten los artículos durante su uso [31]. Este comportamiento depende de la composición química y de la historia térmica. Sin embargo, es difícil controlar ambos aspectos con el propósito de mejorar la resistencia química y al mismo tiempo tener buena opacidad. Si durante el tratamiento se remueve demasiado Na₂O, la superficie se agrietará durante la etapa de calentamiento.

Si se remueve poco Na_2O la superficie se atacará durante el uso del artículo. Se cree que lo que ocurre al exponer la superficie del vidrio a un medio acuoso caliente es un intercambio de iones Na^+ por H_3O^+ , mientras que en el siguiente paso, el calentamiento consolida la capa hidratada libre de sodio, mejorándose la resistencia química. El tratamiento térmico posterior debe deshidratar la superficie del vidrio evitando la migración de iones de Na^+ del interior. Cabe señalar la efectividad del tratamiento de inmersión por 30 segundos en una solución acuosa de H_2O -0.1% H_2SO_4 a 95°C y un tratamiento posterior a 385°C durante 11 minutos. En la prueba acelerada de corrosión acuosa (a 50°C y 98% de humedad relativa) no hay deterioro de la superficie en al menos 12 semanas de prueba continua [31].

Los vidrios desarrollados por Dumbaugh Jr. [4] requieren de un tratamiento térmico para opacificar, tienen una viscosidad adecuada a bajas temperaturas de fusión (1400°C) y una resistencia a ambientes acuosos satisfactoria. Estos vidrios contienen de 69-75% SiO_2 , 3-7% Al_2O_3 , 7-12% Na_2O , 3.5-4.5% F , 0.8-3.8% CaO y 4-8% B_2O_3 . Específicamente se patenta la composición 71.45% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 10.1% Na_2O , 3.9% F (vidrio), 2.5% CaO y 6.3% B_2O_3 , la cual se ilustra en la Figura 2-8. Este vidrio tiene un punto de ablandamiento de 712°C , un coeficiente de expansión térmica de $69 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, una temperatura de separación de fases de 1050°C y una resistencia a los ambientes acuosos de 7.6 microgramos de $\text{Na}_2\text{O}/\text{cm}^2$. Para ajustar el comportamiento durante la fusión y formado o las propiedades físicas y químicas el contenido total de los óxidos compatibles no debe pasar del 4%. Por ejemplo, se le puede agregar hasta 3% de K_2O , hasta 2% de ZnO y hasta 0.25% de As_2O_3 . La volatilización de F depende de los parámetros de fusión, se puede perder de 10 hasta 50%. Las emisiones de F representan un serio problema de contaminación. El tratamiento térmico para la formación de NaF se realiza entre 675°C - 725°C . Por ejemplo, en la patente se comenta que una práctica conveniente es un tratamiento de una hora a 700°C . El incremento en CaO provoca un aumento en la temperatura del *liquidus*, la cual no debe ser mayor a 1150°C . La sustitución de Na_2O por CaO mejora la resistencia química. La reducción de B_2O_3 mejora la opacidad pero disminuye la resistencia química.

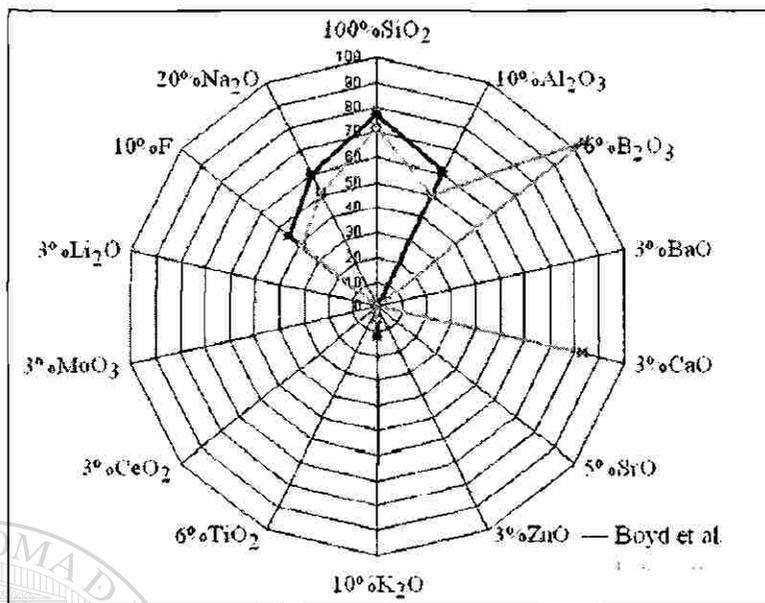


Figura 2-8 Comparación entre vidrios de Boyd et al. [23] y Dumbaugh Jr. [4].

Barlier et al. [11] patentan la forma de obtener vidrios con tonos desde el blanco-crema hasta el beige mediante un sistema de color a base de Fe-S y controlando el estado redox utilizando carbón. Estos vidrios contienen de 71-73%SiO₂, 7-9%Al₂O₃, 10.5-12.5%Na₂O, 4-5.25%F, 1-3%B₂O₃, 0.2-1.5%CaO, 1.7-3%BaO, 0-0.5%ZnO. Los vidrios se utilizan especialmente en la fabricación de artículos de mesa. Específicamente se patenta un vidrio blanco de composición 72.51%SiO₂, 8.2%Al₂O₃, 11.5%Na₂O, 4.25%F, 2.0%B₂O₃, 0.7%CaO, 2.2%BaO. El tono crema se obtiene con 110 ppm de Fe con Fe³⁺/Fe²⁺ igual a 0.3 y 10 ppm de S⁻² con S⁻²/S igual a 0.33 y 0.08%ZnO. El tono beige se obtiene con 175 ppm de Fe con Fe³⁺/Fe²⁺ igual a 0.1 y 145 ppm de S⁻² con S⁻²/S igual a 0.75 y 0.35%ZnO. Los límites superiores en la concentración de Na₂O, CaO y F se determinan por la durabilidad química deseada. Al₂O₃ y B₂O₃ mejoran la durabilidad química pero disminuyen la opacidad. Esta composición permite que el vidrio opacifique durante el formado, sin embargo esto no excluye la aplicación de un tratamiento térmico complementario de algunos minutos, especialmente cuando el método de formado involucra un enfriamiento rápido. En estos vidrios, las fases cristalinas que se desarrollan son NaF, CaF₂, BaF₂ y/o SrO [11].

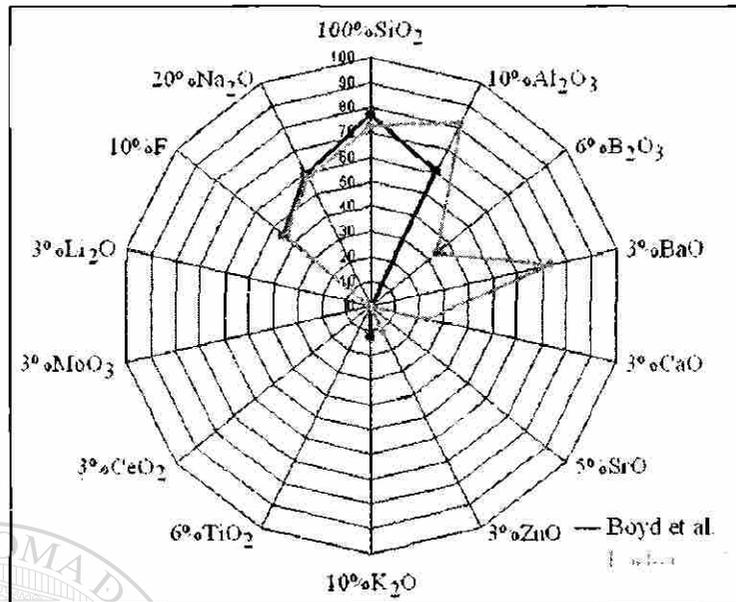


Figura 2-9 Comparación entre vidrios de Boyd et al.[23] y Barlier et al. [11].

En 1987, Barlier et al. [10] patentan la composición de vidrio ópalo de un tono crema, el cual es más estable en producción. El tono es el resultado de la asociación del Fe_2O_3 , con el TiO_2 y/o As_2O_3 y/o CeO_2 , así como con la adición de nitratos. El tono se debe a la formación de grupos $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$. Los vidrios tienen de 70-73% SiO_2 , 6-9% Al_2O_3 , 10.5-13% Na_2O , 4-5.5% F , 0.5-3% B_2O_3 , 0.2-1.7% CaO , 1-3% BaO , 0.1-0.25% Fe_2O_3 , 0.1-0.7% TiO_2 , 0.05-0.4% As_2O_3 , 0-0.2% CeO_2 . La opacidad depende de la composición química, la rapidez de enfriamiento durante el formado y el tratamiento térmico. El vidrio de mejor opacidad tiene 72.5% SiO_2 , 8.34% Al_2O_3 , 11.05% Na_2O , 4.78% F , 2% B_2O_3 , 0.77% CaO , 2.21% BaO , con 0.15% Fe_2O_3 , 0.02% TiO_2 , 0.19% CeO_2 , Figura 2-10. Mientras que la fórmula que da el mejor tono está constituida por 72.15% SiO_2 , 8.37% Al_2O_3 , 11.09% Na_2O , 4.66% F , 2% B_2O_3 , 0.77% CaO , 2.23% BaO , con 0.15% Fe_2O_3 , 0.27% TiO_2 , 0.16% As_2O_3 , 0.11% CeO_2 . El vidrio puede contener hasta 2.5% de K_2O o hasta 1.5% Li_2O aunque esto no representa una ventaja significativa [10].

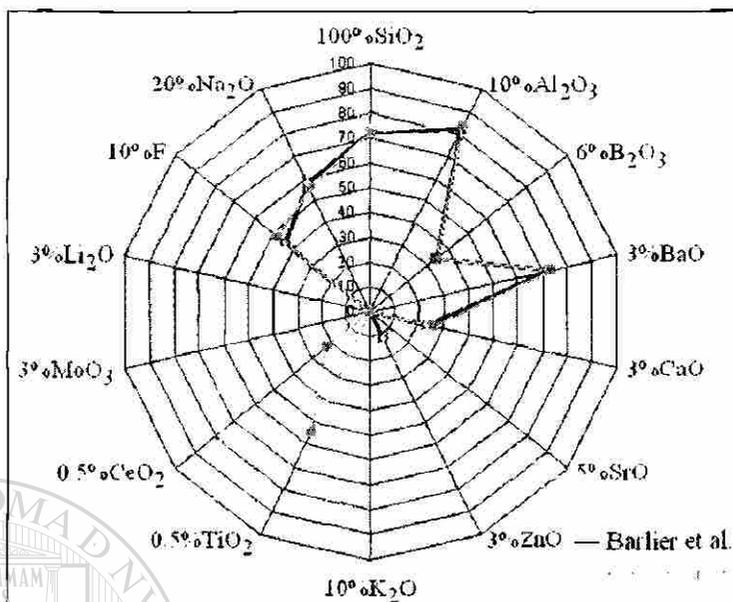


Figura 2-10 Comparación entre vidrios de Barlier et al. [10], [11].

La Tabla 2-4 muestra la composición de los vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O-F-RO)}$ patentados desde 1930 a la fecha. La Tabla 2-5 presenta un resumen del efecto de los diferentes componentes en las propiedades y en algunas condiciones de fabricación de artículos. Los diferentes componentes se presentan de una manera ordenada cubriendo los formadores de red, los elementos que forman fases opacificantes, aceleradores de la opacificación y elementos que mejoran la resistencia química del vidrio.

Es importante establecer en forma cualitativa y cuantitativa los parámetros que gobiernan las transformaciones de fases de los vidrios de este sistema, el impacto del contenido de F del vidrio en las características de procesamiento así como el desarrollo de la medición de las propiedades físico-químicas necesarias.

Tabla 2-4 Composición química de vidrios opacificados por fluoruros

Óxido y/o Característica	Barlier 1987	Barlier 1985	Barlier 1985	Dumbaugh 1984	Boyd 1978	Boyd 1977	Flannery 1972	Maumee 1971	Stookey 1960	Duncan 1954	Blau 1940
SiO ₂	72.5	72.5	72.5	71.45	76.4	77	73.6	72.1	65.6	67.5	79.1
Al ₂ O ₃	8.34	8.2	8.2	5	6.5	6.0	1.86	7.86	7.7	3.86	5.7
B ₂ O ₃	2	2	2	6.3	2	-	12.7	2	-	-	-
Na ₂ O	11.05	11.5	11.5	10.1	9.6	11.8	5.1	8.5	8.4	16.3	13.3
F	4.78	4.4	4.3	3.9	4.5	3.9	4.74	8	6.9	4.11	3.7
CaO	0.77	0.7	0.7	2.5	-	-	-	-	1	0.48	-
BaO	2.21	2.2	2.2	-	-	-	-	-	3	-	-
ZnO	-	0.35	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	2.0	-	0.9	-	-
MoO ₃	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	3.9	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	0.5	1.2	1.22	-	4.7	6.8	0.82	-
TiO ₂	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	5.11	-
Fe	0.149	0.018	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
CeO ₂	0.19	-	-	-	-	-	-	-	-	1.16	-
S	-	0.020	0.007	-	-	-	-	-	-	-	-
As ₂ O ₃	-	-	-	0.25	-	0.2	-	0.1	0.4	-	-
Expansion Térmica (10 ⁻⁷ /°C)	-	-	-	69	68.5	72	47.5	-	-	-	-
Ablandamiento (°C)	-	-	-	712	757	773	742	-	-	-	-
Temperatura de Recocido (°C)	-	-	-	535	576	562	560	-	-	-	-
Temperatura de Deformación (°C)	-	-	-	492	535	509	522	-	-	-	-
Opal líquido	-	-	-	1050	-	860	670	-	-	-	-
Resistencia Química	-	-	-	7.6µg/cm ² de Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-
Color	Crema	Beige	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Marfil	Blanco

* F en la carga

Tabla 2-5 Efecto de los elementos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O-F-RO)}$

Óxido	Efecto	Consecuencia al estar fuera del nivel de concentración establecido
SiO_2	Formador de vidrio.	Menos de 70% el artículo se deforma durante los tratamientos térmicos [10].
Al_2O_3	Durabilidad química.	Más de 9% disminuye la opacidad y se dificulta la fusión y Menos de 6% disminuye la durabilidad química [10].
Na_2O	Formador de fase Opacificante.	Forma la fase opacificante NaF. Menos de 10.5% Disminuye la opacidad. Más de 13% disminuye la durabilidad química y se complica el procesamiento [10].
F	Formador de fase Opacificante.	Principalmente forma NaF, además de BaF_2 , CaF_2 y SrF_2 [10]. [11]. Menos de 4 % disminuye la opacidad, más de 5.5% disminuye la durabilidad química y se complica el procesamiento. Más de 4.5% no es conveniente [10].
Li_2O	Acelera la formación de la fase opacificante durante el enfriamiento y formado.	La cantidad óptima de Li_2O es de 1%. Acelera la formación de la fase opacificante, para mejorar la producción en máquinas de alta velocidad. Disminuye la temperatura de líquidus en $50^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$, permitiendo la incorporación de más cantidad de F [28]. Sustituir Na_2O por Li_2O mejora la precipitación en el formado, incrementa la temperatura de inicio de opacificación, disminuye el coeficiente de expansión térmica y reduce la viscosidad en el rango de transformación [30].
MoO_3 WO_3 As_2O_3	Agentes densificantes de la opacidad.	Se agrega de 1-3%, si estos agentes no se incorporan, la opacidad resultante es pobre en los vidrios de la patente de la referencia [2].
B_2O_3	Durabilidad química, expansión térmica, curva de viscosidad.	La disminución de B_2O_3 mejora la opacidad pero disminuye la resistencia química [4]. 1.2% SrO , 2.6% B_2O_3 dan un buen nivel de resistencia química. Si el vidrio no tiene B_2O_3 es necesario agregar hasta 4% de SrO para alcanzar el mismo nivel de resistencia química. El B_2O_3 tiende a reducir la rapidez de nucleación y crecimiento de los cristales de NaF [23]. Se limita por la volatilización de F. Ajusta el coeficiente de expansión [28]. Ayuda a obtener temperaturas de trabajo compatibles con los equipos convencionales. Más de 3% reduce la opacidad [10].
BaO	Durabilidad química.	No está claro el efecto del BaO en el vidrio. Reduce la opacidad espontánea [28]. Más de 3% reduce la opacidad [10]. Sustituir Na_2O por BaO reduce la opacidad [30].
CaO	Durabilidad química.	Sustituir Na_2O por CaO mejora la resistencia química [4]. Reduce la opacificación espontánea [28]. Más de 1.7% disminuye la durabilidad química, forma muy poco CaF_2 [10]. Incrementa la temperatura de separación de fases, no mejora la opacidad y en concentraciones mayores del 1% reduce la opacidad [30].
SrO	Durabilidad química.	Mejora la resistencia química de la superficie y la curva de viscosidad-temperatura [23]. Forma SrF_2 si el vidrio tiene más de 3.5%, precipita a 1400°C , SrF_2 no incrementa la opacidad. Los iones de Sr^{2+} favorecen la retención de F en la etapa de fundición [23].
ZnO	Durabilidad química.	Reduce la opacidad espontánea [28].
K_2O	Durabilidad química y ajuste de propiedades.	No Forma fase opacificante. Ayuda en la durabilidad química y en la relación viscosidad/líquidus [28]. Incrementar K_2O reduciendo Na_2O disminuye la opacidad. Se puede agregar hasta 2% de K_2O sin alterar las propiedades físicas del vidrio, incluyendo la opacidad, permitiendo el uso de materias primas de bajo costo que se utilizan para incorporar Na_2O a la fórmula, las cuales contienen K_2O como impurezas [23].
H_2O Carga	Pérdida de F.	Forma HF, reduce F en el vidrio y la opacidad [26].

3 EXPERIMENTACIÓN

3.1 Obtención de vidrio

Los vidrios analizados y desarrollados en este trabajo se obtuvieron de algunas de las siguientes formas:

- a) Por fusión de muestras de vidrio Termocrisa, en crisoles de porcelana, en horno de resistencias eléctricas de MoSi_2 con temperatura programable.
- b) Por cálculo, mezcla de materias primas y fusión 0.5 Kg de mezcla vitrificable a 1400°C durante una hora en crisoles de sílice mediante un horno calentado con quemadores gas/aire y controlando la temperatura con pirómetro óptico.
- c) Por fusión de 100 y/o 400 Kg de mezcla vitrificable en horno piloto calentado por quemadores gas/aire, controlando la temperatura por pirómetro óptico.
- d) Por producción de artículos a escala industrial utilizando un horno tipo "End Port" con formado en prensa y acción centrifuga.

En la sección 3.7 se presentan las tablas que muestran el cálculo del % en peso de los óxidos a partir de las mezclas vitrificables. Cabe aclarar que en algunas tablas no se incluye la aportación de los elementos que aparecen como impurezas en las materias primas utilizadas, tales como el K_2O , MgO , SrO , TiO_2 , Fe_2O_3 y el As_2O_3 que se utiliza como afinante. Estos componentes en conjunto puede llegar a representar hasta 0.5% de la fórmula.

3.2 Determinación de propiedades de interés

A los vidrios obtenidos a partir de las fusiones a nivel laboratorio, horno piloto y escala industrial se les determinó la opacidad mediante el uso de un espectrofotómetro y el procedimiento estándar de la Planta, el cual se basa en la determinación de las coordenadas cromáticas según el estándar de la Comisión Internacional de Iluminación [32], el coeficiente de expansión térmica (expansión) [33], la temperatura de ablandamiento (ablandamiento) [34], la densidad [35] y la resistencia química [36].

3.3 Caracterización microestructural

Para la determinación de la forma, tamaño y distribución de las fases opacificantes se utilizó microscopía óptica (MO) convencional utilizando un microscopio Olympus, modelo PMG3. Dependiendo de la etapa de la investigación, se utilizaron 3 tipos de Microscopios Electrónicos de Barrido (MEB) equipados con sus respectivos detectores para el microanálisis por espectrometría dispersiva de energía de rayos-X (EDS). Las imágenes de la superficie de las muestras analizadas se obtuvieron con el detector de electrones secundarios (IES) y en algunos casos con el detector de electrones retrodispersados (IER). Los equipos utilizados fueron:

- a) Jeol -JSM-35C / Kevex
- b) Zeiss-DSM 960 / Kevex, Delta Class Analyzer
- c) LEICA S 440 / Oxford Analyzer

Con el propósito de revelar las fases opacificantes y obtener un buen contraste al realizar observaciones por microscopía óptica o electrónica, muestras de vidrio opacificado por precipitación de fluoruros de calcio fueron sometidas a ataque químico en soluciones acuosas al 5, 10 y 15% en volumen de HF, en baño de ultrasonido a diferentes tiempos de inmersión, para de esta forma obtener las condiciones óptimas de concentración y tiempo de ataque. Después del ataque químico las muestras eran

preparadas depositando en su superficie una película conductora de Au para posteriormente realizar la caracterización por MEB. Además, se utilizó MEB-EDS para analizar los compuestos que se originan del proceso de corrosión de la superficie de artículos opacificados con F.

3.4 Naturaleza de las fases por Difracción de Rayos-X

Para establecer la naturaleza de las fases opacificantes en las fórmulas de interés se utilizó la técnica de difracción de rayos-X. Se utilizó un difractómetro SIEMENS D-5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ con tiempo de exposición variable dependiendo de la muestra a analizar y el método de polvos. Se utilizó el banco de datos del equipo para identificar los compuestos de las fases cristalinas.

3.5 Comportamiento Tiempo-Temperatura-Opacificación (TTO)

Para establecer la respuesta de los vidrios obtenidos de las distintas fórmulas a tratamientos térmicos isotérmicos, se fabricaron fibras de vidrio de un diámetro de entre 0.7-1mm utilizando la técnica que se emplea para la formación de las fibras que se utilizan para determinar el punto de ablandamiento [34]. Se hicieron fibras de los vidrios que se obtuvieron a partir de fusiones en crisol, horno piloto y de los artículos fabricados a escala industrial. Las fibras fueron sometidas a tratamientos térmicos a temperaturas desde los 600°C en adelante, considerando tiempos desde 1 a 60 minutos en el horno que se utiliza para la medición del punto de ablandamiento [34]. Las fibras eran transparentes debido al enfriamiento rápido que sufren durante su elaboración y luego adquieren la opacidad según el tiempo y la temperatura. Las fibras se colocaban sobre una hoja de contraste para visualizar el cambio de opacidad en función del tratamiento, Figura 3-1. Para determinar el comportamiento TTO cuantitativo y utilizar los resultados para establecer la historia térmica a seguir en el horno de recocido, se extraían discos de vidrio obtenido a partir de crisoles o del fondo de artículos formados con las dimensiones especificadas por el procedimiento de medición de opacidad, 4.5 cm de

diámetro y 2.8 mm de espesor. Luego se sometían al tratamiento térmico isotérmico programado y se medía dicha propiedad.

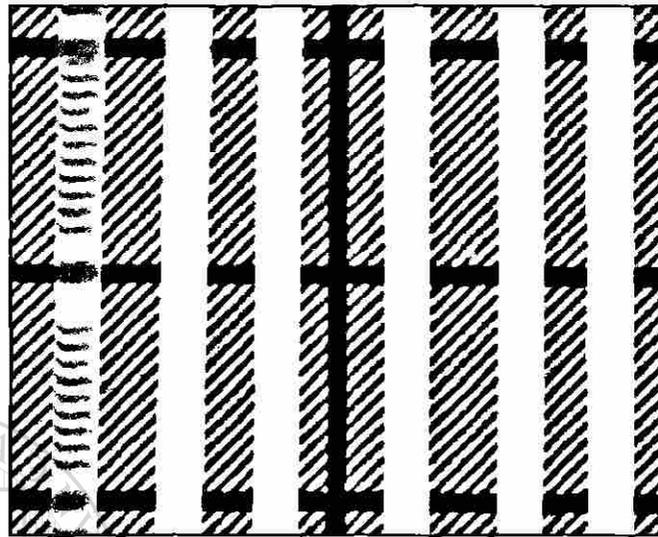


Figura 3-1 Incremento progresivo de la opacidad en fibras tratadas térmicamente.

3.6 Análisis Térmico Diferencial

El análisis térmico diferencial (ATD o DTA por sus siglas en inglés de “Differential thermal analysis”) del vidrio Termocrisa se realizó con un equipo marca NETZCH modelo 404. Este equipo se utilizó para detectar las transformaciones de fases que ocurren en el vidrio Termocrisa y para establecer las variaciones en las mismas debidas a los cambios en la composición química. Se utilizaron crisoles de platino y alúmina como material de referencia y aire como atmósfera. El vidrio era pulverizado en mortero de ágata antes de realizar la prueba o era colocado en trozo cuando se analizaban las transformaciones durante el enfriamiento. También se utilizó este aparato para establecer en forma cuantitativa el efecto de la rapidez de enfriamiento en la dispersión de la fase opacificante en el vidrio Termocrisa. El vidrio se colocaba en crisoles de alúmina y posteriormente era calentado a una temperatura en la que permanecía en estado monofásico, 1400°C. Posteriormente se enfriaba a una rapidez controlada y finalmente se realizaba la caracterización microestructural por MO. Los vidrios opacificados por fluoruros fueron caracterizados con un analizador térmico de

TA Instruments, modelo SDT 2960. Se utilizaron crisoles de platino y alúmina como material de referencia, además de aire como atmósfera y una rapidez de calentamiento y enfriamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El vidrio era pulverizado en mortero de ágata antes de realizar cada prueba.

3.7 Materiales estudiados

3.7.1 Vidrios opacificados por fosfatos

3.7.1.1 Caracterización del vidrio Termocrisa

Se caracterizó el vidrio Termocrisa que se produce a escala industrial. Se determinaron las características microestructurales por MEB-EDS, las temperaturas de transformación por ADT e inspección visual así como la naturaleza de la fase opacificante por difracción de rayos-X.

3.7.1.2 Determinación de la temperatura de separación de fases por templado e inspección visual.

Muestras de vidrio ópalo Termocrisa fueron colocadas en crisoles de porcelana y llevadas hasta una temperatura de 1400°C en un horno de resistencias eléctricas de MoSi_2 . La temperatura se mantenía por 20 minutos, posteriormente se extraía un crisol y se sumergía en agua con agitación. Visualmente y luego con el microscopio estereográfico se inspeccionaba la superficie del vidrio que se había enfriado rápidamente. Si se encontraba que el vidrio era completamente transparente se reducía la temperatura del horno en 10°C , se realizaba la estabilización térmica y se repetía el proceso de templado e inspección. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar la temperatura en la que la superficie del vidrio había opacificado.

3.7.1.3 Efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante

Para el estudio a nivel laboratorio del vidrio Termocrisa se utilizaron crisoles de porcelana y un horno de alta temperatura con elementos térmicos de MoSi_2 , marca Thermolyne. Se colocaron tres crisoles de porcelana con 100 gramos de vidrio ópalo cada uno a una temperatura de 1350°C . Después de una hora de estabilización a dicha temperatura uno de los crisoles fue extraído del horno y sumergido en un contenedor de agua a temperatura ambiente, con agitación. Posterior a la estabilización térmica del horno a 1350°C , el segundo crisol fue extraído y enfriado al aire. Finalmente el tercer crisol se enfrió dentro del horno a una velocidad programada de 1°C por minuto hasta alcanzar una temperatura de 1250°C y posteriormente al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente. La superficie de fractura de muestras correspondientes al vidrio que se encuentra en el centro de cada crisol se caracterizó en el MEB.

Para establecer el efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante se realizó el montaje experimental que se ilustra en la Figura 3-2 y en la Figura 3-3. Se utilizaron diversos materiales refractarios y aislantes para fabricar un horno cilíndrico que era calentado mediante los gases de combustión de acetileno con oxígeno. En cada experimento se colocaron trozos de vidrio Termocrisa en un crisol de porcelana y la temperatura se registraba en función del tiempo. El crisol que contenía la muestra de vidrio era soportado por otro de mayor tamaño el cual recibía el contacto directo de los gases de combustión, de tal forma que éstos no entraban en contacto con el vidrio y salían lateralmente por un tubo de alúmina.

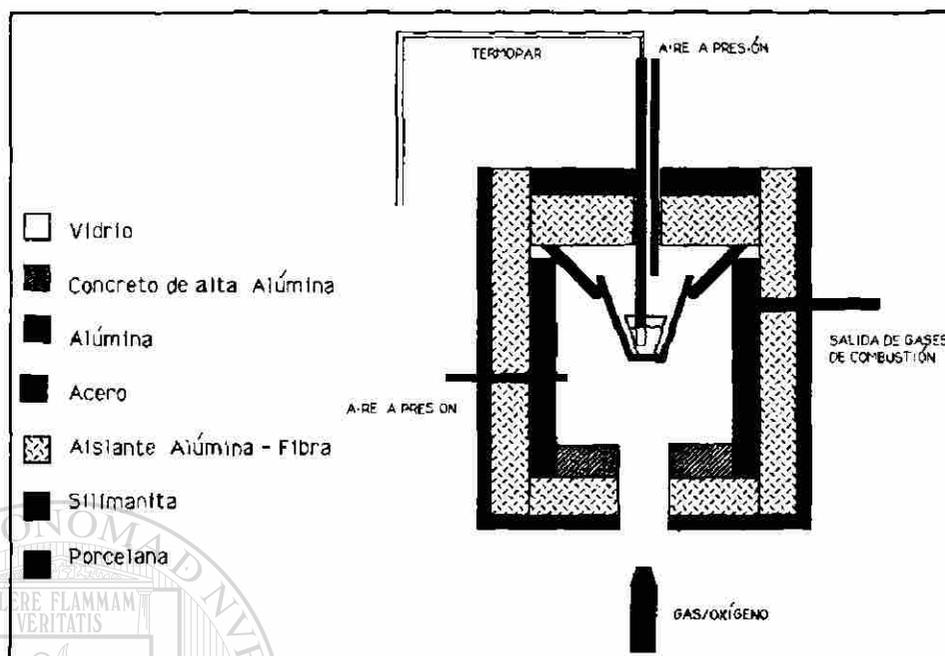


Figura 3-2 Esquema del horno para el estudio del efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante en el vidrio Termocrisa.

La historia térmica se controlaba mediante la inyección de aire a través de tubos de alúmina colocados en diversas partes del horno. Inicialmente el vidrio se calentaba a una temperatura superior a los 1350°C requiriendo un periodo de tiempo aproximado de una hora. Posteriormente se estabilizaba la temperatura por 20 minutos y luego se regulaba y controlaba el enfriamiento. Se realizaron 13 experimentos en los cuales se consideraba la rapidez de enfriamiento, la temperatura mínima alcanzada debido al enfriamiento y el tiempo de estabilización térmica a una temperatura de alrededor de 1280°C, temperatura a la que se realiza el acondicionamiento térmico durante la producción industrial. Finalmente los vidrios eran caracterizados por MEB para determinar el tamaño de las partículas opacificantes.

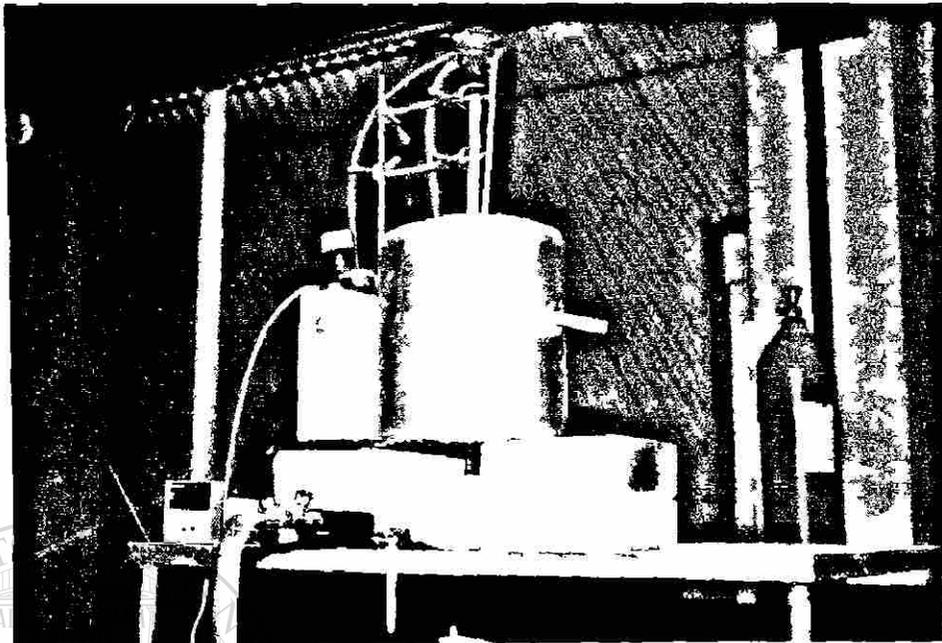


Figura 3-3 Montaje experimental para el estudio del efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante del vidrio Termocrisa.

Con el equipo de ATD NETZSCH, se analizó el efecto de la rapidez de enfriamiento en las características microestructurales provocadas por la transformación que ocurre en el vidrio Termocrisa alrededor de los 1320°C. En cada experimento se utilizaron 200 mg de vidrio, crisoles de alúmina y alúmina como material de referencia.

La historia térmica que se utilizó consistió de 5 etapas, Figura 3-4.

- a) Etapa 1: Calentamiento a 50°C/min desde 25°C hasta 1417°C.
- b) Etapa 2: Estabilización térmica a 1417°C por 30 minutos.
- c) Etapa 3: Enfriamiento a la rapidez de estudio.
- d) Etapa 4: Estabilización térmica a 1250°C por 90 minutos.
- e) Etapa 5: Enfriamiento 50°C/min hasta temperatura ambiente.

Luego los crisoles de alúmina se prepararon para su inspección por MO para establecer con mayor certidumbre la relación entre la rapidez de enfriamiento y la

dispersión de la fase opacificante.

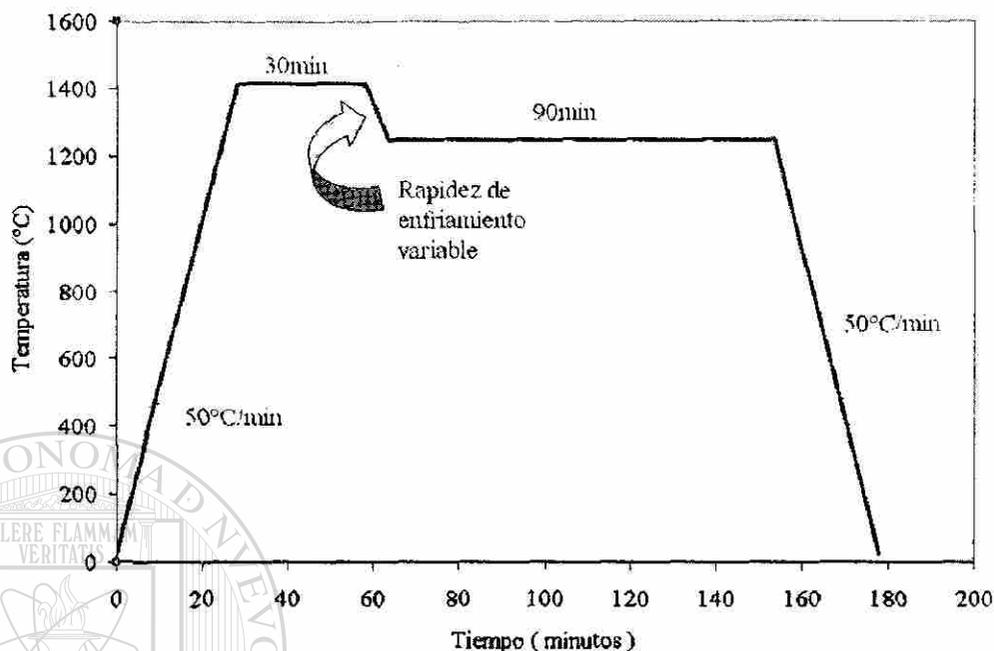


Figura 3-4 Historia térmica utilizada para el estudio del efecto de la rapidez de enfriamiento en la transformación α del vidrio Termocrisa.

3.7.1.4 Efecto de la composición en la temperatura de separación de fases y en la formación de natas

Tomando como base la fórmula del vidrio Termocrisa se propusieron cambios en la composición química para el incremento de la opacidad. La Tabla 3-1 muestra la composición de una fracción de los vidrios que se obtuvieron a nivel crisol, los cuales permitieron analizar el efecto de los cambios de composición en la temperatura de separación de fases y en las propiedades físicas.

La fórmula P7 se llevó a producción piloto e industrial. Se caracterizaron los defectos que aparecieron en los artículos utilizando MO, MEB y Difracción de Rayos-X.

Por otra parte, la reducción de la temperatura de separación de fases debe ayudar a disminuir y/o a desaparecer la formación de las partículas que se forman en la interfase vidrio/refractario (natas) al hacer que la separación de fases se produzca justo antes de salir del alimentador o en el caso extremo durante el formado, esto último implicando cambios importantes en la composición.

Una de las propiedades de interés que tiene el vidrio Termocrisa es su bajo coeficiente de expansión térmica, $46 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, lo cual lo hace resistente al choque térmico. Esta propiedad se controla mediante el balance adecuado de la proporción de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$. Si se desea mantener constante el coeficiente de expansión térmica, en principio, la concentración de estos elementos no se debe modificar. Por otra parte la proporción de $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ influye en la opacidad, ya que el Na_2O actúa como un solvente o agente anti-opacificante [20]. El elemento que tiene una fuerte influencia en la temperatura de separación de fases es el CaO . A mayor concentración de CaO se tiene un incremento notable en la temperatura de separación de fases [3], [20]. Sin embargo, el CaO en conjunto con el P_2O_5 son los principales formadores de la fase opacificante en el vidrio Termocrisa. Por lo tanto si se reduce la cantidad de CaO es de esperarse una reducción de la opacidad del artículo.

Para eliminar los aglomerados de la fase opacificante, sin sacrificar el coeficiente de expansión térmica y la opacidad es necesario explorar cambios en la composición química enfocados a la concentración y tipo de metales alcalinotérreos que compensen la ausencia del CaO . Fosee et al. [6] indica que el BaO y el ZnO tienen influencia en la formación de la fase opacificante.

Por lo anterior, se realizaron fusionas en crisoles de sílice, considerando los cambios de fórmula que se indican en la Tabla 3-2, con el objetivo de reducir y/o eliminar la presencia de natas en los artículos de vidrio Termocrisa. En estos experimentos el resto de los elementos de composición química de la fórmula permaneció constante y el ajuste se realizó disminuyendo el contenido de SiO_2 ,

principalmente. Se realizaron las fusiones correspondientes en crisoles de sílice, en un horno calentado por combustión de gas. Los vidrios obtenidos se vaciaron sobre una superficie metálica y se enfriaron al aire. Se realizó la inspección visual para verificar la homogeneidad de los vidrios obtenidos y se midieron las propiedades físicas. Con base en lo anterior se propusieron cambios en la composición química para la producción industrial del vidrio Termocrisa libre de natas.

Tabla 3-1 Composición calculada de vidrios opacificados por fosfatos para determinar el efecto de los elementos de composición en la temperatura de separación de fases.

Óxido	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Termocrisa
SiO ₂	69.8	69.9	69.65	70.06	69.49	68.89	71.07	72.6
Al ₂ O ₃	3.44	3.44	3.43	3.45	3.42	3.44	1.41	1.36
B ₂ O ₃	11.05	11.45	11.41	12.06	11.00	11.00	10.95	14.11
Na ₂ O	10.52	10.01	10.04	9.25	10.03	10.02	8.66	7.61
P ₂ O ₅	2.62	2.61	2.92	2.62	3.5	3.47	3.55	1.89
CaO	1.68	1.69	1.68	1.69	1.68	2.31	3.51	1.66
F	0.56	0.56	0.55	0.56	0.55	0.55	0.56	0.53

Tabla 3-2 Cambios propuestos en la composición del vidrio Termocrisa para explorar la reducción de natas que se generan en la interfase vidrio-refractario

Óxido	P8	P9	P10	P11
CaO	1	1	1	1
BaO	0	0	2	0
ZnO	0	1	0	2

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.7.2 Vidrios opacificados por fluoruros

3.7.2.1 Obtención, caracterización y producción industrial de fórmula Milenia

Se realizaron fusiones en crisoles de sílice de las fórmulas W, V y C cuya composición calculada se muestra en la Tabla 3-3. Posteriormente se compara la respuesta cualitativa TTO y se determinan las propiedades físicas de interés.

Tabla 3-3 Composición calculada de vidrios con F para evaluar y comparar su comportamiento TTO

Óxido	W	V	C
SiO ₂	66.52	65.2	58.4
Al ₂ O ₃	6.29	6.42	9.8
B ₂ O ₃	2.69	---	1.32
Na ₂ O	9.6	12.1	8.0
K ₂ O	3.44	1.98	2.12
F	7.25	7.88	7.42
CaO	1.4	6.28	4.45
BaO	2.14	---	---
ZnO	0.56	---	8.26

Con la finalidad de obtener vidrios de menor coeficiente de expansión térmica y mayor opacidad se propusieron modificaciones de la fórmula W, Tabla 3-4. Se incrementó el contenido de SiO₂, B₂O₃ y se redujo el contenido de alúmina. No se modificó el contenido de F y Na₂O. Se realizaron fusiones en el horno piloto y se obtuvieron artículos prensados para cada fórmula. Se procedió a analizar la respuesta de muestras de cada fórmula a los tratamientos térmicos isotérmicos para comparar en forma cualitativa el comportamiento TTO. Se seleccionó la fórmula W1 para la producción a escala industrial. Se efectuó la producción de artículos y se analizó el comportamiento del vidrio durante las etapas de fusión, formado y tratamiento térmico. Se presentaron problemas de desvitrificación y se realizaron ajustes a la fórmula para evitar este problema, dando origen a la fórmula Milenia, Tabla 3-5.

Tabla 3-4 Composición calculada de los vidrios derivados de las modificaciones a la fórmula W para reducir la expansión térmica

Óxido	W	W1	W2	W3	W4
SiO ₂	66.52	74.0	74.7	72.7	74.4
Al ₂ O ₃	6.29	1.6	1.56	1.57	1.56
B ₂ O ₃	2.69	6.0	6.5	5.84	6.5
Na ₂ O	9.6	9.5	7.2	9.4	7.84
K ₂ O	3.44	0.2	0.2	0.2	0.2
F	7.25	5.86	7.0	7.3	6.6
CaO	1.4	1.8	1.8	1.8	1.8
BaO	2.14	---	---	---	---
ZnO	0.56	0.9	0.9	0.9	0.89

Tabla 3-5 Composición calculada de la fórmula Milenia

Óxido	% en Peso
SiO ₂	72.06
Al ₂ O ₃	3.5
B ₂ O ₃	7.28
Na ₂ O	9.01
F	4.9
CaO	1.75
ZnO	0.9

Durante la producción se seleccionaron artículos de vidrio en su condición de recocido. Se cortaron muestras circulares de 4.5 cm de diámetro para someterlas a diferentes tratamientos térmicos isotérmicos a temperaturas entre 600 y 665°C y tiempos entre 5 y 120 minutos. Las muestras eran precalentadas por 20 minutos a 550°C y luego se introducían en un horno tubo que se encontraba a la temperatura de estudio. Posteriormente se determinaba la opacidad mediante el espectrofotómetro. De esta forma se estableció el comportamiento cuantitativo TTO del vidrio de la fórmula Milenia.

3.7.2.2 Obtención, caracterización y producción industrial de fórmula de opacidad espontánea

Con el propósito de incrementar la opacidad absoluta y espontánea durante la etapa de formado de los artículos se realizaron cambios importantes en la composición química tales como: incremento en el contenido de Na_2O y F además de agregar BaO . Para evitar la desvitrificación se incrementó el contenido de Al_2O_3 a expensas del B_2O_3 . La fórmula utilizada para la producción industrial de artículos de opacidad espontánea se muestra en la Tabla 3-6. Para comprender, reducir o eliminar los efectos de la interacción del vidrio ópalo flúor con el medio ambiente se caracterizó la superficie por MO y MEB-EDS de productos que se habían almacenado 7 meses después de haberse fabricado. Con base en la fórmula de vidrio ópalo flúor de opacidad espontánea y con el objetivo de mejorar la resistencia química con un balance adecuado de las propiedades físicas se plantearon modificaciones en la composición considerando: la reducción de F y el incremento de Na_2O , la adición de CaO en sustitución de SiO_2 y la sustitución de Na_2O por K_2O . Se realizaron fusiones en el horno piloto. Las muestras de vidrio fueron sometidas a 650°C por 10 minutos para determinar la opacidad. La Tabla 3-7 muestra la concentración de los componentes de las fórmulas. Muestras de vidrio de las fórmulas de la Tabla 3-7 obtenidas por fusión en horno piloto se utilizaron para caracterizar y analizar las transformaciones de fases partiendo de su condición de enfriamiento lento (vidrio opaco) y de su condición de enfriamiento rápido en agua (vidrio transparente). Se realizó el ATD, caracterización por MEB y se determinó el comportamiento TTO mediante el método de fibras, sección 3.5.

Tabla 3-6 Comparación entre la fórmula Milenia y la fórmula de Opacidad Espontánea

Óxido	Fórmula Milenia	Fórmula de Opacidad Espontánea
SiO ₂	72.06	69.55
Al ₂ O ₃	3.5	6.99
B ₂ O ₃	7.28	2.24
Na ₂ O	9.01	10.7
F	4.9	8.11
CaO	1.75	0.04
BaO	-	1.96
ZnO	0.9	-

Tabla 3-7 Fórmulas propuestas al cambiar el contenido de F, Na₂O, CaO y K₂O respecto a la fórmula de opacidad espontánea

Óxido	Base	F1	F2	F3	F4	F5
SiO ₂	69.55	70.72	69.43	69.46	69.42	69.46
Al ₂ O ₃	6.99	7.04	7.06	7.07	7.05	7.07
B ₂ O ₃	2.24	2.24	2.34	2.34	2.33	2.31
Na ₂ O	10.7	10.67	10.69	11.64	12.59	7.20
K ₂ O	0.24	0.19	0.19	0.19	0.19	3.5
F	8.11	7.06	7.06	6.08	5.19	6.98
CaO	0.04	0.02	1.03	1.03	1.03	1.22
BaO	1.96	1.97	2.05	2.05	2.04	2.02

3.7.2.3 Desarrollo de la fórmula Flúor-Fosfato

La reducción del contenido de F para la producción de vidrio ópalo es conveniente en muchos aspectos tales como: el incremento en la durabilidad química, la reducción de la corrosión en refractarios y moldes, menor contaminación por gases de chimenea. Por otra parte la reducción de F disminuye la opacidad e impacta en las transformaciones de fases de tal forma que se requiere de un tratamiento térmico para producir la opacidad requerida. Por lo anterior se propuso una serie de experimentos para evaluar el efecto de la sustitución de F por P_2O_5 así como el efecto del incremento de BaO alrededor de una fórmula preestablecida, Tabla 3-8. La composición calculada de los vidrios se muestra en la Tabla 3-9. Se realizaron las fusiones utilizando crisoles de sílice y un horno con quemadores aire/gas a una temperatura máxima de $1400^{\circ}C$ por una hora. Luego se apagaron los quemadores y los crisoles permanecieron en el interior del horno sometiéndose a un enfriamiento lento hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los vidrios fueron caracterizados por MO, MEB, Difracción de Rayos-X y ATD. Además, se efectuaron las fusiones de las fórmulas M1 a M9 indicadas en la Tabla 3-9 utilizando crisoles de sílice en horno calentado por combustión de gas. Posteriormente los crisoles fueron vaciados sobre una placa metálica bajo enfriamiento al aire libre. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a una temperatura de $660^{\circ}C$ por 10 minutos y utilizadas para determinar las propiedades correspondientes.

Tabla 3-8 Variables y niveles de concentración para el análisis del efecto de F, P_2O_5 y BaO en las propiedades del vidrio ópalo flúor

Variables	Concentración mínima (% en peso)	Concentración máxima (% en peso)
P_2O_5	0	1.5
F	4	6
BaO	1.5	3
SiO_2	Balance	Balance

Tabla 3-9 Composición química de los vidrios para analizar el efecto del F, P₂O₅ y BaO en las propiedades del vidrio ópalo flúor

Óxido	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
SiO ₂	70.9	69.3	69.0	67.8	69.5	67.9	67.5	66.4	68.9
Al ₂ O ₃	7	7	7	7	7	7	7	7	7
B ₂ O ₃	2.32	2.31	2.29	2.26	2.3	2.3	2.26	2.26	2.32
Na ₂ O	10	10	10.4	10	10	10	10	10	10.2
K ₂ O	2.72	2.72	2.72	2.68	2.72	2.72	2.08	2.64	1.72
F	4	4	6	6	4	4	6	6	6
P ₂ O ₅	0	1.5	0	1.5	0	1.5	0	1.5	0
CaO	0.90	0.90	0.89	0.88	0.9	0.9	0.9	0.88	0.93
BaO	1.63	1.62	1.62	1.6	3	3	3	2.96	1.6
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Se ajustó la composición de la fórmula M3 y M6 para incrementar la durabilidad química y reducir la expansión, Tabla 3-10. Dado que estos vidrios requieren de tratamiento térmico para opacificar se evaluó su comportamiento TTO con tratamientos térmicos de fibras. Se estudió el comportamiento TTO considerando el efecto de cambios en el contenido de F, P₂O₅, BaO y Na₂O alrededor de la fórmula M3X. Se propuso un diseño factorial 2⁴ como se indica en la Tabla 3-11. Con base al diseño de experimentos se formularon las distintas composiciones químicas a investigar y se calculó el contenido de cada una de las materias primas. Las mezclas se fundieron en crisoles de SiO₂ en horno calentado con quemadores aire/gas, hasta alcanzar una temperatura máxima de 1400°C por un periodo de 2 horas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 3-10 Composición calculada de vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X

Óxido	M3	M3X	M6	M6X
SiO ₂	68.96	71.5	67.89	70.32
Al ₂ O ₃	7	7	7	7
B ₂ O ₃	2.29	2.29	2.3	2.31
Na ₂ O	10.35	9	10	9
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7
F	6	5	4	4
P ₂ O ₅	0	0	1.5	1.5
CaO	0.89	0.89	0.9	0.9
BaO	1.62	1.62	3	1.62

Tabla 3-11 Variables y niveles de concentración alrededor de la fórmula M3X

Óxido	%Mínimo	%Máximo
Na ₂ O	9	10
F	4	5
P ₂ O ₅	0.5	1
BaO	1.6	2.6

A continuación las muestras se vaciaron y se enfriaron a temperatura ambiente. Se determinaron las propiedades físicas tales como expansión térmica, temperatura de ablandamiento y densidad. Para obtener las mediciones de opacidad se cortaron muestras en forma de disco y posteriormente se sometieron simultáneamente a un tratamiento de homogenización a 900°C por 20 minutos. Luego se enfriaron al aire y finalmente fueron sometidas a un proceso de recocido a una temperatura máxima de 550°C. Se determinó la opacidad antes y después del tratamiento térmico de opacificación a 640°C por 10 minutos. Posteriormente se repitió el tratamiento térmico a 640°C por 10 minutos realizándose la medición respectiva de la opacidad. La Tabla 3-12 y la Tabla 3-13 muestran los componentes de cada fórmula. Muestras obtenidas de los vidrios de las fórmulas M3X-1 a M3X-16 fueron sometidas al ATD y a la determinación de las propiedades físicas. Artículos obtenidos de la producción piloto a partir de las fórmulas M3, M3X y M3X-16 se utilizaron para la caracterización del comportamiento TTO. Para los tratamientos térmicos se utilizó un horno de resistencias eléctricas que producía una rapidez de calentamiento de aproximadamente 4°C/min. Las muestras fueron sometidas a tratamientos isotérmicos a temperaturas de 620, 630, 640, 650, 660 y 670°C por 5, 10, 15 y 20 minutos. Posteriormente se realizaba la preparación de las muestras para la medición de la opacidad, sección 3.5. Con las medidas experimentales de opacidad se obtuvo el comportamiento TTO cuantitativo del vidrio obtenido a partir de la fórmula M3X-16. La fórmula M3X-16 se llevó hasta producción industrial. El vidrio se fundió en un horno tipo "End-Port" con etapa de refinamiento y con salida a 3 canales de acondicionamiento térmico, provistos de agitadores y drenado continuo, para la producción de distintos artículos.

Posteriormente las velas de vidrio pasaban a la etapa de formado en prensa o por acción centrífuga y luego a la sección de quemadoras para la eliminación de bordes y abrillantado de la superficie. Los artículos se introducían al horno de recocido donde se sometían al tratamiento térmico para lograr la opacificación y la eliminación de esfuerzos residuales en forma simultánea. La etapa final correspondía a la inspección y empaque.

Durante la fabricación a escala industrial de artículos de las fórmulas Milenia, de opacidad espontánea y M3X-16 se empleó el conocimiento generado para cada fórmula así como el procedimiento de análisis de falla para establecer el origen y la forma de corregir los diferentes defectos que se presentaron en los artículos.

Tabla 3-12 Composición propuesta de fórmulas M3X de 4% de F

Óxido	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	71.9	70.9	70.9	69.9	71.4	70.4	70.4	69.4
Al ₂ O ₃	7	7	7	7	7	7	7	7
B ₂ O ₃	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Na ₂ O	9	10	9	10	9	10	9	10
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
F	4	4	4	4	4	4	4	4
P ₂ O ₅	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1
CaO	1	1	1	1	1	1	1	1
BaO	1.6	1.6	2.6	2.6	1.6	1.6	2.6	2.6

Tabla 3-13 Composición propuesta de fórmulas M3X de 5% de F

Óxido	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	70.9	69.9	69.9	68.9	70.4	69.4	69.4	68.4
Al ₂ O ₃	7	7	7	7	7	7	7	7
B ₂ O ₃	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Na ₂ O	9	10	9	10	9	10	9	10
K ₂ O	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
F	5	5	5	5	5	5	5	5
P ₂ O ₅	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1
CaO	1	1	1	1	1	1	1	1
BaO	1.6	1.6	2.6	2.6	1.6	1.6	2.6	2.6

4 RESULTADOS

4.1 Estudio de Vidrios Opacificados por Fosfatos

4.1.1 Introducción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del vidrio Termocrisa por MEB-EDS, ATD y difracción de rayos-X. Las transformaciones se validan por inspección visual al calentar el vidrio y posteriormente templarlo en agua. Uno de los aspectos más importantes que se estudió en forma cualitativa y cuantitativa fue el efecto de la rapidez de enfriamiento en la dispersión de la fase opacificante, lo cual impacta favorablemente en el incremento de la opacidad. Luego se muestran los resultados obtenidos al realizar cambios en la fórmula Termocrisa para obtener una opacidad de alrededor de 0.8 hasta su producción a escala industrial. En la última sección se analizan los principales defectos que se producen durante la fabricación de artículos de vidrio Termocrisa y se proponen acciones para su corrección.

4.1.2 Fórmula Termocrisa

4.1.2.1 Técnica para la observación de las fases opacificantes por MEB

La Figura 4-1 muestra la superficie de fractura de un vidrio opacificado por CaF_2 atacada en una solución acuosa de una concentración de 5% en volumen de HF para tiempos de 0, 4, 11 y 20 seg. La solución ácida disuelve la matriz vítrea y en mayor

proporción la interfase entre la matriz y las partículas opacificantes. Después de 10 segundos se tiene un contraste adecuado. El aumento de HF a 10% o 20% o el incremento en el tiempo aceleran el ataque deteriorando la morfología de la fase opacificante y de la matriz, Figura 4-2. Se puede compensar la reducción de HF con el aumento del tiempo de ataque, según el tipo de fases y matriz. El tamaño de las partículas es un factor para la concentración de HF y el tiempo más adecuados. Cuando las partículas son del orden de micras la concentración de HF puede ser de 1%. En vidrios donde las partículas son del orden de 100-300 nm no es necesario el ataque. En la Figura 4-3 se muestran las características microestructurales de la superficie de fractura, sin ataque, del vidrio comercial "Armonía" opacificado por NaF, CaF₂ y BaF₂.

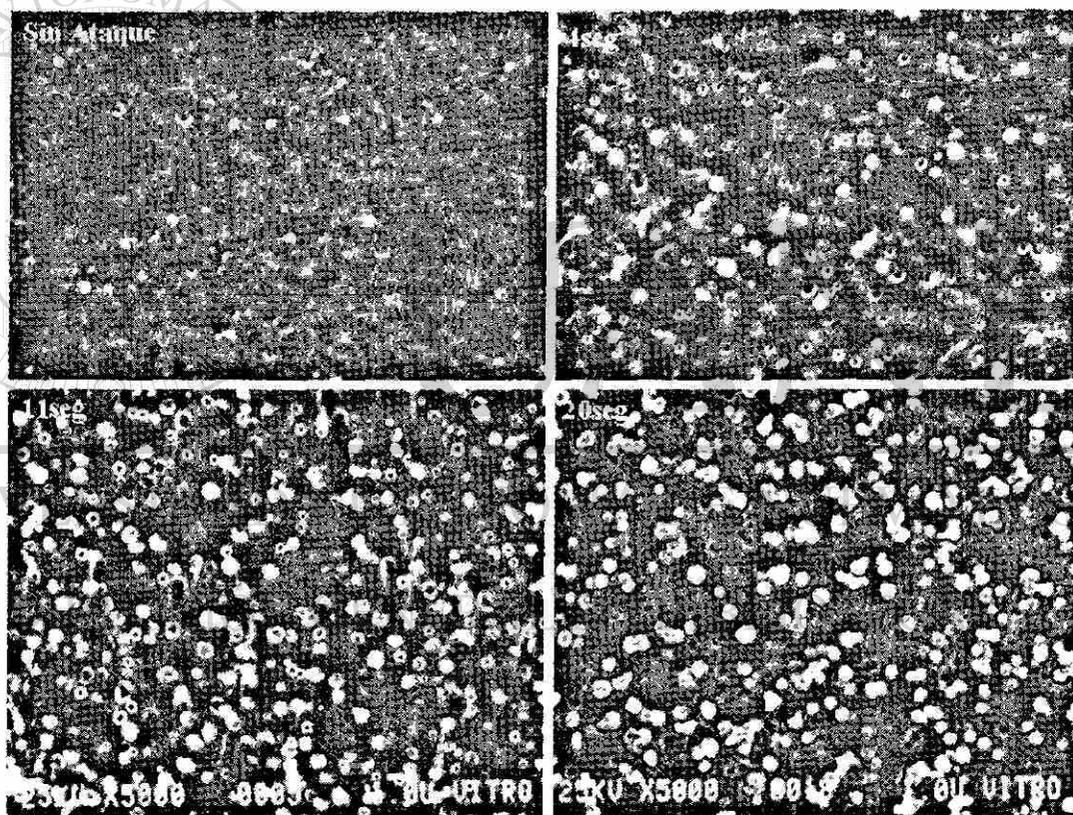


Figura 4-1 Superficie de fractura de un vidrio opacificado por CaF₂ antes y después 4, 11 y 20 segundos de inmersión en una solución acuosa al 5% en volumen de HF, en baño de ultrasonido, MEB-IES a la misma amplificación.

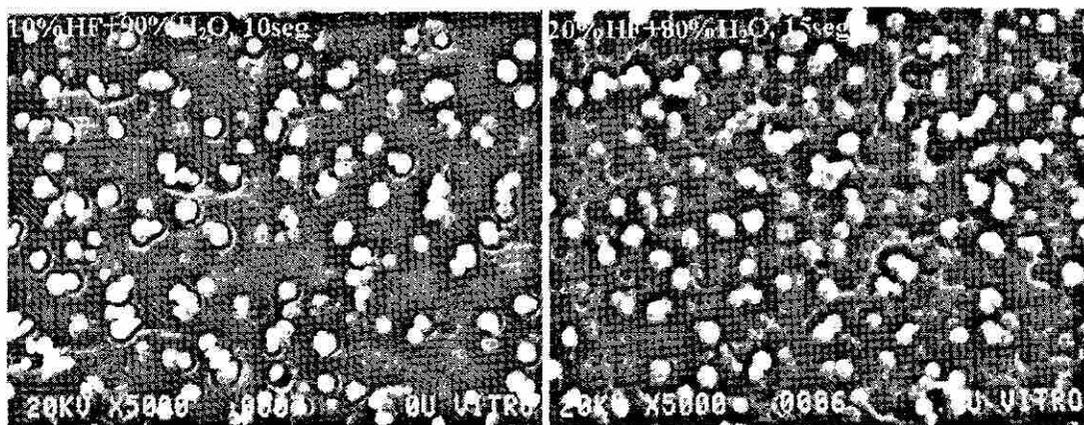


Figura 4-2 Ataque acelerado de un vidrio opacificado por CaF_2 al aumentar la concentración de HF, MEB-IES.

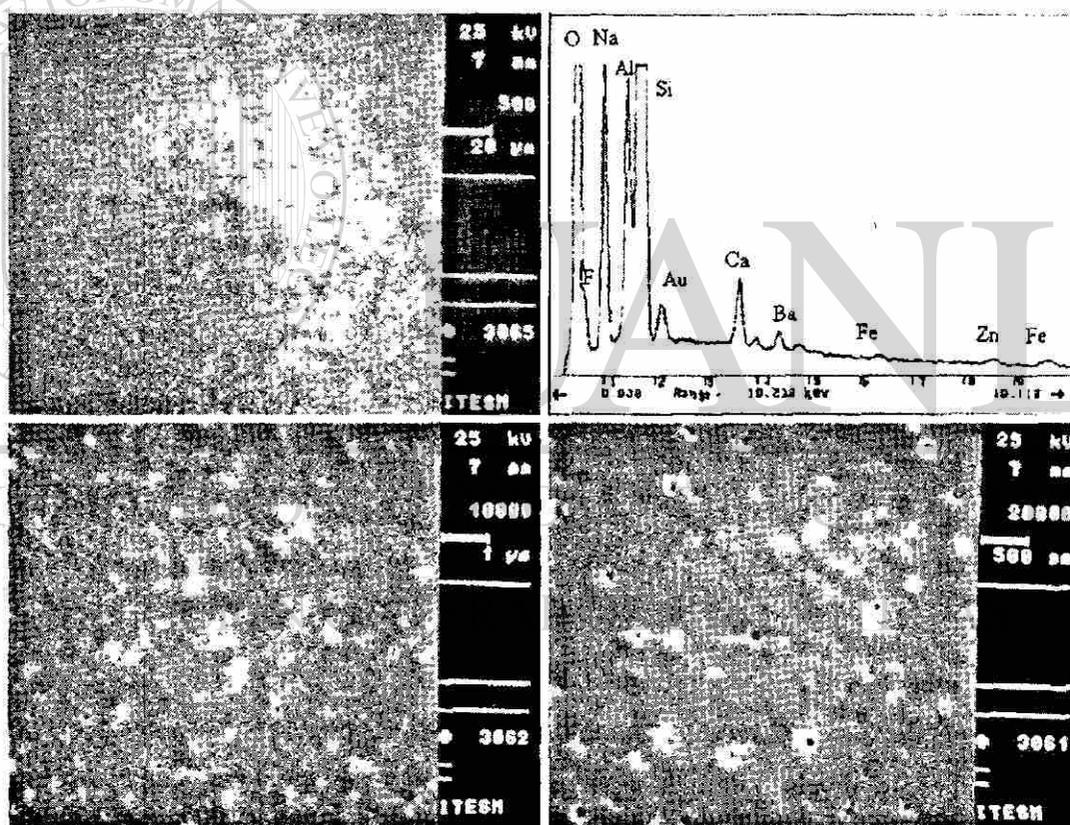


Figura 4-3 Análisis general y características microestructurales por MEB-EDS, IES del vidrio ópalo "Armonía". Las partículas tienen un diámetro menor a 200 nm. Sin ataque químico.

4.1.2.2 Caracterización del vidrio Termocrisa por MEB-EDS

Se estudió la microestructura de artículos del vidrio ópalo Termocrisa fabricados a escala industrial. Las muestras fueron atacadas químicamente utilizando una solución acuosa con 1% de HF en volumen, en un contenedor de ultrasonido, durante 1 minuto. Posteriormente fueron recubiertas con una película de Au. Las observaciones realizadas en el MEB muestran que el vidrio está constituido por 2 fases. El espectro de composición obtenido del análisis general de la muestra indica que los elementos constituyentes corresponden a Si, O, Na, Al, Ca, K y P, Figura 4-4.

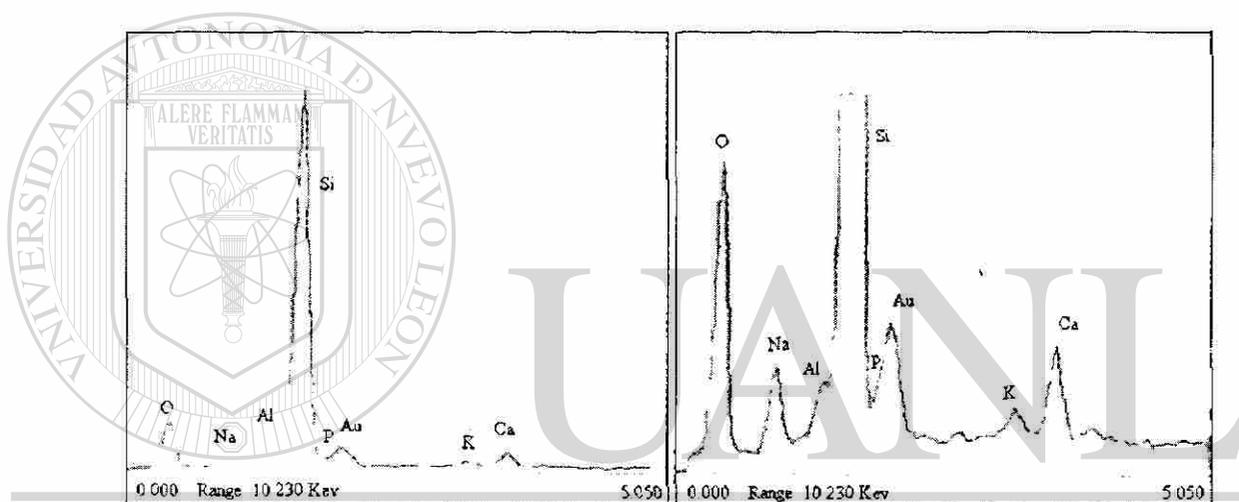


Figura 4-4 Análisis general del vidrio opacificado por fosfatos, normal (izquierda) y ampliado (derecha).

La Figura 4-5 muestra los aspectos microestructurales característicos a diferentes aumentos desde 200X hasta 10,000X. Se observa una fase discontinua, en forma de partículas prácticamente esféricas. Como dato interesante, cabe señalar que en la imagen a 500X se pueden contar entre 10 y 15 partículas de la fase opacificante. El espectro de composición correspondiente al análisis de las partículas muestra que la fase opacificante está constituida principalmente por Ca, P, Si y O, Figura 4-6. Se encontraron partículas en las que se detecta Na en forma considerable, Figura 4-7.

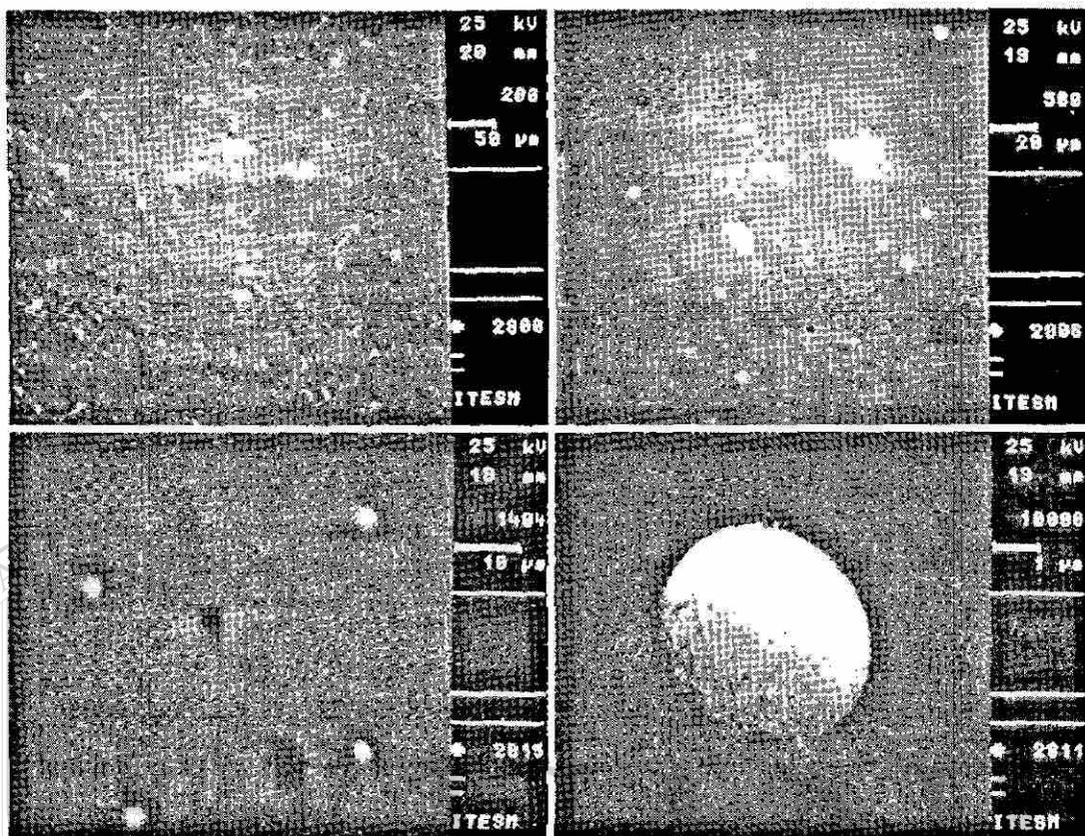


Figura 4-5 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa, MEB-IES. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

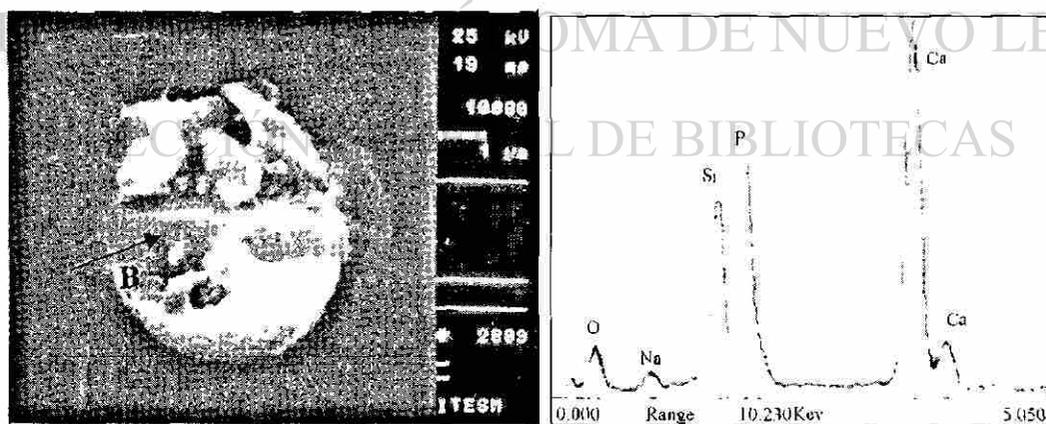


Figura 4-6 Espectro de composición de la fase opacificante, MEB-EDS. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

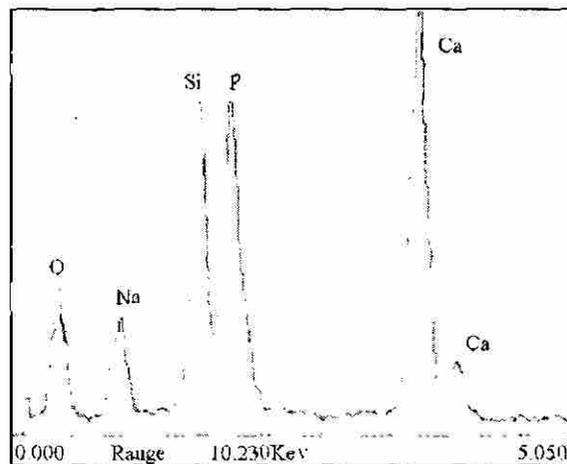


Figura 4-7 Elementos de composición del cristal que se encuentra en el punto B que se indica en la Figura 4-6.

Observaciones realizadas a 20,000X muestran la presencia de una segunda fase discontinua, esférica y de un diámetro de alrededor de 100 nm, Figura 4-8. Las imágenes MEB-IER no producen un contraste definido de la interfase entre la matriz y las partículas opacificantes de mayor tamaño. Por lo anterior, muestras de vidrio fueron atacadas químicamente con la solución indicada anteriormente por 5 minutos en ultrasonido. La fase opacificante se disolvió y esto permitió un contraste significativo para realizar el análisis de 10 imágenes de muestras distintas y obtener información característica del vidrio. El 80% de las partículas tienen un diámetro promedio entre 1.5 y 3 μm , Figura 4-9. En las muestras analizadas fue posible encontrar partículas de un diámetro mucho mayor al diámetro promedio, Figura 4-10.

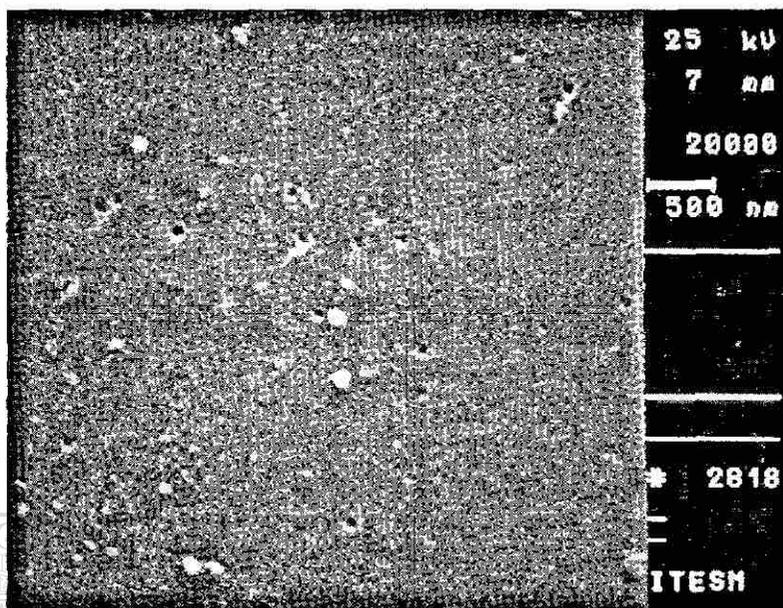


Figura 4-8 Fase secundaria de alrededor de 100 nm de diámetro, dispersada en la matriz vítrea del vidrio Termocrisa. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

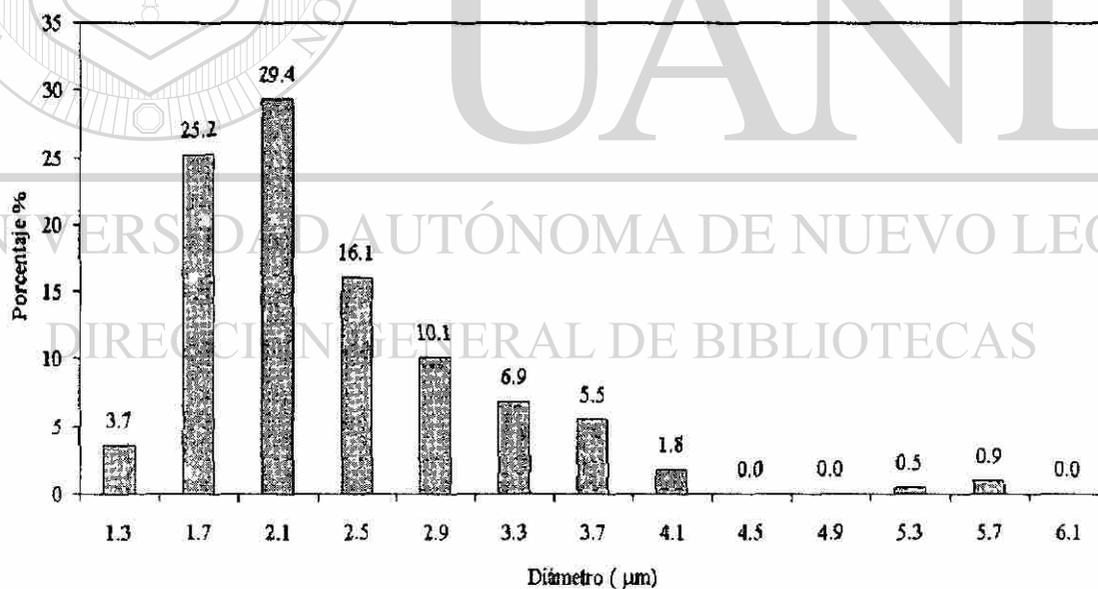


Figura 4-9 Distribución del diámetro de las partículas determinada mediante el análisis de las imágenes obtenidas por MEB-IER.



Figura 4-10 Partículas opacificantes de mayor diámetro encontradas en las muestras analizadas. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

4.1.2.3 Determinación de la temperatura de separación de fases por templado e inspección visual

Mediante el procedimiento indicado en la sección 3.7.1.2 se encontró que el vidrio Termocrisa es transparente a una temperatura superior a 1325°C y que a partir de ésta ocurre la opacificación, es decir, la separación de fases.

4.1.2.4 Análisis Térmico Diferencial del vidrio Termocrisa

Para realizar el ATD se utilizaron 248 mg de vidrio ópalo Termocrisa, 203 mg de alúmina (material de referencia) y crisoles de platino. La historia térmica que se programó consistió de 10 etapas, las cuales se describen a continuación:

- a) Etapa 1: Calentamiento a 50°C/min hasta 800°C.
- b) Etapa 2: Estabilización térmica a 800°C durante 20 minutos.
- c) Etapa 3: Calentamiento a 20°C/min hasta 1417°C.
- d) Etapa 4: Estabilización térmica a 1417°C durante 60 minutos.
- e) Etapa 5: Enfriamiento a 20°C/min hasta 1200°C.
- f) Etapa 6: Estabilización térmica a 1200°C durante 90 minutos.
- g) Etapa 7: Calentamiento a 20°C/min hasta 1417°C.
- h) Etapa 8: Estabilización térmica a 1417°C durante 20 minutos.
- i) Etapa 9: Enfriamiento a 20°C/min hasta 750°C.
- j) Etapa 10: Enfriamiento a 50°C/min.

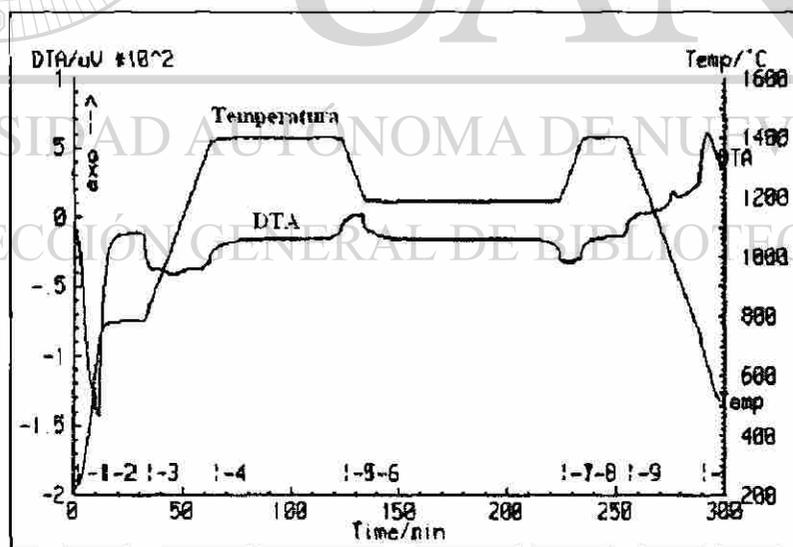


Figura 4-11 Historia térmica y línea DTA del vidrio Termocrisa.

La Figura 4-11 muestra la gráfica de la historia térmica utilizada así como la línea correspondiente a la diferencia de temperatura entre la muestra de vidrio ópalo y la alúmina (línea DTA), en función del tiempo de análisis. La línea DTA correspondiente a la etapa 1 no indica la presencia de la transformación vítrea con claridad. Esto se debe a que la rapidez de calentamiento durante dicha etapa fue de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Durante el tratamiento isotérmico de la etapa 2 tampoco se detectan cambios de fases. Durante el calentamiento de 800 a 1417°C el vidrio experimenta cambios importantes. La línea DTA muestra una desviación significativa de la línea base en el rango de temperatura de 926 a 1195°C , con un mínimo alrededor de 1050°C . Este cambio, β , correspondería a una transformación endotérmica, sin embargo, este proceso no se manifiesta en la gráfica de la primera derivada de la línea DTA (DDTA). La segunda transformación detectada, α , inicia a una temperatura de 1300°C , tiene un mínimo alrededor de los 1312°C y concluye a los 1325°C . Este proceso corresponde a una transformación endotérmica y también se observa en la curva de la primera derivada, Figura 4-12.

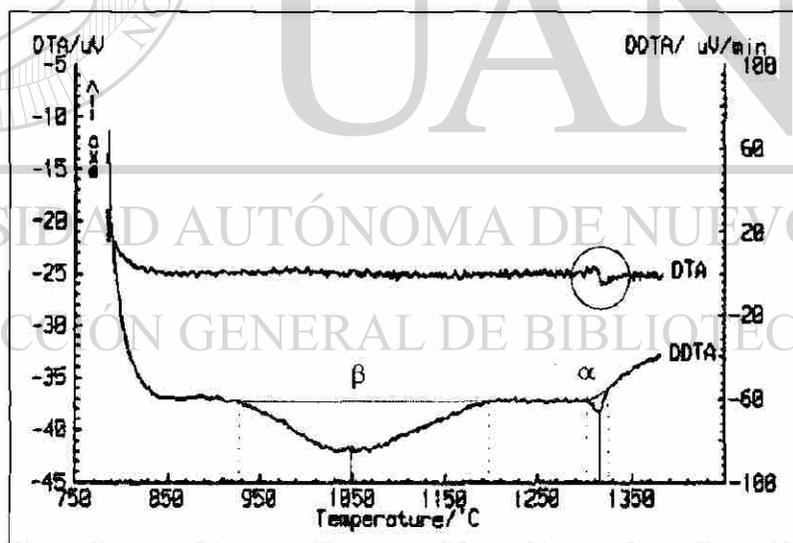


Figura 4-12 ATD del vidrio Termocrisa, calentamiento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 1417°C .

En la etapa 4 no se detectaron cambios estructurales. Durante el enfriamiento desde 1417°C hasta 1200°C a 20°C/min se detecta una transformación exotérmica iniciando a una temperatura de 1320°C, con un máximo a 1302°C y finalizando a 1280°C, Figura 4-13. Las gráficas correspondientes a las etapas 6, 7 y 8 no indicaron cambios en el material. En la etapa 9 la muestra de vidrio se enfría desde una temperatura de 1417°C hasta los 750°C a 20°C/min. Durante esta etapa el vidrio experimenta dos cambios exotérmicos. El primero en el rango de temperatura de 1310 a 1290°C con un máximo a 1300°C y el segundo en el rango de temperatura de 1020 a 934°C con un máximo a 980°C, tal como lo ilustra la Figura 4-14. En la etapa final de enfriamiento desde 750°C hasta temperatura ambiente a una velocidad de 50°C por minuto la línea DTA, Figura 4-15, indica la transformación exotérmica correspondiente a la transición vítrea a una temperatura de alrededor de los 640°C. El ATD de muestras de vidrio Termocrisa indica que durante el enfriamiento y/o calentamiento este vidrio experimenta tres cambios estructurales importantes, uno de los cuales corresponde a la transición vítrea. Las otras dos transformaciones, α y β respectivamente, se caracterizan por las temperaturas indicadas en la Tabla 4-1.

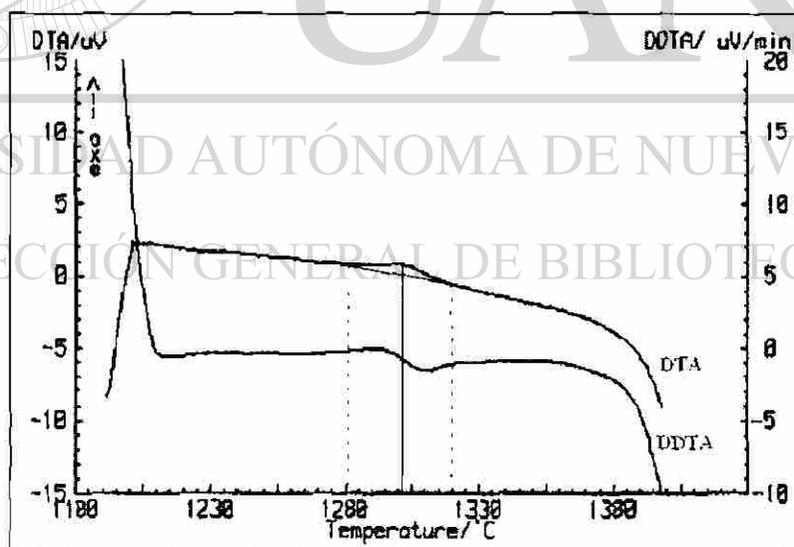


Figura 4-13 ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a 20°C/min desde 1417°C hasta 1200°C.

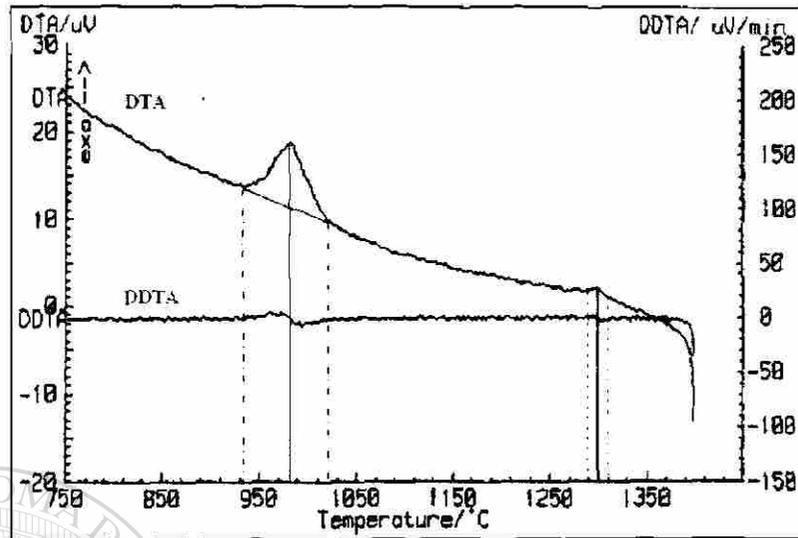


Figura 4-14 ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a 20°C/min desde 1417°C hasta 750°C.

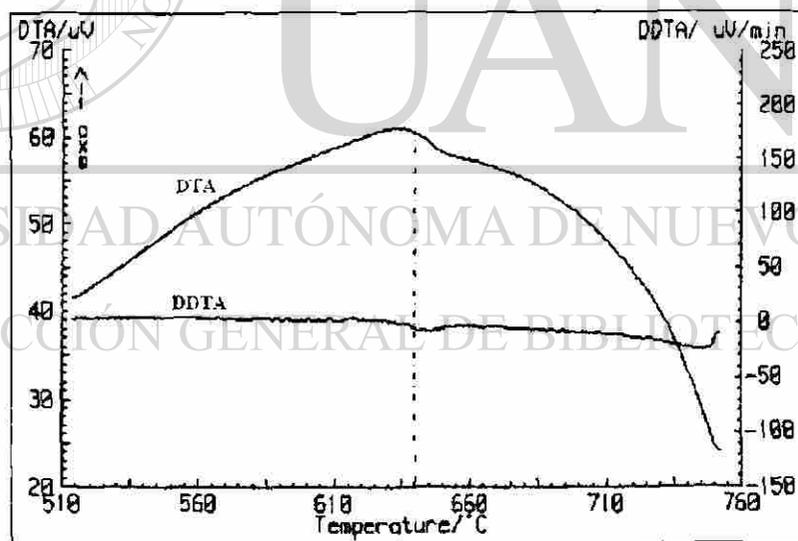


Figura 4-15 ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a 50°C/min desde 750°C.

Tabla 4-1 Temperaturas de las transformaciones α y β del vidrio Termocrisa

Condición	Transformación α ($^{\circ}\text{C}$)			Transformación β ($^{\circ}\text{C}$)		
	Inicio	Máximo	Final	Inicio	Máximo	Final
Enfriamiento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Exotérmica	1320	1302	1280	1020	980	934
	1310	1300	1290	-	-	-
Calentamiento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Endotérmica	1300	1312	1325	926	1050	1195

4.1.2.5 Difracción de Rayos-X

Una muestra de vidrio Termocrisa fue preparada para el análisis por difracción de Rayos-X. En la Figura 4-16 se tiene el patrón de difracción obtenido. Prácticamente el vidrio es amorfo y sólo se alcanzan a observar algunas reflexiones hkl que pueden asociarse al compuesto $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

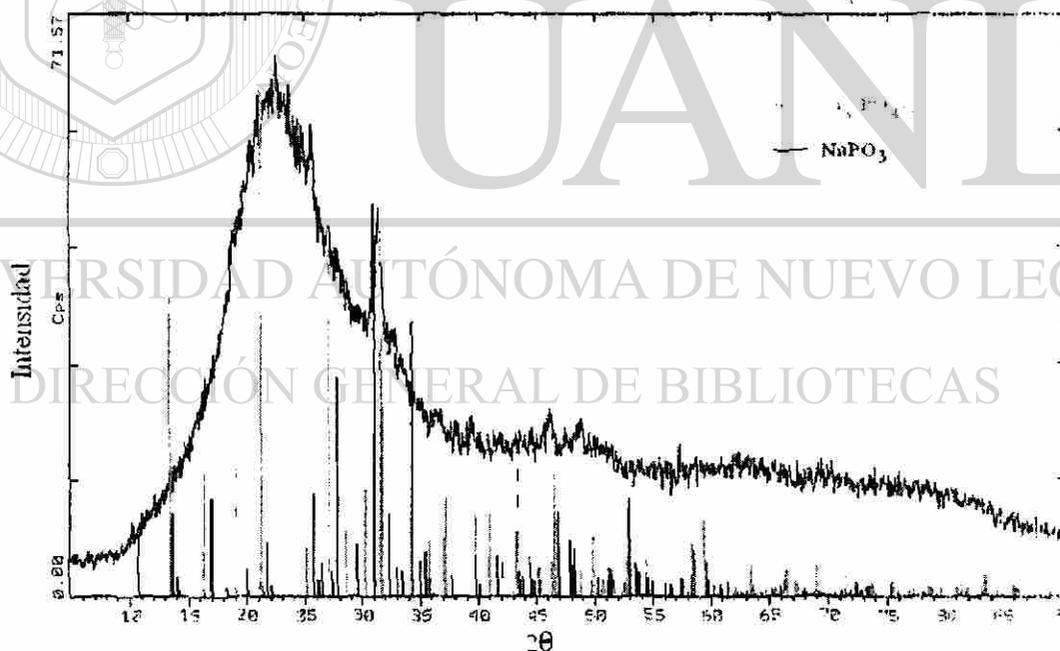


Figura 4-16 Patrón de Difracción de Rayos-X del vidrio Termocrisa que indica las reflexiones correspondientes a los compuestos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y NaPO_3 .

4.1.2.6 Efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante

La Figura 4-17 muestra las imágenes obtenidas por MEB del vidrio Termocrisa bajo distintas condiciones de enfriamiento a partir del estado monofásico a 1350°C. A 1°C/min se generan partículas esféricas de hasta 3 µm. El enfriamiento al aire aumenta la dispersión produciendo partículas de 500 nm. El agua como medio de enfriamiento hace posible la precipitación de partículas de hasta 300 nm.

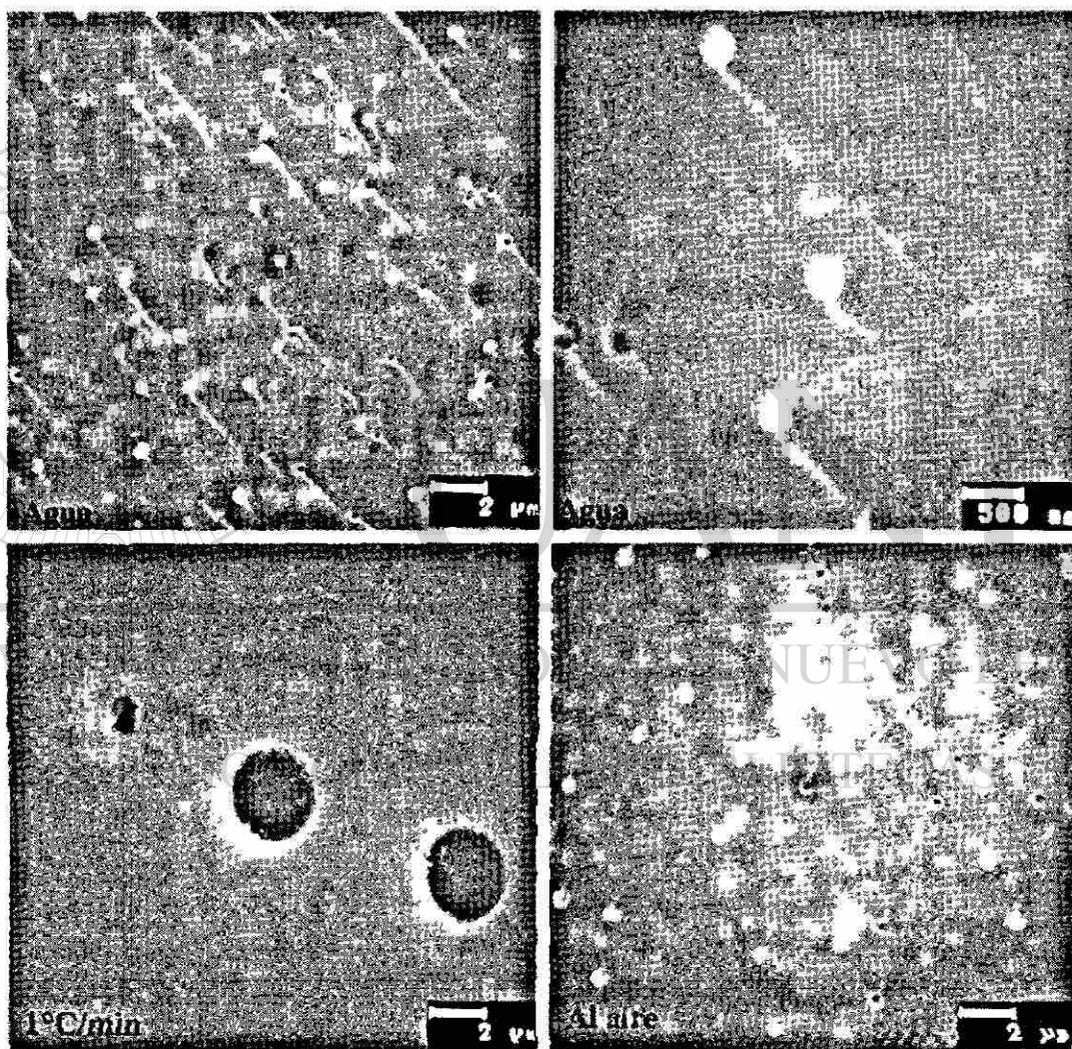


Figura 4-17 Microestructura del vidrio Termocrisa bajo diferente enfriamiento, MEB-IES, 1°C/min (ataque al 1%, aire y agua desde 1350°C (sin ataque)).

La Figura 4-18 muestra la historia térmica de los experimentos significativos que se realizaron utilizando el montaje experimental ilustrado en la Figura 3-3. La rapidez de enfriamiento en el rango de transformación del experimento A fue de $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con una temperatura mínima de 1180°C , mientras que en el experimento B la rapidez de enfriamiento en el rango de transformación fue de $85^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con una temperatura mínima superior a los 1250°C . En ambos casos el tiempo total a partir del enfriamiento fue de alrededor de 20 minutos y posteriormente la temperatura se estabilizó a una temperatura ligeramente superior a los 1250°C . La Figura 4-19 y la Figura 4-20 muestran la dispersión lograda en el experimento A, las partículas alcanzan un diámetro de hasta $0.4\ \mu\text{m}$. En el experimento B se tienen partículas de un tamaño similar, Figura 4-21 y Figura 4-22. A una rapidez de enfriamiento de $0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 1350°C hasta 1280°C , los aspectos microestructurales fueron similares a los que se desarrollan en el vidrio Termocrisa durante el proceso de fabricación industrial.

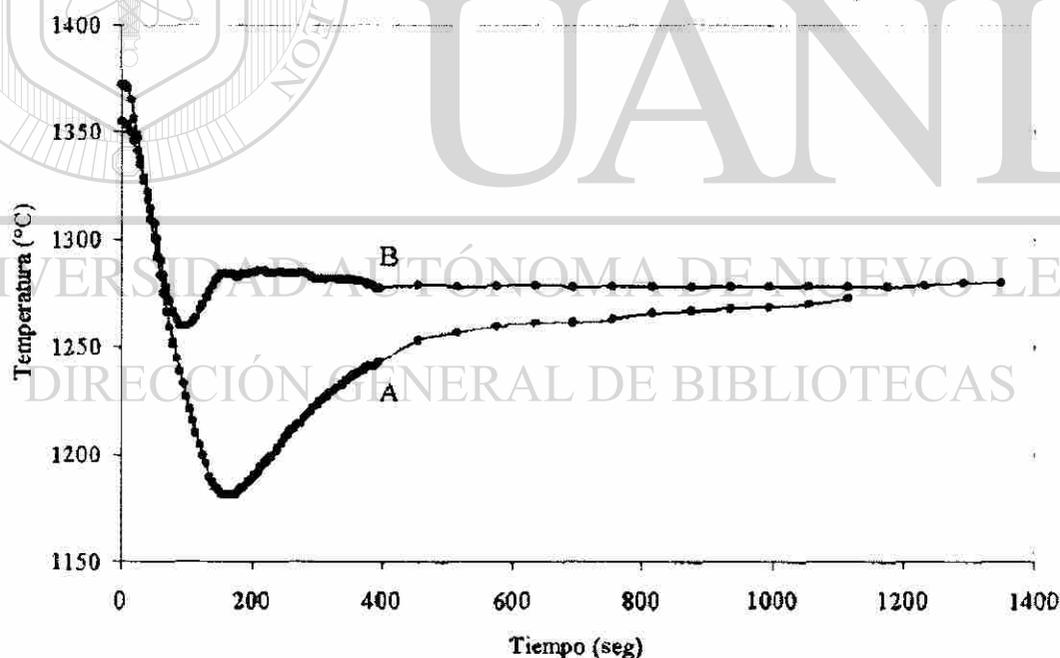


Figura 4-18 Gráficas que muestran la historia térmica que siguió el vidrio Termocrisa para el estudio de la dispersión de la fase opacificante por la rapidez de enfriamiento.

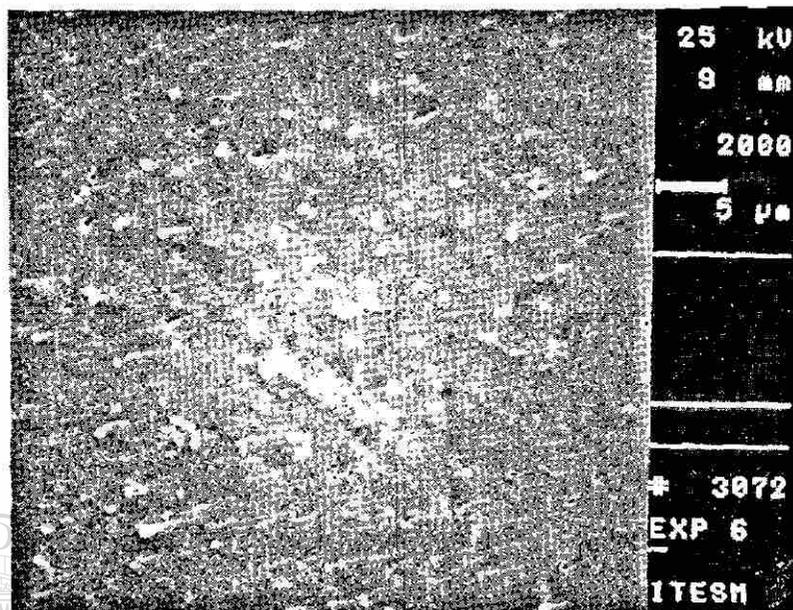


Figura 4-19 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

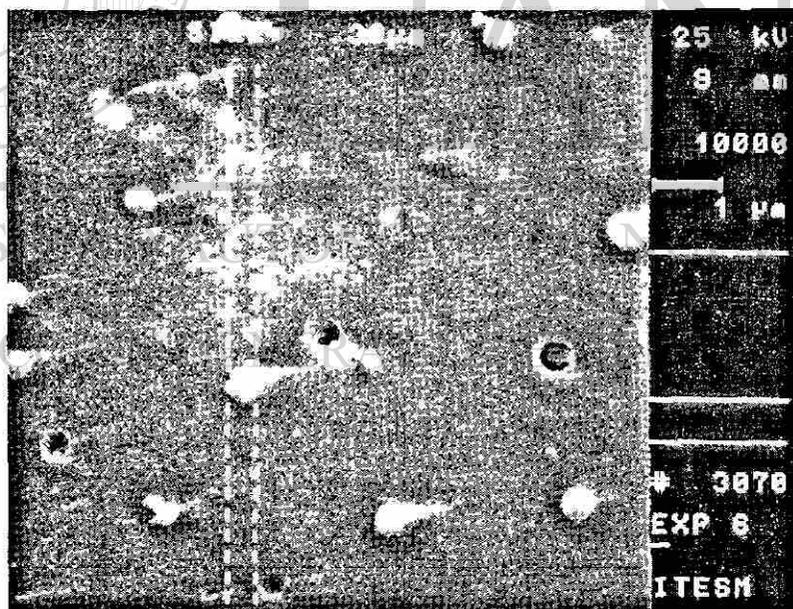


Figura 4-20 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

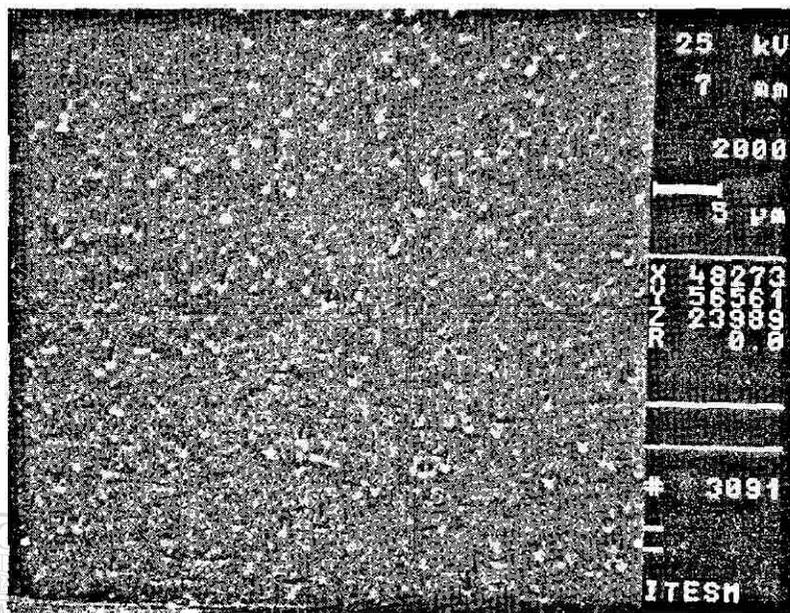


Figura 4-21 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a 85°C/min a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

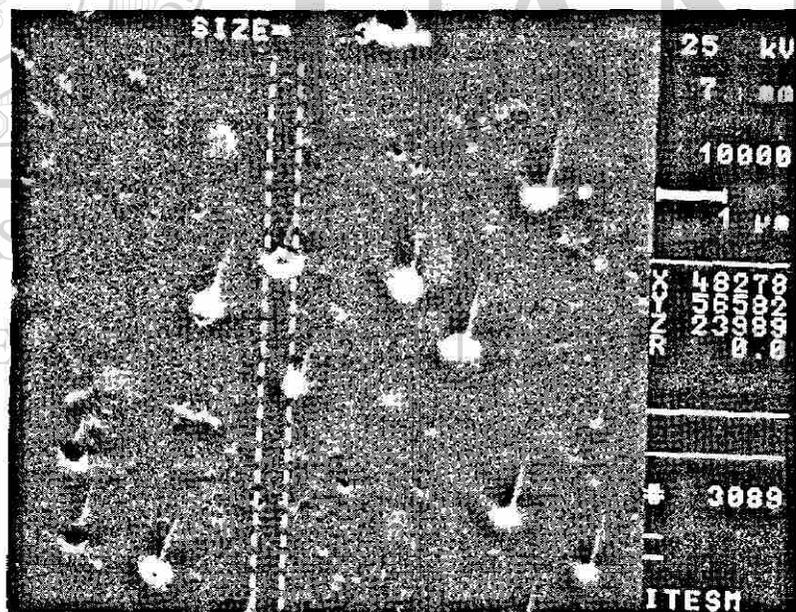


Figura 4-22 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a 85°C/min a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

4.1.2.7 Efecto cuantitativo de la rapidez de enfriamiento en la dispersión de la fase opacificante

Se realizaron los tratamientos térmicos en muestras de vidrio Termocrisa con el equipo ATD NETZSCH variando la rapidez de enfriamiento en el rango de transformación, según la historia térmica de la Figura 3-4. Luego las muestras fueron preparadas para su caracterización microestructural por MO. Se observó que a mayor rapidez de enfriamiento se logra obtener una mayor dispersión de la fase opacificante. Con las imágenes obtenidas se realizó un conteo de las partículas observadas para estimar el número de partículas de fase opacificante por unidad de área. Cabe señalar que se estima una densidad promedio de alrededor de 600 partículas por mm^2 para este vidrio cuando se obtiene industrialmente. La Figura 4-23 ilustra el efecto de la rapidez de enfriamiento en la dispersión de la fase opacificante mientras que la Figura 4-24 muestra las imágenes obtenidas por MO.

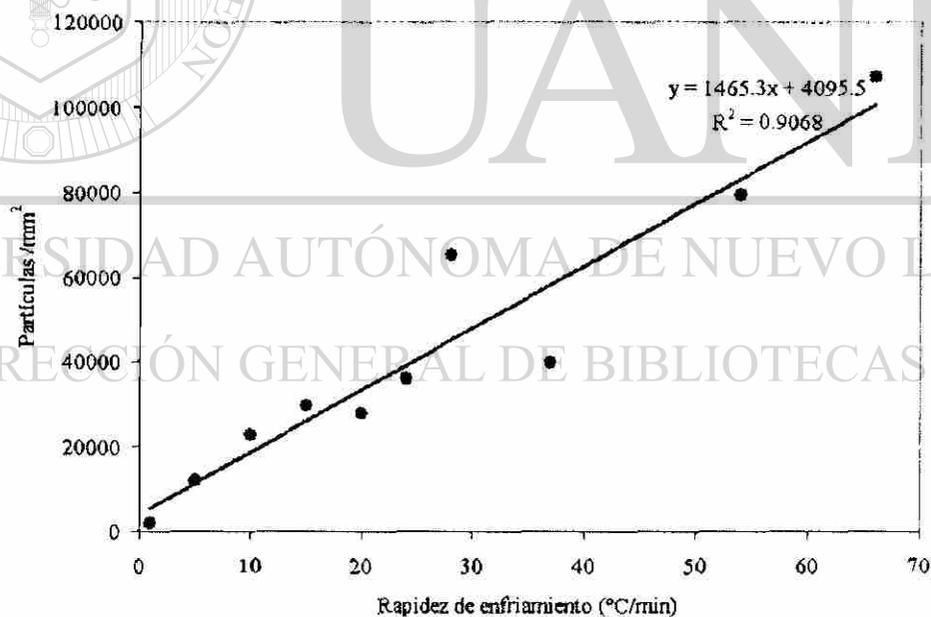


Figura 4-23 Efecto de la rapidez de enfriamiento en el número de partículas de la fase opacificante por mm^2 de sección transversal del vidrio.

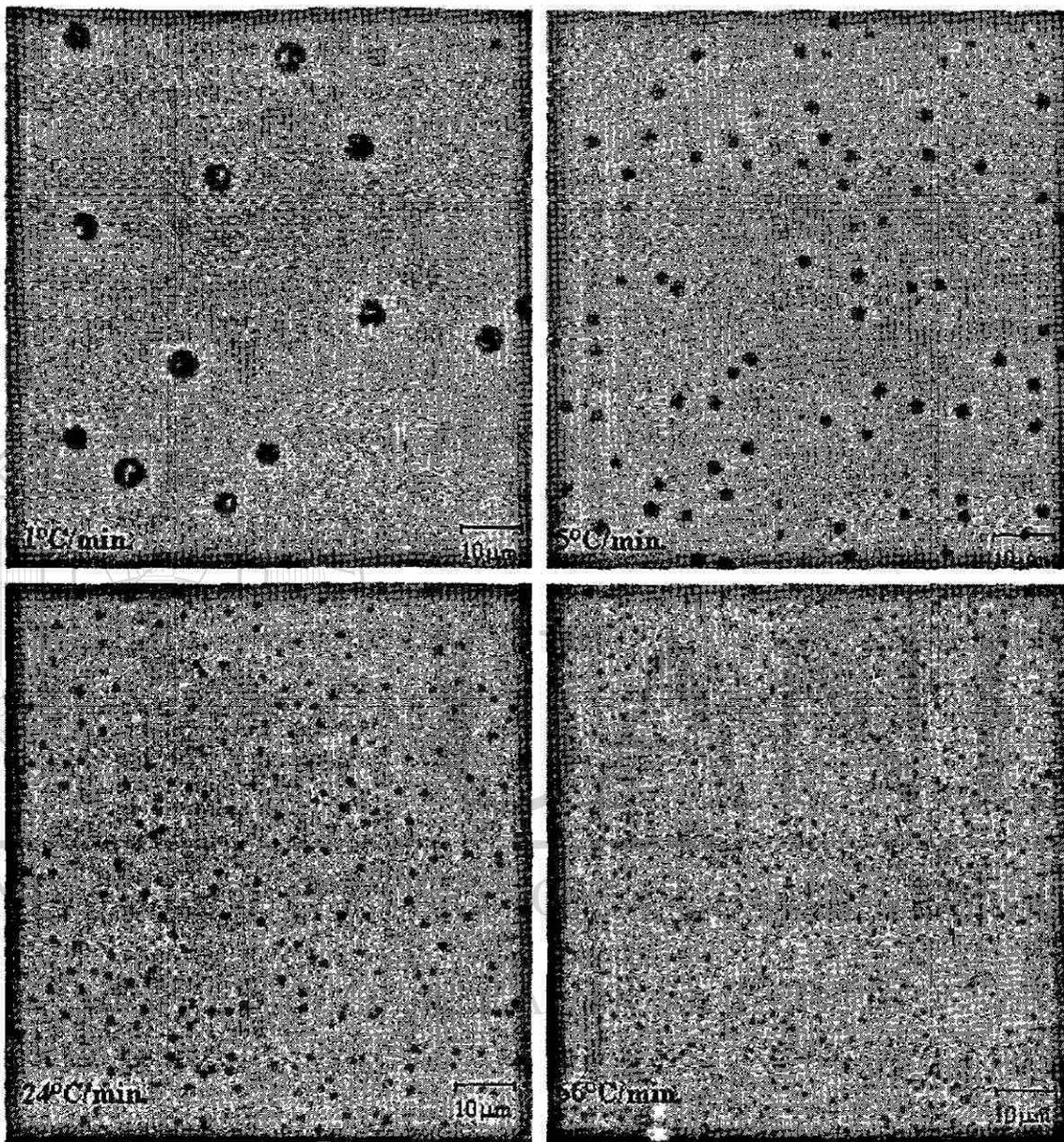


Figura 4-24 Dispersión de las partículas de la fase opacificante en función de la rapidez de enfriamiento a través del rango de transformación.

4.1.3 Fórmulas de vidrios opacificados por fosfatos

4.1.3.1 Efecto de cambios en la composición del vidrio Termocrisa en la temperatura de separación de fases

Se determinó la opacidad y la temperatura de separación de fases por ATD de vidrios opacificados por fosfatos de las fórmulas P, Tabla 3-1, los cuales fueron obtenidos por fusión de 0.5Kg de carga en crisoles de sílice. La Tabla 4-2 muestra la opacidad obtenida así como la temperatura de separación de fases. Tomando como referencia la composición del vidrio Termocrisa, el incremento en Na_2O provoca la disminución de la temperatura de separación de fases. Sin embargo, el aumento en la concentración de P_2O_5 y CaO incrementa significativamente la opacidad y la temperatura de separación de fases.

Tabla 4-2 Opacidad y temperatura de separación de fases de vidrios opacificados por fosfatos de calcio.

Característica	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	Termocrisa
Opacidad	0.56	0.58	0.6	0.54	0.62	0.74	0.8	0.55-0.58
Temperatura (°C)	1267	1282	1307	1334	1344	1350	1420	1320

4.1.3.2 Producción industrial de artículos a partir de la fórmula que contiene 3.5%CaO y 3.55%P₂O₅

A partir de la producción piloto de varias fórmulas se encontró que los artículos fabricados con la fórmula P7 alcanzaban 0.8 de opacidad. Además se observó que bajo las condiciones de fusión en el horno piloto esta fórmula presentaba en forma comparativa el menor riesgo de formación de natas. Sin embargo, durante la producción industrial se obtuvo un incremento considerable en el tamaño de las partículas opacificantes, las cuales se aglomeraron, formando vetas en los artículos e impidiendo su producción permanente, Figura 4-25. Vidrios producidos a nivel piloto e industrial con y sin este defecto se analizaron por difracción de rayos-X. En los vidrios obtenidos a

nivel crisol y horno piloto se detectó el compuesto $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, Figura 4-26 (1, 2, 5). Mientras que en las muestras de artículos con defecto se encontraron las fases cristalinas de $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ y NaCaPO_4 , Figura 4-26 (3, 4).

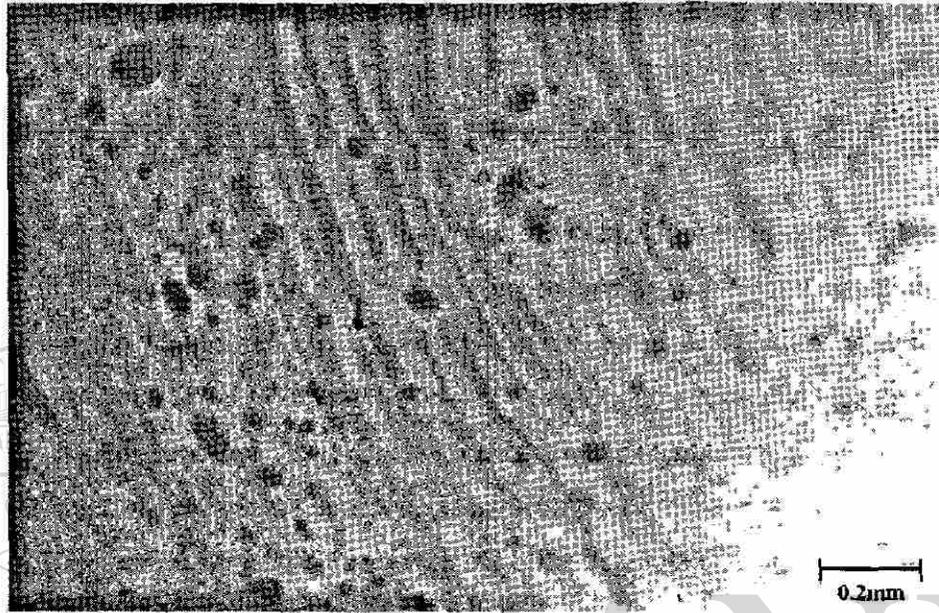
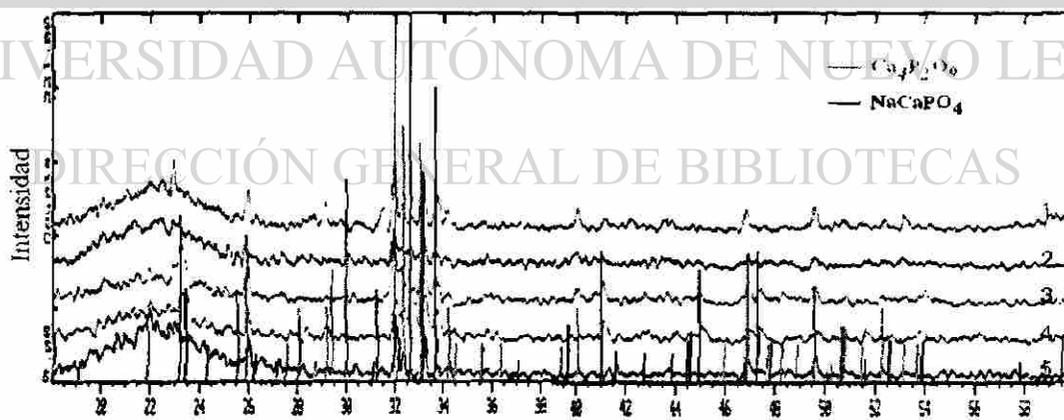


Figura 4-25 Fase opacificante en vidrio con 3.5%CaO y 3.55% P_2O_5 producido a escala industrial. Defecto observable a simple vista y que aparece en todos los artículos.

Microscopio estereográfico.



26

Figura 4-26 Patrón de difracción de rayos-X de muestras de vidrio con 3.55% P_2O_5 y 3.5%CaO, obtenidos a nivel piloto (1, 2, 5) e industrial (3, 4). Se detectan los compuestos $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ y NaCaPO_4 .

4.1.3.3 Análisis y reducción de natas

Uno de los problemas que presentan los artículos de vidrio ópalo Termocrisa y que impacta en sus cualidades estéticas, en su resistencia mecánica y en la eficiencia del proceso, es la presencia de natas en los productos. Durante esta investigación se han observado dos mecanismos de formación de natas.

El primero corresponde a la formación y acumulación de una nata continua que se desarrolla en la interfase vidrio-aire y que se produce por la volatilización de algunos componentes del vidrio tales como el B_2O_3 entre otros. La nata se acumula en las barreras refractarias o "skimmers" del acondicionador. Lo que ocurre con frecuencia es que parte de esa nata se mezcla con el vidrio fundido y aparece en el producto o tapa el orificio de salida de la vela. Muestras de vidrio con nata fueron analizadas por difracción de rayos-X. Se determinó que la nata es cristobalita, Figura 4-27.

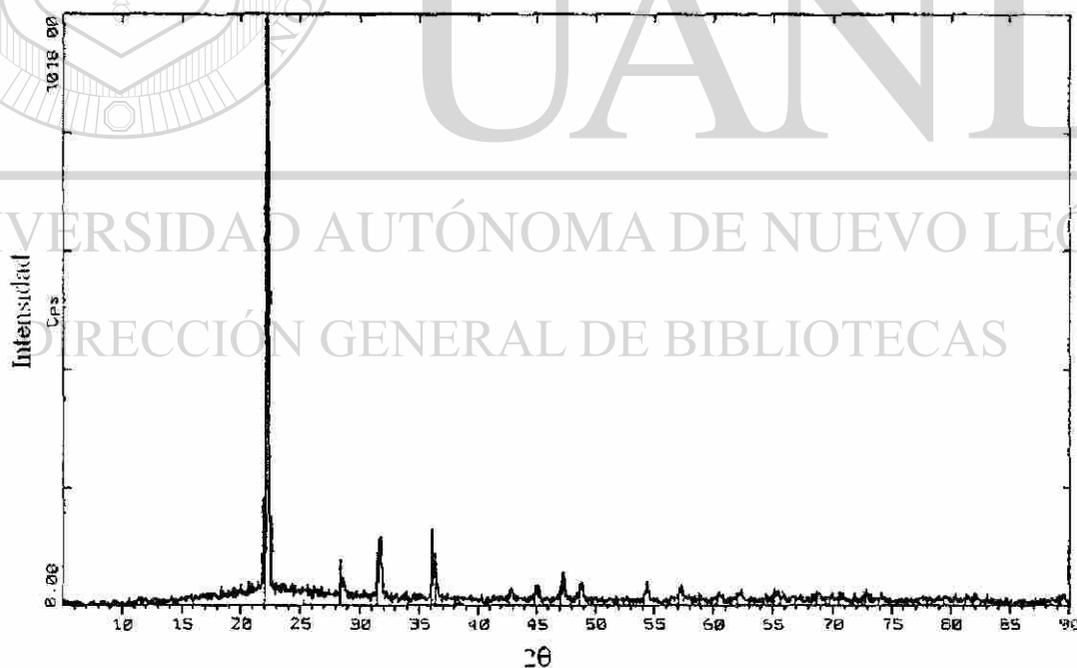


Figura 4-27 Patrón de difracción de rayos-X de la nata que se desarrolla en la interfase vidrio/aire durante la fabricación del vidrio Termocrisa.

El segundo mecanismo de formación de natas ocurre en la interfase vidrio-refractario donde el tamaño de las partículas es mayor debido al fenómeno de nucleación heterogénea y al mayor tiempo de residencia. En esta zona el vidrio tiene mayor viscosidad por tener menos temperatura. Al mismo tiempo el fenómeno de colapso de las partículas es mayor, además de existir un cambio en la composición química local por la degradación del refractario. La Figura 4-28 muestra la sección transversal que contiene la interfase vidrio-refractario. La parte inferior corresponde al refractario, la zona media corresponde al vidrio que se ha mezclado con los componentes del refractario, donde no se encuentran partículas opacificantes. En la parte superior se observan las fases opacificantes que han crecido a un tamaño mayor respecto al resto del vidrio. En las Figura 4-29 y Figura 4-30 se observan las fases opacificantes que se encuentran en la interfase vidrio-refractario, que durante la producción salen sobre la superficie de la vela formando parte de la superficie del producto. Con el propósito de reducir o eliminar las natas que se forman en la interfase vidrio Termocrisa-refractario se realizaron cambios en la composición química siguiendo la estrategia que se ilustra en la Figura 4-31.



Figura 4-28 Interfase vidrio Termocrisa-refractario, por MO, sin ataque.

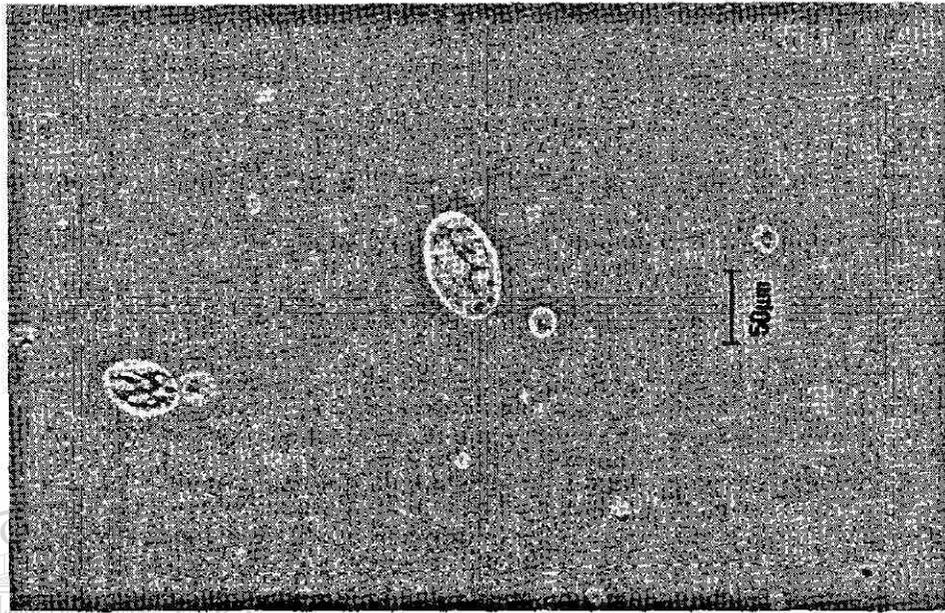


Figura 4-29 Fase opacificante que ha crecido a un tamaño que provoca defectos visibles en la superficie de los artículos de vidrio Termocrisa, MO, sin ataque.

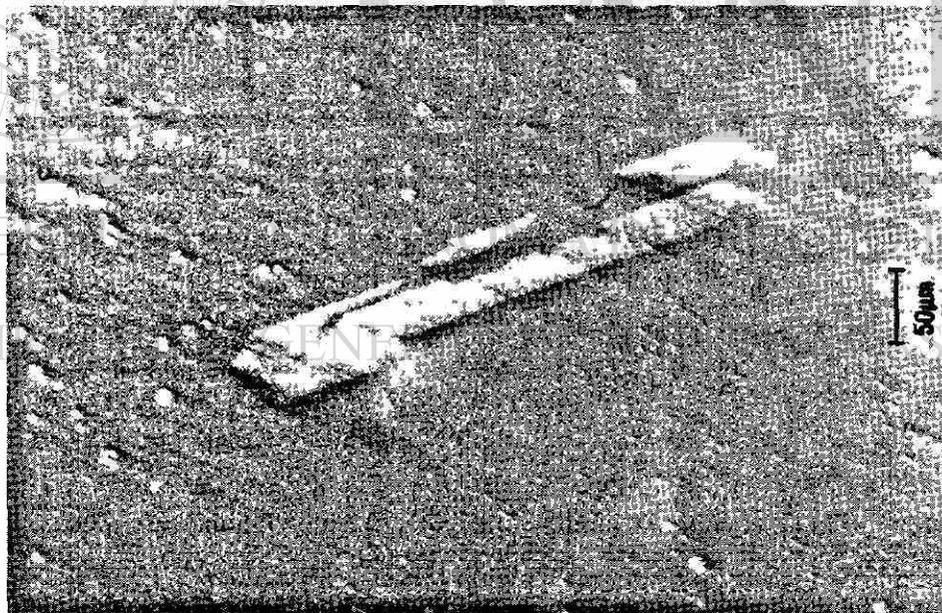


Figura 4-30 Fase cristalina que se desarrolla en la interfase vidrio Termocrisa-refractario, MO, sin ataque.

Los cambios en la composición que se muestra en el centro del triángulo producen la reducción de la temperatura de separación de fases. La precipitación de la fase opacificante ocurre justo a la salida del acondicionador disminuyendo la formación de las natas y repercutiendo en las mejoras indicadas en la Figura 4-31. Se realizaron las fusiones indicadas en la Tabla 3-2 y se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla 4-3.

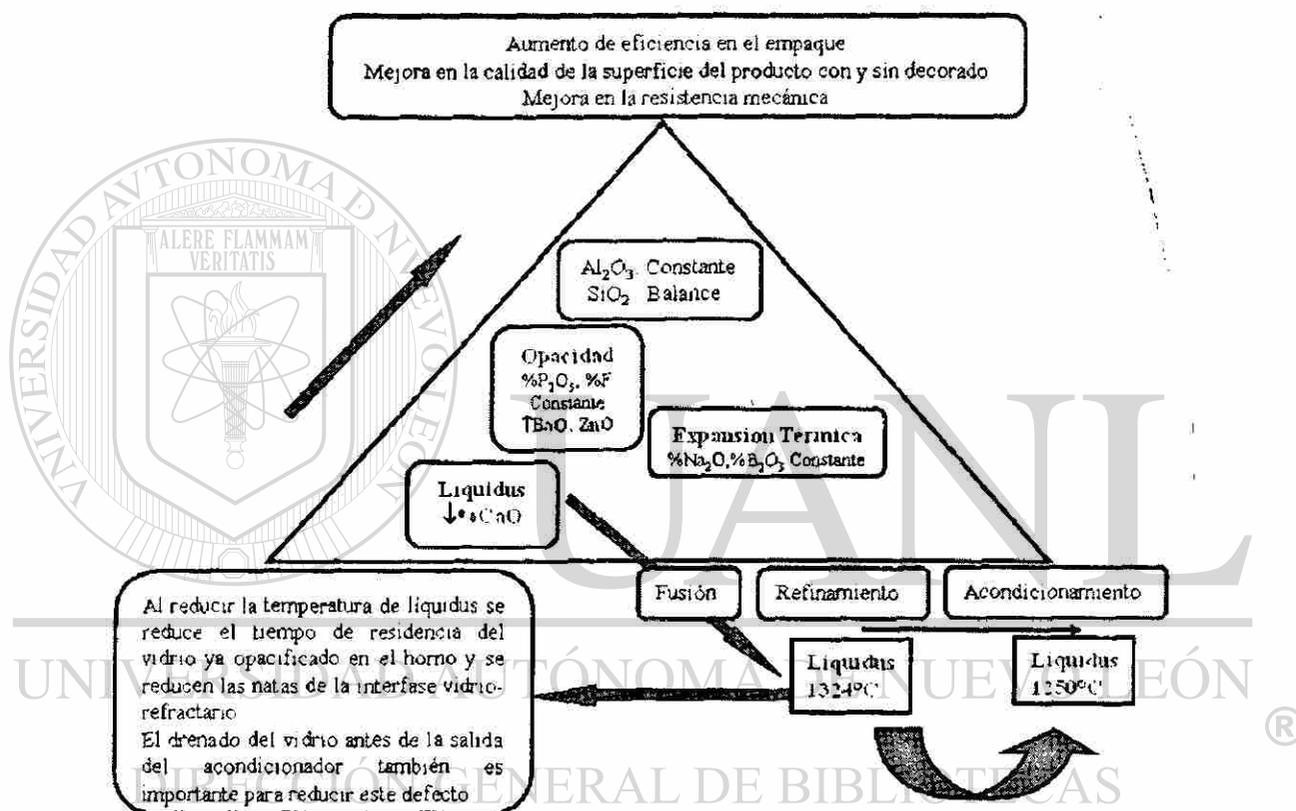


Figura 4-31 Estrategia y beneficios que se obtienen al reducir la temperatura de separación de fases en el vidrio Termocrisa.

Tabla 4-3 Efecto de CaO/BaO/ZnO en las propiedades del vidrio Termocrisa

Propiedad	Termocrisa	P8	P9	P10	P11
Opacidad	0.75	0.73	0.76	0.81	0.72
Expansión ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	53	48.3	50.4	51.3	49.6
Ablandamiento($^{\circ}\text{C}$)	783	778	788	790	783

La reducción de CaO hasta 1% y la incorporación de BaO hasta 2% en la fórmula Termocrisa se llevó hasta producción. El aumento en la calidad de la superficie de los vidrios ópalos decorados con cloruro férrico fue excepcional debido a la eliminación de las natas aunque como era de esperarse la opacidad se redujo ligeramente en artículos delgados de 3mm de espesor.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



4.2 Estudio de Vidrios Opacificados por Fluoruros

4.2.1 Introducción

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por el esfuerzo concentrado en el desarrollo de un vidrio que opacifique por la precipitación de fluoruros de metales alcalinos y alcalinotérreos. Para lo anterior se diseñaron formulaciones y se obtuvo vidrio mediante fusión en crisoles de sílice (0.5kg de carga). Se encontró un vidrio que opacifica por tratamiento térmico y que alcanza una opacidad máxima de 0.8. Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por MEB y tratamientos térmicos isotérmicos. Además se analizan los principales defectos encontrados en los artículos durante su producción industrial y se propone una solución a los mismos.

Posteriormente la investigación se enfoca en el análisis y caracterización de una fórmula de opacidad espontánea y de otros vidrios obtenidos al modificar su composición química. En esta parte se hace uso intensivo del ATD y los resultados obtenidos en conjunto con el comportamiento TTD se utilizan para establecer las mejores condiciones para alcanzar niveles de opacidad de hasta 0.9. Específicamente se caracteriza y determina la resistencia química de estos vidrios.

En la última sección se proponen y realizan experimentos encaminados a conocer el efecto de la reducción de F y la adición de P_2O_5 con el objetivo de encontrar una fórmula de bajo contenido en F que permita la fabricación de artículos de mejor resistencia química con una opacidad superior a 0.9.

Finalmente se caracterizan los vidrios obtenidos, se determinan las propiedades físicas y se propone una nueva fórmula para la producción industrial de vidrio ópalo que incorpora una combinación adecuada de Flúor y Fosfato. Se analizan los resultados de la fabricación industrial de artículos a partir de dicha fórmula.

4.2.2 Fórmula Milenia

4.2.2.1 Efecto de la historia térmica en la opacificación

Los vidrios indicados en la Tabla 3-3 se fundieron en crisoles de sílice para luego comparar la respuesta TTO. Se determinó la expansión térmica resultando superior a $75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ en los tres casos. La concentración de F en la carga fue superior a 7%. Las propiedades físicas se presentan en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4 Propiedades físicas de vidrios de las fórmulas W, V y C

Propiedad	W	V	C
Expansión ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	93	80	79.4
Ablandamiento ($^{\circ}\text{C}$)	735	740	760

Muestras de las tres fórmulas fueron calentadas hasta llegar a obtener vidrio transparente. Posteriormente eran enfriadas rápidamente en agua congelando su estructura. Después fueron sometidas a diferentes temperaturas por 20 minutos, obteniendo así el rango de temperatura de opacificación. Los vidrios obtenidos a partir de las fórmulas V y C no opacifican bajo tratamientos térmicos a temperaturas menores a los 800°C , por lo que artículos realizados a partir de vidrios de estas composiciones químicas se deforman antes de incrementar su opacidad. Vidrios de la fórmula W opacifican satisfactoriamente por tratamientos térmicos a 625°C por 20 minutos, temperatura menor a su temperatura de ablandamiento, Figura 4-32. Se obtuvieron los vidrios indicados en la Tabla 3-4 y se seleccionó el de mejor opacidad, menor expansión térmica y de mejores características de manufactura, fórmula W1. Se procedió a realizar tratamientos térmicos en artículos en horno eléctrico encontrando resultados satisfactorios de opacidad bajo inspección visual. Vidrios de la fórmula W1 que se trataron térmicamente a 650°C por 20 minutos se analizaron en el MEB. La Figura 4-33 muestra imágenes de la superficie de fractura del material a $10,000\times$. Se pueden observar precipitados de un diámetro menor a 300 nm .

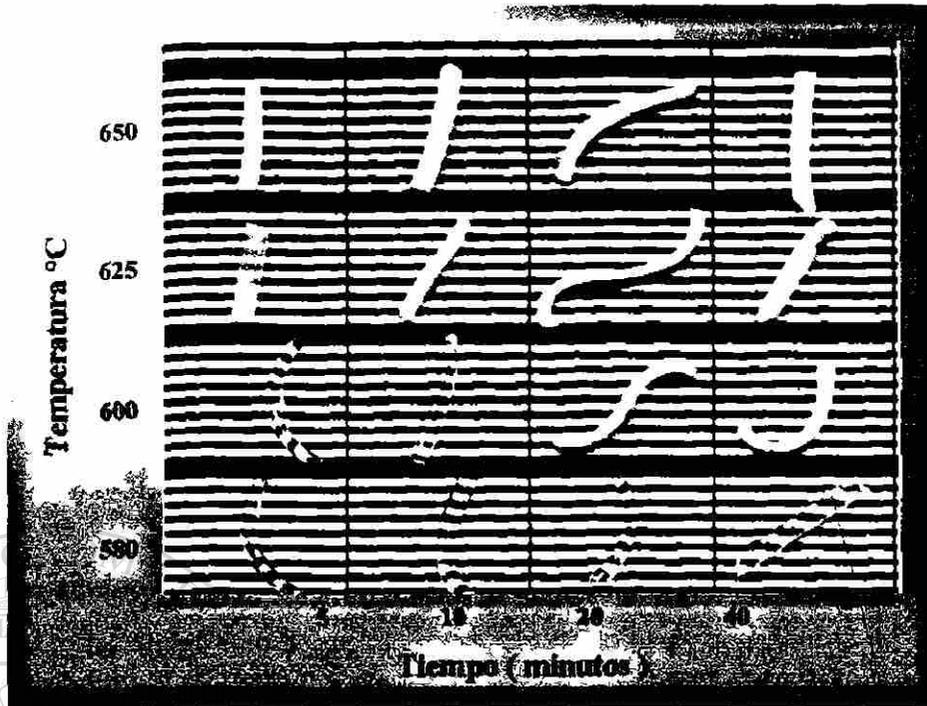


Figura 4-32 Comportamiento cualitativo TTT para vidrio de la fórmula W.



Figura 4-33 Imagen MEB-IES de la superficie de fractura de vidrios de la fórmula W1 que fueron tratados a 650°C por 20 minutos. Sin ataque.

4.2.2.2 Comportamiento TTO cuantitativo de la fórmula W1

A partir de los artículos elaborados con la fórmula W1 durante la fusión en horno piloto se obtuvieron muestras que fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos isotérmicos para establecer en forma cuantitativa el comportamiento TTO y definir el tratamiento térmico a seguir durante la producción industrial. A cada muestra se le midió el índice de opacidad mediante el espectrofotómetro, además de registrar si la muestra presentaba deformación bajo inspección visual. En la Tabla 4-5 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 4-5 Opacidad en función del tratamiento térmico de muestras de vidrio de la fórmula W1

Temperatura (°C)	650	0.84*	ND*			
	640	0.82	0.84	ND	ND*	0.83*
	630	0.78	0.84	0.82	0.84	0.81*
	620	0.72	0.77	0.80	0.83	0.83
	610	0.64	0.72	0.79	0.79	0.81
ND: No Determinado		10	20	30	40	50
* Deformación		Tiempo (segundos)				

La opacidad se incrementa con el tiempo y la temperatura de tratamiento. Para este vidrio y bajo estas condiciones experimentales la máxima opacidad fue de 0.84. Se determinó la temperatura para obtener el estado monofásico. Muestras de vidrio se calentaron a temperaturas entre 675 y 900°C por 15 minutos. La temperatura a la que el vidrio W-1 se hace transparente es del orden de 750°C. Este resultado es muy importante ya que establece el corredor térmico de estabilidad de la opacidad durante la manufactura del artículo. Tratamientos isotérmicos a 630°C por 20 minutos producen una opacidad que garantiza los requerimientos del producto. Dicho tratamiento fue técnicamente viable para ser implantado a escala industrial en la etapa de recocido.

4.2.2.3 Producción industrial de artículos con la fórmula Milenia

Antes de llegar a la fórmula milenia, se efectuó la producción de artículos con base a la fórmula W1. En esta etapa se profundizó en el estudio del comportamiento del vidrio durante las etapas de fusión, formado y tratamiento térmico. Además como parte del control de calidad de los artículos se analizaron y caracterizaron los defectos más importantes para establecer alternativas de corrección. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada etapa del proceso.

4.2.2.3.1 Influencia del contenido de alúmina en la desvitrificación

Vidrios obtenidos a partir de la fórmula W1 con 1.6 y 3% de Al_2O_3 se utilizaron para analizar el efecto de la alúmina en la desvitrificación. Los vidrios se colocaron en crisoles de porcelana y fueron sometidos a diferentes temperaturas en el rango de 1000 a 1150°C con tiempos de residencia de 24 horas. Las muestras se montaron en baquelita para su análisis microestructural. Para revelar la microestructura se utilizó una solución acuosa con una concentración de 5% de HF durante 2 minutos en ultrasonido. Posteriormente se realizó la inspección en el MO y MEB. A 1000 °C se observó una gran cantidad de cristales en los vidrios de ambas fórmulas.

El segundo experimento se realizó a 1100°C observándose menos cristales. El tercer experimento se realizó a 1150°C. En el vidrio de 3% de alúmina no se formaron los cristales. Se realizaron tratamientos a 1125 y 1135°C, en ambas fórmulas se encontraron cristales. La Figura 4-34 muestra las imágenes obtenidas por microscopía óptica a 200X de la superficie pulida y atacada de los vidrios que fueron sometidos a diferentes temperaturas. Las muestras de vidrio desvitrificado fueron analizadas por MEB-EDS. La Figura 4-35 muestra la imagen a 1000X mostrando los cristales, la separación de fases y el análisis químico elemental de los mismos. Se encontró que los cristales eran de SiO_2 .

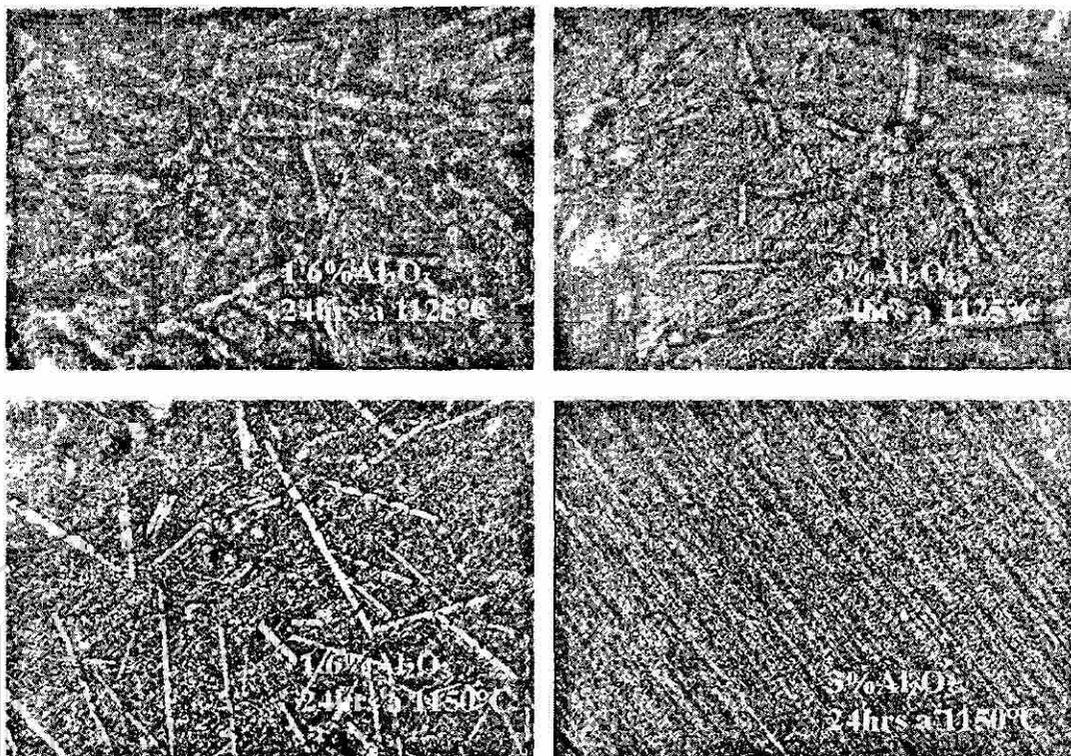


Figura 4-34 Desvitrificación de las fórmulas con 1.6% y 3% de alúmina a 1125 y 1150°C. MO, ataque en solución al 5%HF por 2 minutos en ultrasonido.

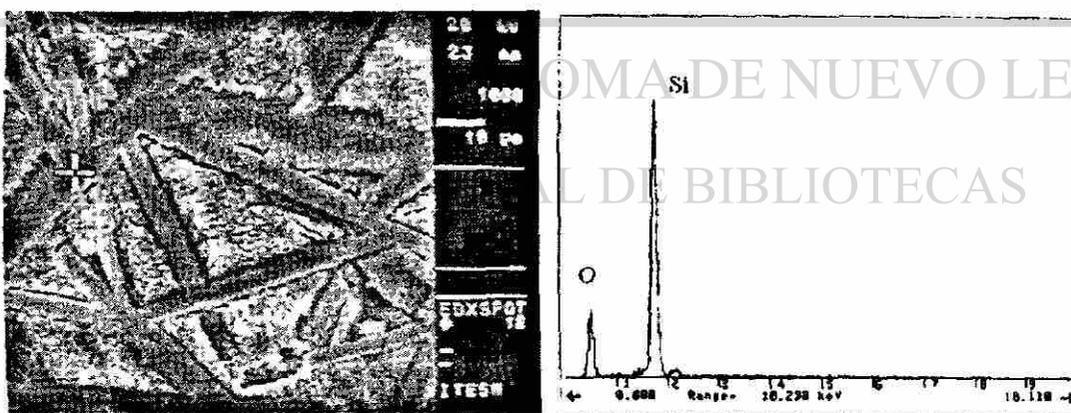


Figura 4-35 Cristales de SiO_2 formados en vidrios de la fórmula W1 después del tratamiento a 1125°C por 24hrs. MEB-IES, ataque en solución al 5%HF por 2 minutos en ultrasonido.

4.2.2.3.2 Efecto de la historia térmica durante el formado y quemadoras

Una de las variables que determinan la opacidad espontánea durante el formado es la rapidez de enfriamiento que sufre el artículo al estar en contacto con la moldura metálica. Entre más lenta sea la rapidez de enfriamiento existe mayor oportunidad para la formación y crecimiento de las partículas que originan la opacidad. Si se inspecciona un artículo en sección transversal se podrá observar que el vidrio de la superficie es transparente mientras que el vidrio del interior es más opaco. Lo más importante en esta etapa es reducir los gradientes de rapidez de enfriamiento para lograr una buena homogeneidad en la opacidad. Para lograr una opacidad más intensa durante el tratamiento térmico es más conveniente entregar vidrio más transparente a la quemadora, esto hasta donde sea posible con la tecnología actual de formado. Al iniciar con vidrio transparente el tratamiento térmico de opacificación se logrará una precipitación mucho más fina, lo cual provocará una opacidad más intensa. Por otra parte, cuando el sistema de moldeo permite menor rapidez de enfriamiento, como en el caso de artículos centrifugados, la opacidad completa se puede dar en esta etapa. En este caso se requiere de una fórmula que desarrolle mayor opacidad en forma espontánea. En el proceso de fabricación, los platos de vidrio ópalo se presan para tomar su forma, este enfriamiento tiene un efecto importante en la precipitación de la fase opacificante. La vela sale del acondicionador térmico a una temperatura aproximada de 1250°C y al momento de ser prensada para formar el artículo, esta temperatura se reduce abruptamente en la superficie mientras que la temperatura del interior disminuye gradualmente por pérdidas por radiación y conducción a través del espesor. Esta disminución de temperatura produce la formación de cristales y cierta opacidad espontánea en el plato. En cada estación de la máquina formadora el plato y la moldura reciben la acción de enfriamiento por aire a presión. Posteriormente el artículo se extrae del molde y se transporta por banda a la sección de quemadoras donde una serie de quemadores gas/aire calientan el borde del artículo para redondear los filos y eliminar las marcas de las molduras, además de proporcionar un pulido a fuego a la superficie.

Durante el proceso de quemado la temperatura del borde del plato se incrementa a un valor superior al punto de ablandamiento. Debido a la tensión superficial y a la menor viscosidad alcanzada se redondean los filos, sin embargo esta temperatura es lo suficientemente elevada, superior a 750°C , para disolver la fase opacificante y reducir la opacidad. Luego el borde se enfría pero no permanece el tiempo suficiente en el rango de temperatura de opacificación por lo que permanece transparente. Por otra parte las flamas no solo entran en contacto con el borde del artículo, sino que también calientan parte del faldón, Figura 4-36, e incluso llegan a alcanzar la parte central del mismo. En estos puntos ocurre lo mismo que en el borde, pérdida de la opacidad. Esta situación tiene un efecto adverso en la apariencia del plato ya que se pierde la opacidad que se había ganado en la etapa del prensado, obteniendo un aspecto heterogéneo, Figura 4-36. Cabe señalar que durante la etapa de tratamiento térmico se alcanza la opacidad promedio deseada, pero permanecen las marcas de heterogeneidad. Este defecto se puede corregir si el vidrio tiene mayor capacidad de opacificar en forma espontánea, es decir, si la cantidad y la rapidez de formación de la fase opacificante es posible aún bajo condiciones críticas de enfriamiento. Otra opción es que durante el tratamiento térmico se logre una opacidad lo suficientemente alta como para homogenizar la apariencia del artículo. De igual forma el control del proceso de quemado puede minimizar tal defecto si sólo se afecta el borde.

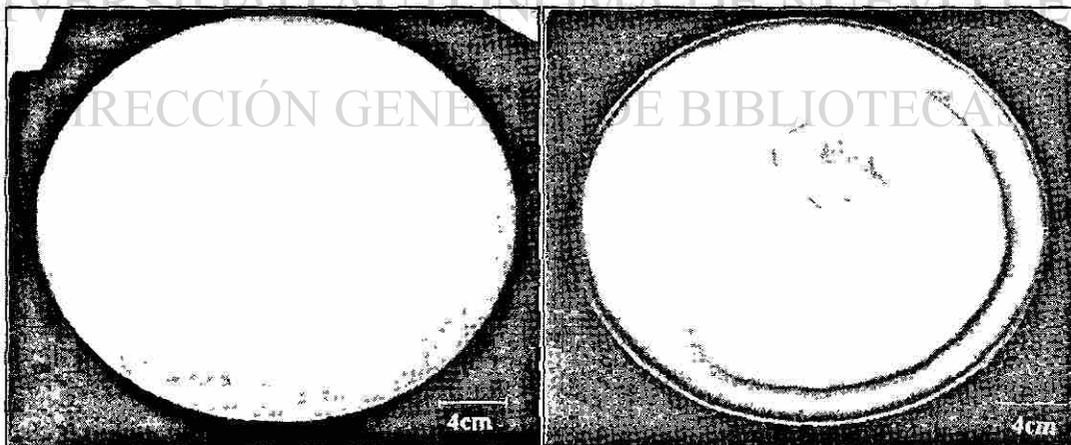


Figura 4-36 Efecto de la etapa de quemadoras en la pérdida de opacidad espontánea.

4.2.2.3.3 Observaciones sobre la corrosión de los moldes

Durante el proceso de formado de los artículos de vidrio opacificados por fluoruros se presenta el problema de corrosión de los moldes. Los productos de corrosión forman una capa irregular, que provoca marcas y rugosidad en los artículos de vidrio afectando la calidad de la superficie. Esto obliga a incrementar la frecuencia de mantenimiento de los moldes. El acero inoxidable 431 se utilizó durante la producción de artículos de la fórmula Milenia, el cual tiene entre 15 y 17% de Cr. Después de operación, uno de los botadores del sistema de moldeo fue cortado en sección transversal para realizar el análisis microestructural.

En la Figura 4-37 se muestran las imágenes de la superficie de los compuestos de corrosión. La capa se encuentra microfracturada. La capa de compuestos de corrosión, principalmente óxidos, es frágil y está sometida a fatiga térmica. Esto produce microfisuras que se propagan con el tiempo. Cuando el vidrio fundido entra en contacto con la superficie del molde, los fragmentos de óxido se adhieren a la superficie inferior del artículo, lo cual afecta la resistencia mecánica de éstos. El análisis general de los compuestos de corrosión reveló la presencia de S. Cabe señalar que la línea espectral de F se traslapa con la del Fe y O por lo que no es posible detectarlo. Por otra parte las microfisuras hacen posible que el proceso de corrosión continúe.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la Figura 4-37 se muestran las imágenes de la sección transversal que contiene la interfase metal-compuestos de corrosión. La capa de compuestos de corrosión tiene un espesor de 17 μm y presenta fracturas internas. Se observan algunas zonas donde el ataque es localizado. Se realizó el análisis por MEB-EDS en los puntos 1 (metal base), 2, 3, 4 y 5 que se indican en la figura. El análisis químico elemental mostró la presencia de S en forma consistente en la interfase metal-compuestos de corrosión. Este elemento debe proceder del tipo de desmoldante que se usa sistemáticamente en las molduras.

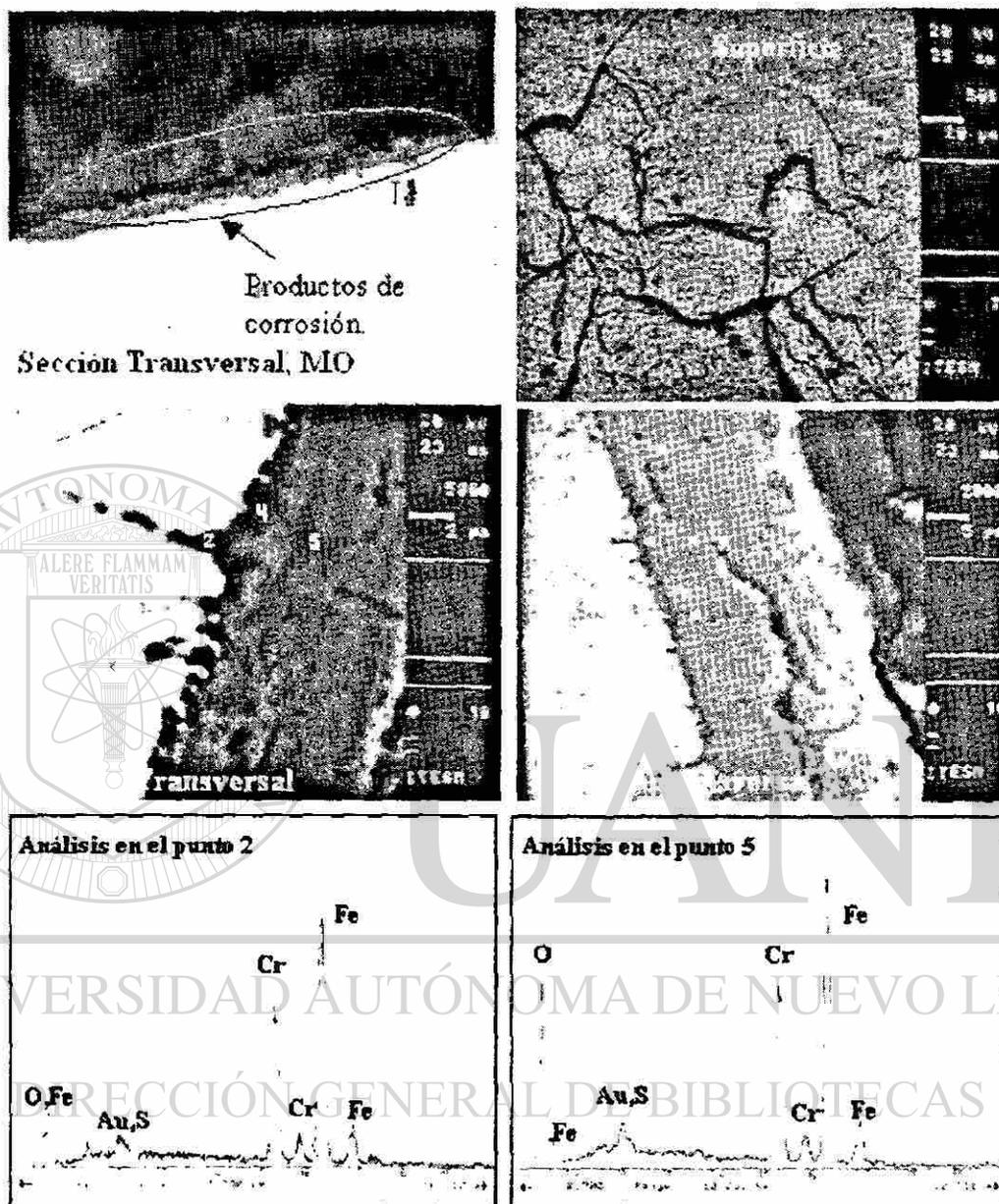


Figura 4-37 Aspectos microestructurales y análisis de los compuestos de corrosión del molde después de operación. Sin ataque.

4.2.2.3.4 Análisis y solución a los principales defectos en los artículos fabricados a nivel Industrial a partir de la fórmula Milenia

Durante las primeras semanas de producción de artículos con la fórmula Milenia se presentaron varios defectos que ponían en riesgo el total de los productos manufacturados. Los defectos más importantes que se presentaron fueron:

- a) Agrietamiento localizado de la superficie del artículo.
- b) Franjas transparentes a través del espesor que afectaban la calidad del producto.
- c) Baja resistencia mecánica de los artículos, 25% del valor esperado.

A continuación se presentan los resultados encontrados y las propuestas de solución a los diferentes defectos.

Uno de los defectos más interesantes e importantes que se analizó correspondió a la presencia de desprendimiento de vidrio por agrietamiento de la superficie de los artículos. Estas regiones tenían una longitud aproximada de hasta 10cm de largo y unos cuantos milímetros de ancho y se presentaba en ambos lados de los platos, Figura 4-38.

Cabe señalar que durante las etapas de inspección y empaque los artículos no presentaban el defecto. Éste aparecía tiempo después, cuando los platos estaban apilados en el almacén. La reflexión de la luz (brillo) en el defecto se debe a que se ha generado una superficie de fractura debajo de la superficie o en el interior del artículo.

Otra característica importante era que se presentaba en ambos lados del plato, en la misma zona, pero con distinta geometría. En la misma figura se muestra la sección transversal del artículo conteniendo ambos defectos. Bajo inspección visual se determinó que el defecto se encontraba localizado, en forma consistente, en una región de vidrio transparente. Se observó que el vidrio que formaba parte del defecto no opacificaba aún durante tratamientos térmicos prolongados.

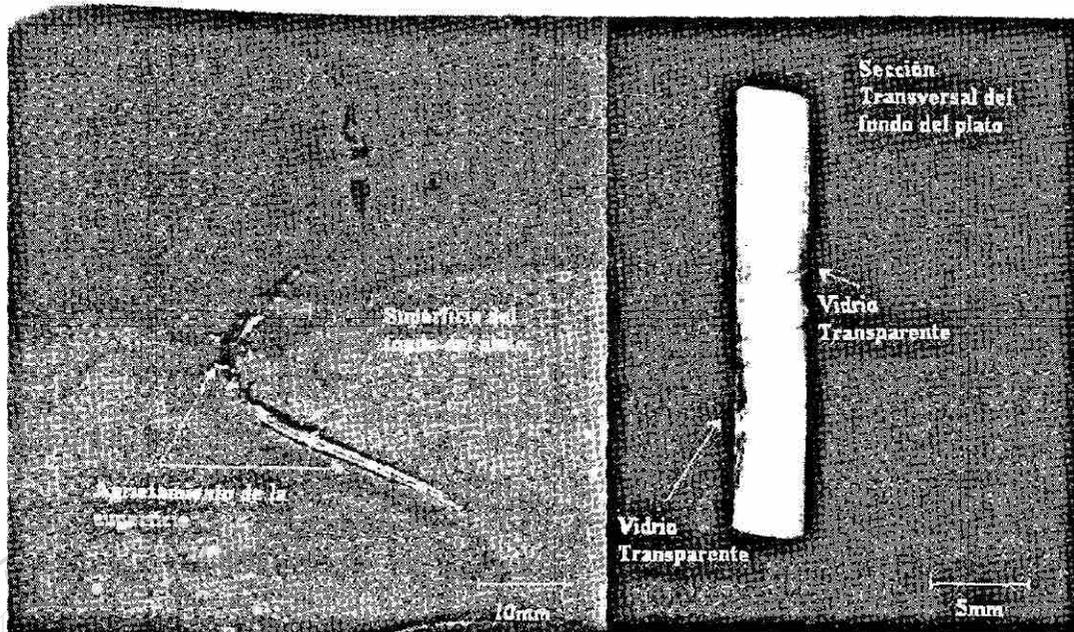


Figura 4-38 Vista superior y en sección transversal del defecto que consistía en agrietamiento y desprendimiento de vidrio de la superficie de los artículos de la fórmula Milenia.

Muestras de vidrio con defecto fueron analizadas por MEB-EDS. En la Figura 4-39 se tienen dos espectros a comparar. Se presenta el espectro correspondiente al análisis químico cualitativo del vidrio ópalo flúor que no contiene el defecto y el espectro de composición correspondiente al defecto. En la superficie exterior del vidrio transparente se encontró mayor contenido de Al y se detectó Zr en forma considerable. La Figura 4-40 muestra otro defecto que se presentó en los artículos producidos. El defecto consistía en una banda de vidrio transparente que iniciaba desde la región del corte de la vela y pasaba a través del espesor del artículo. Cabe señalar que esta región de vidrio no opacificaba durante el tratamiento térmico. El vidrio transparente se analizó mediante MEB-EDS. También se encontró un incremento en el contenido de Al así como la presencia de Zr. Se concluyó que este defecto también se debía a la corrosión de las superficies refractarias.

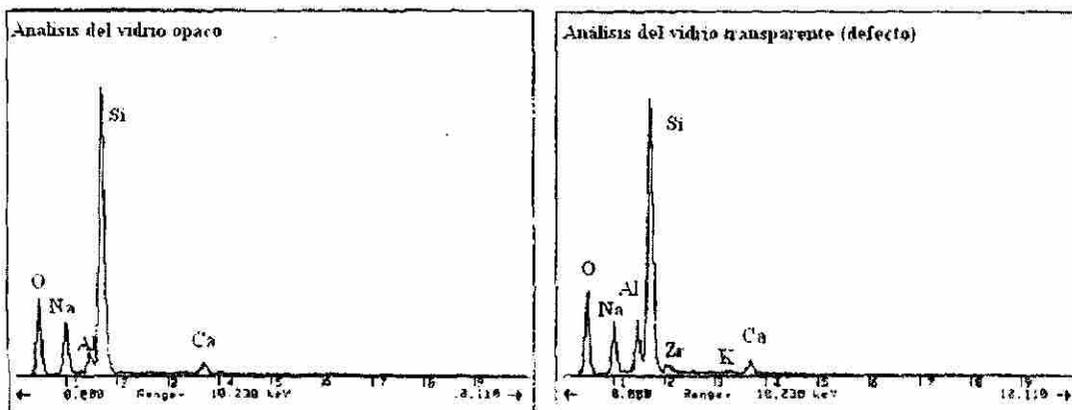


Figura 4-39 Espectro de composición del vidrio ópalo y del vidrio transparente que origina la fractura espontánea. Se detecta más Al y Zr en el vidrio transparente.

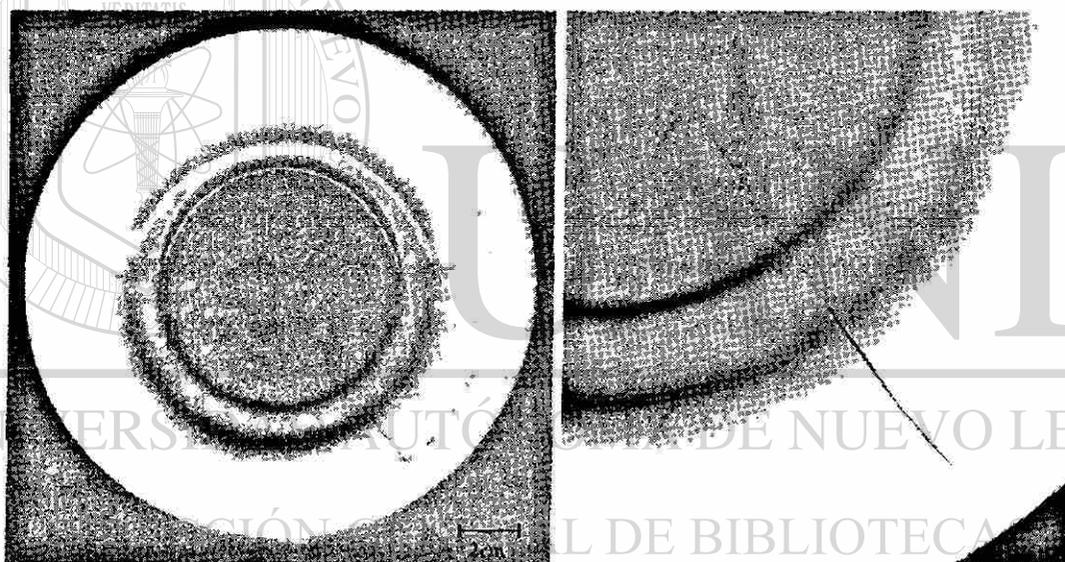


Figura 4-40 Plato que contiene una banda transparente desde el centro del artículo. Este plato salió del horno de recocido con la fractura que se observa en la imagen.

Dado lo anterior, se recomendó el hacer una perforación en la superficie inferior de los alimentadores, antes de la salida de la vela, para separar el vidrio contaminado con los productos de corrosión de las superficies refractarias del resto del vidrio. Esto se realizó en dos alimentadores proporcionando excelentes resultados.

Una de las propiedades que impedía lograr los requerimientos de diseño del producto era la baja resistencia mecánica de los artículos, la cual era solamente el 25% del valor esperado. La resistencia se medía en forma indirecta al registrar la altura mínima desde la cual se soltaba un objeto de peso y geometría específica hasta producir la fractura del artículo. Para este problema se realizó la prueba de impacto a más de 30 artículos. Antes de cada prueba se colocaba cinta adhesiva en la superficie inferior con la finalidad de que los fragmentos de vidrio permanecieran unidos y posteriormente se realizara el análisis de fractura, Figura 4-41. En todos los casos la fractura iniciaba en la superficie exterior (fondo del artículo). Posteriormente se localizó el inicio de la fractura en cada muestra y bajo inspección visual se encontró el trozo de vidrio que contenía el defecto que causaba la fractura a tan bajos niveles de resistencia. Las muestras que contenían los defectos fueron preparadas para su inspección en el MEB-EDS. Una vez localizado el defecto se obtuvo el espectro de composición elemental por EDS. En el 90% de las muestras el defecto consistió en partículas de SiO_2 .

El resto de los defectos eran marcas pronunciadas que actuaban como concentradores de esfuerzos y partículas de óxido de las molduras incrustadas en la superficie del vidrio. Dada la geometría dendrítica que presentaban las regiones ricas en SiO_2 , Figura 4-41, se descartó la posibilidad de que fueran partículas de sílice de la materia prima que no se hubiera incorporado al vidrio durante la etapa de fusión. Se determinó que se trataba de cristales de SiO_2 que nuclearon y crecieron a un tamaño considerable; es decir los artículos fueron manufacturados a partir de vidrio con regiones desvitrificadas. Se recomendó incrementar la temperatura del vidrio en el acondicionador térmico y la temperatura de la vela así como incrementar el contenido de Al_2O_3 en la carga. Con los cambios realizados la resistencia mecánica de los artículos de vidrio ópalo flúor de la fórmula Milenia cumplieron con los valores esperados. Se fabricaron más de 3 millones de artículos.

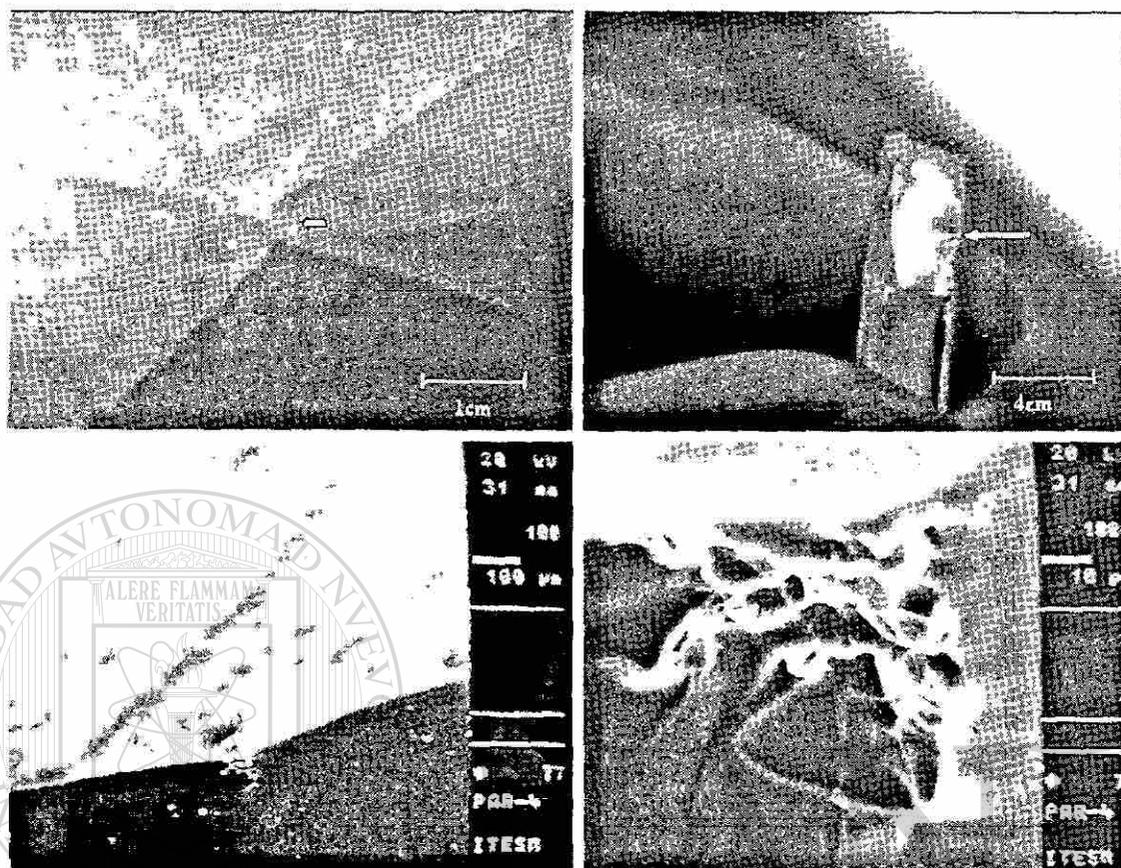


Figura 4-41 Fractografía de artículos de baja resistencia mecánica mostrando desvitrificaciones de SiO_2 en la superficie inferior del artículo como origen de la fractura durante la prueba de impacto. Sin ataque.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.2.2.3.5 Determinación cuantitativa del comportamiento TTO de vidrios de la fórmula Milenia

Dado que se realizaron ajustes en la composición del vidrio para mejorar su resistencia a la desvitrificación, Tabla 3-5 fue necesario optimizar el tratamiento térmico que da lugar a la opacidad de los artículos. Las propiedades físicas de los artículos fabricados con la fórmula Milenia se muestran en la Tabla 4-6.

Tabla 4-6 Propiedades físicas de la fórmula Milenia

Expansión ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	69
Ablandamiento ($^{\circ}\text{C}$)	735

La Figura 4-42 ilustra el comportamiento TTO de vidrios de la fórmula Milenia. Se encuentra un dominio estable de máxima opacidad (0.78-0.79) alrededor de los 620°C . A temperaturas menores a los 620°C la opacidad se incrementa en función del tiempo, sin embargo no alcanza el valor máximo de 0.79 y disminuye paulatinamente. Sin embargo a temperaturas mayores a los 620°C la opacidad se pierde más rápido alcanzando valores muy bajos, 0.71. La opacidad se pierde totalmente cuando el tratamiento se realiza a una temperatura igual o superior a los 665°C .

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rango de Transformación							
	5	10	20	30	40	60	90	120
665								
660	0.44	0.77	0.68	0.6	0.4			
640	0.45	0.75	0.78	0.75	0.73	0.72	0.71	0.71
630	0.58	0.75	0.76	0.77	0.77	0.75	0.72	0.68
620	0.52	0.79	0.78	0.78	0.78	0.77	0.78	0.79
610	0.5	0.76	0.77	0.77	0.77	0.77	0.76	0.76
600	0.45	0.65	0.77	0.77	0.76	0.76	0.76	0.75

Figura 4-42 Medidas de opacidad para tratamientos térmicos isotérmicos en artículos de vidrio obtenidos industrialmente a partir de la fórmula Milenia.

La Figura 4-43 muestra el cambio en la opacidad en función del tiempo, a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Es evidente que la máxima opacidad se obtiene bajo tratamientos a 620 °C durante un mínimo de 10 minutos. A esa temperatura la opacidad prácticamente no cambia en el tiempo, es estable, lo cual es muy importante durante la producción industrial. Sin embargo, cuando el tratamiento se realiza a una temperatura mayor la opacidad máxima alcanzada es menor y disminuye considerablemente en función del tiempo. A temperaturas inferiores a 620°C se requiere mayor tiempo, de 20 a 30 minutos, para alcanzar una opacidad máxima de 0.77, posteriormente la opacidad disminuye.

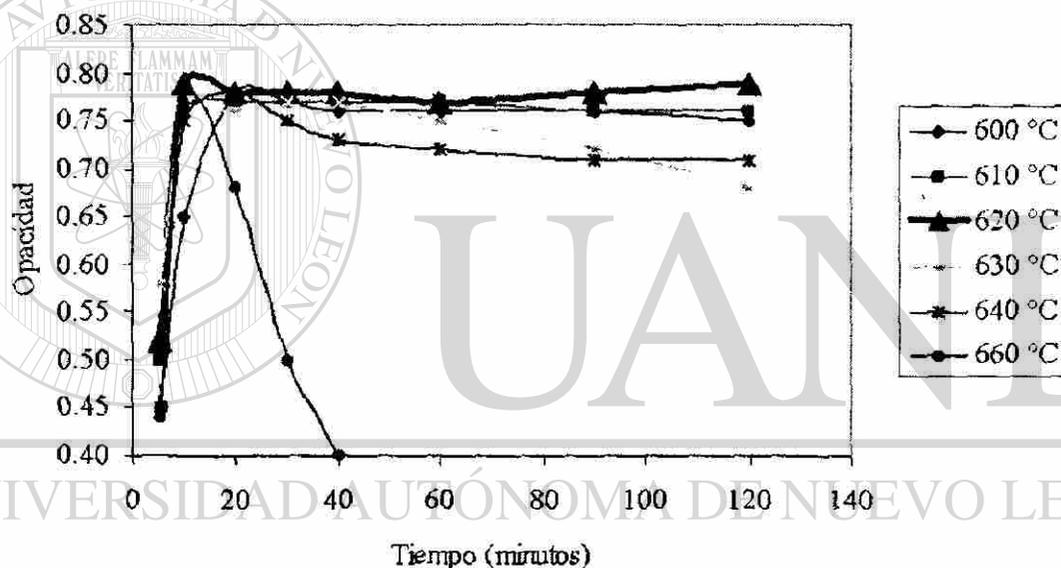


Figura 4-43 Opacidad en función de tratamientos isotérmicos en muestras de vidrio de artículos de la fórmula Milenia.

Por lo tanto, el tratamiento térmico óptimo de opacificación para el vidrio de la composición química de la fórmula Milenia consiste en un calentamiento a una temperatura alrededor de 620°C por un tiempo mínimo de 10 minutos, para alcanzar una opacidad entre 0.78-0.79.

4.2.3 Fórmula de opacidad espontánea

4.2.3.1 Propiedades Físicas

En la Tabla 4-7 se muestran las propiedades físicas obtenidas a partir de las muestras de vidrio de los artículos producidos con la fórmula de opacidad espontánea, Tabla 3-6. La opacidad obtenida de 0.93 fue considerablemente superior respecto a la fórmula Milenia. El incremento en Na_2O y la reducción de B_2O_3 aunado a los cambios indicados provocan, un incremento en el punto de ablandamiento y en el coeficiente de expansión térmica.

Tabla 4-7 Propiedades físicas de artículos fabricados con la fórmula Milenia y la fórmula de Opacidad Espontánea

Propiedad	Fórmula Milenia	Fórmula de Opacidad Espontánea
Opacidad	0.8	0.93
Expansión ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	69	76
Ablandamiento ($^{\circ}\text{C}$)	735	752

4.2.3.2 Resistencia Química

Se encontró que artículos fabricados a partir de esta fórmula son susceptibles a interactuar con el medio ambiente. Después de su fabricación y dependiendo del tiempo de exposición al ambiente, en la superficie del artículo se presentan las siguientes características:

- Al contacto con las manos se siente una sustancia gelatinosa que provoca olor a vinagre.
- Algunas partes de los artículos pierden el brillo.
- En otros casos, al pasar la mano sobre la superficie se colecta polvo de color blanco.

Mediante el sentido del tacto y del olfato se encontró que los artículos no tienen un olor determinado en sí mismos. El olor a vinagre se produce cuando se frota la superficie con las manos, como resultado de la reacción de las sustancias que se encuentran en la superficie del artículo con las sustancias naturales que se encuentran en la piel. La Figura 4-44, Figura 4-45 y Figura 4-46 muestran la forma, tamaño y distribución de los productos de reacción encontrados en la superficie de los artículos. Según su morfología los productos de reacción se pueden clasificar en tres tipos: cristales finos en forma de agujas que cubren la superficie, aglomerados que se observan como zonas oscuras y cristales de mayor tamaño, con ramificaciones y de formas irregulares.

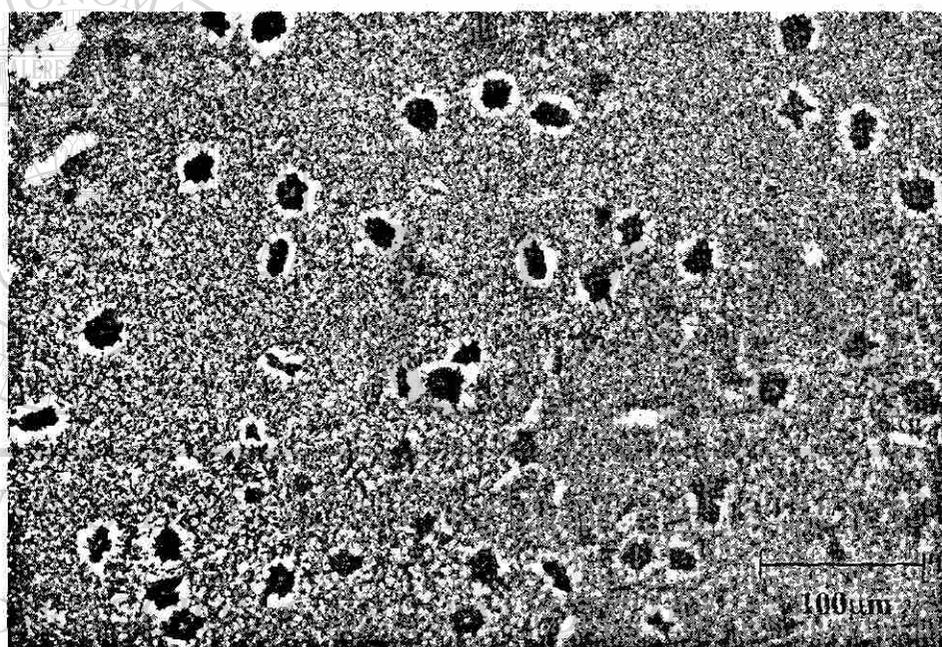


Figura 4-44 Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de siete meses en almacén, observados por MO.

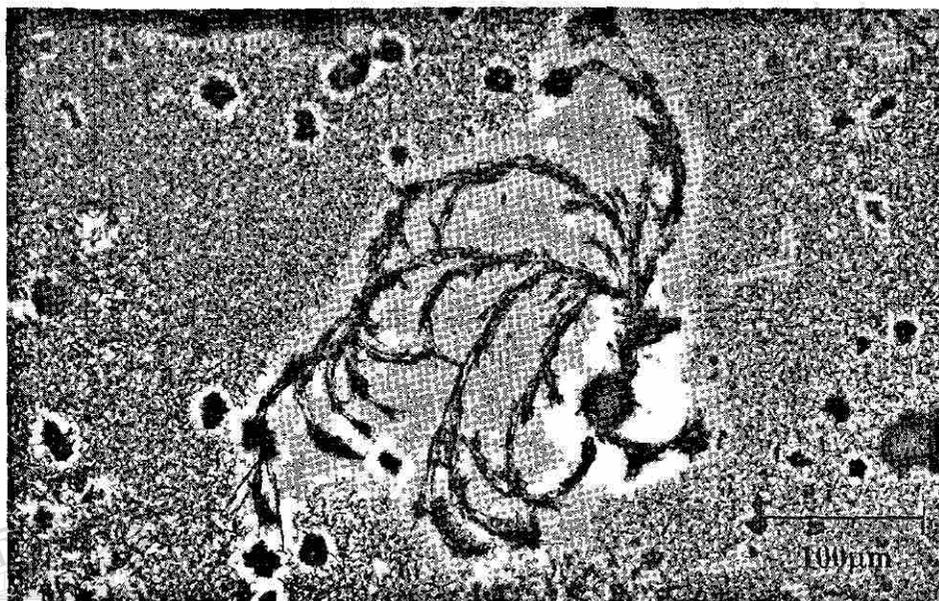


Figura 4-45 Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de 7 meses en almacén, observados por MO.

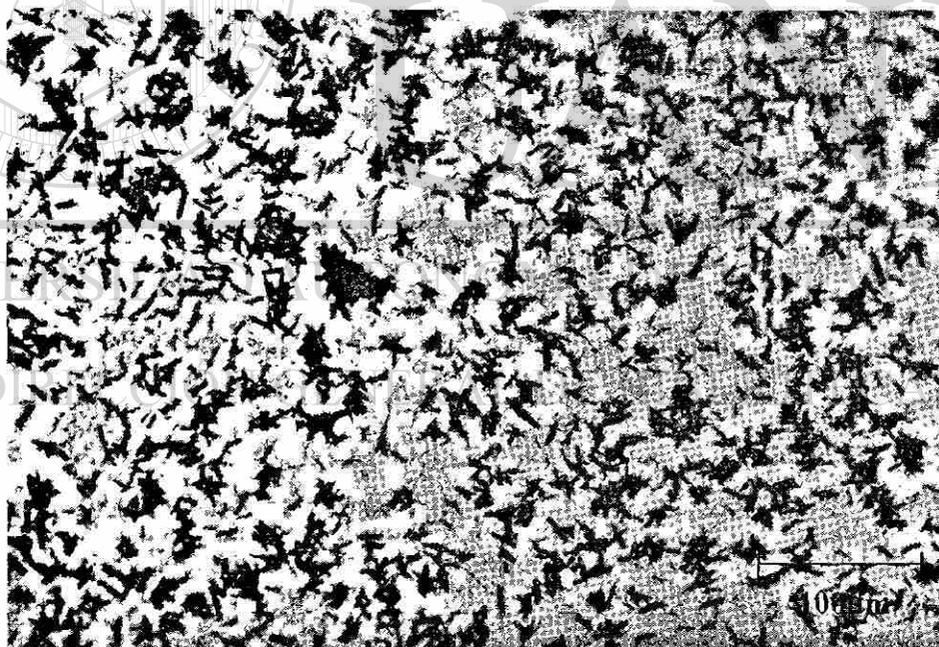


Figura 4-46 Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de 7 meses en almacén, observados por MO.

Las muestras analizadas fueron lavadas con agua, bajo la acción mecánica de un material esponjoso y posteriormente observadas en el microscopio óptico. Los cristales fueron removidos fácilmente de la superficie del vidrio, tal y como se ilustra en la Figura 4-47.

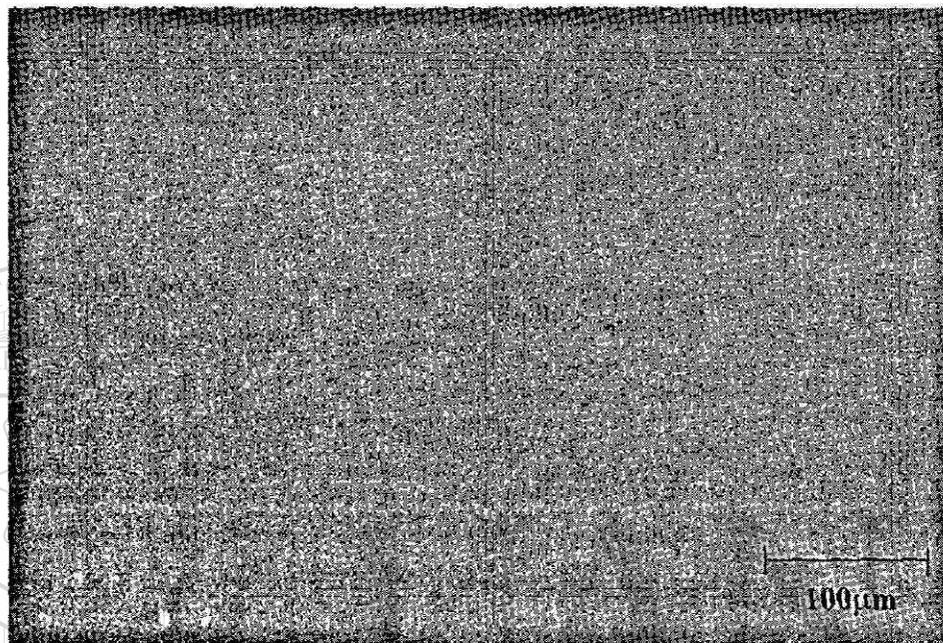


Figura 4-47 Superficie lavada de artículos de opacidad espontánea después de siete meses en almacén, por MO.

Muestras de vidrio con distintas formaciones cristalinas en su superficie fueron analizadas utilizando MEB-EDS, Figura 4-48 y Figura 4-49. Los espectros de composición indican que los compuestos que se forman en la superficie del vidrio están constituidos por Na y O principalmente. La señal detectada correspondiente al Si que se origina por el fondo vítreo. En las figuras se indican los puntos de análisis: matriz y cristales. También se muestran los espectros de composición obtenidos.

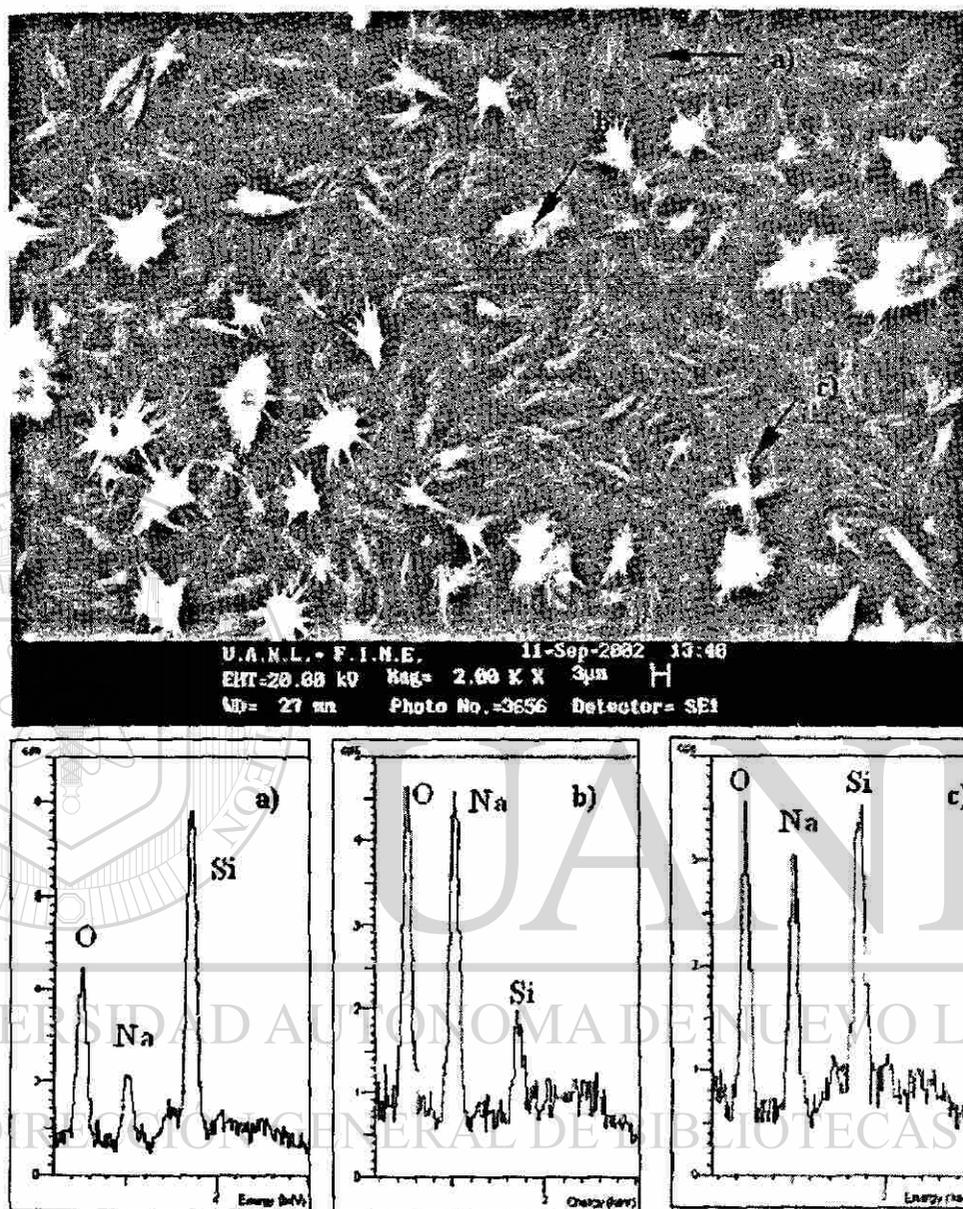


Figura 4-48 Características morfológicas por MEB-IES y espectros de composición por EDS de los compuestos formados en la superficie del vidrio después de siete meses de interacción con el ambiente.

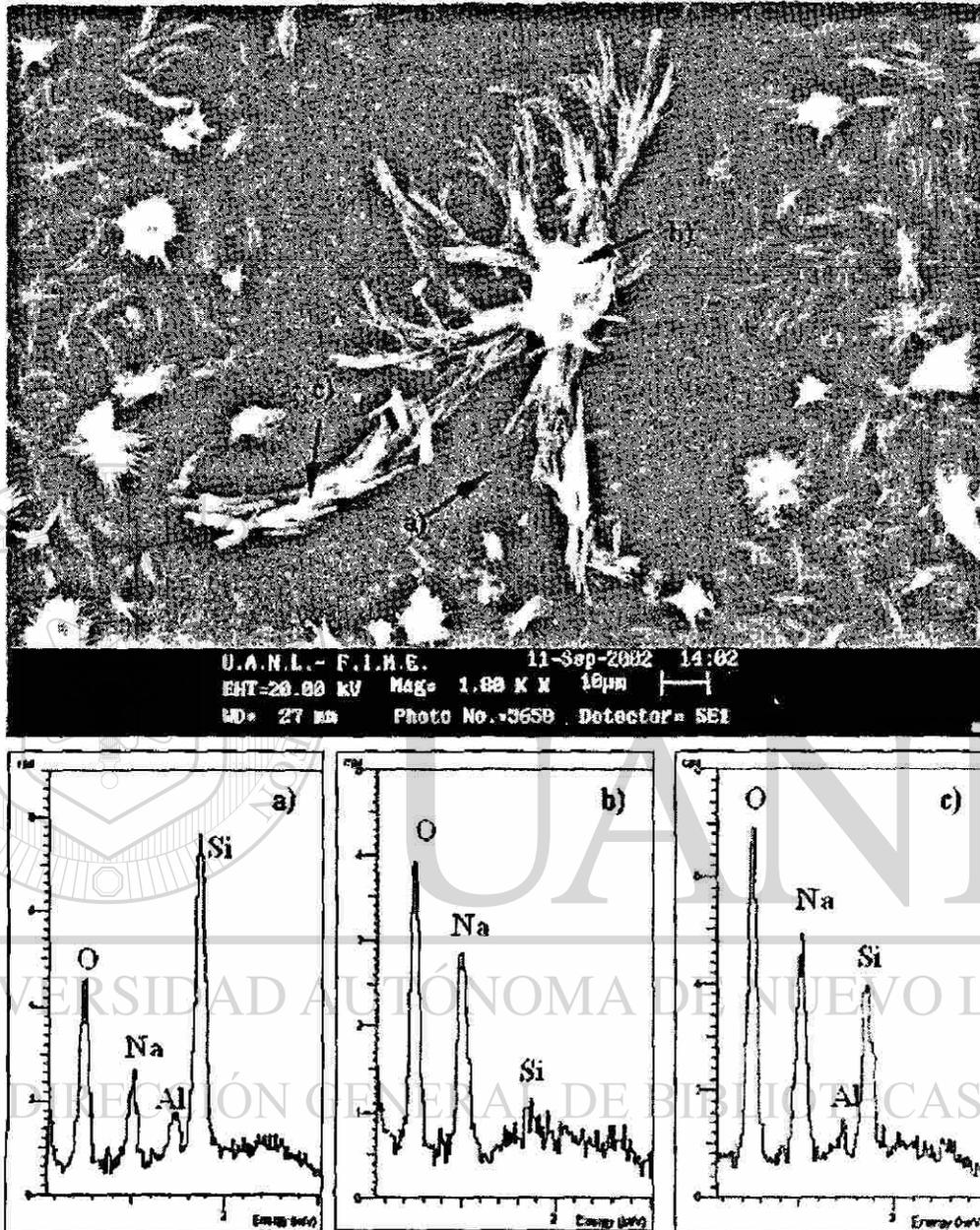


Figura 4-49 Características morfológicas por MEB-IES y espectros de composición por EDS de los compuestos formados en la superficie del vidrio después de siete meses de interacción con el ambiente.

4.2.3.3 Influencia del contenido de F y Na₂O en las propiedades del vidrio

La Tabla 4-8 muestra las propiedades físicas obtenidas a partir de los vidrios de las fórmulas F, Tabla 3-7. Los cambios propuestos no alteran en forma considerable la opacidad, a excepción de la fórmula F5. La sustitución de 1% de F por SiO₂ mejora la resistencia química y disminuye el coeficiente expansión térmica. La adición de CaO mejora la resistencia química. Comparando las fórmulas F2, F3 y F4 se observa que al reducir el % de F a expensas de incrementar el contenido de Na₂O la opacidad se mantiene, la resistencia química disminuye, el punto de ablandamiento se reduce y la densidad se incrementa, Figura 4-50.

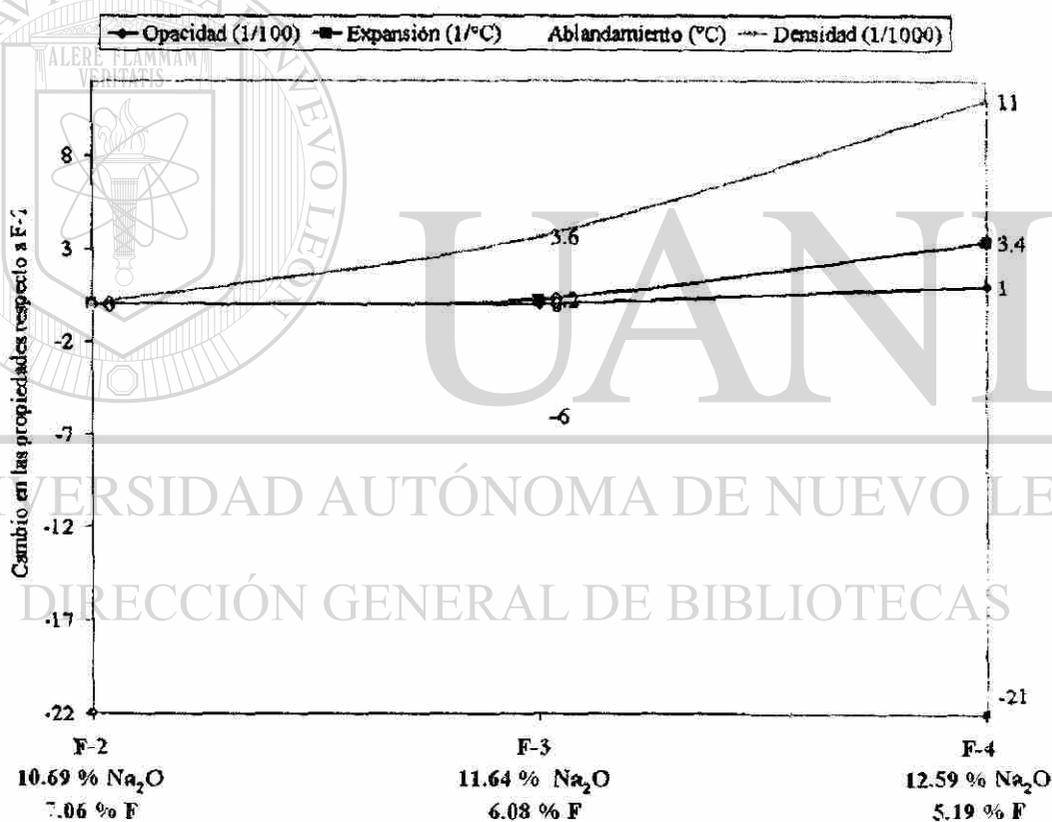


Figura 4-50 Variación de las propiedades de los vidrios de las fórmulas F3, F4 respecto a las propiedades de la fórmula F2.

Tabla 4-8 Propiedades de vidrios obtenidos a partir de las fórmulas F

Propiedad	Base	F1	F2	F3	F4	F5
Opacidad	0.93	0.94	0.92	0.92	0.93	0.89
Expansión ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	76.0	73.3	69.6	69.8	73.2	68.8
Ablandamiento ($^{\circ}\text{C}$)	752	753	742	736	721	765
Densidad (gr/cm^3)	2.392	2.3858	2.3956	2.3992	2.4066	2.3882
Resistencia Química (ml de H_2SO_4)	2	0.72	0.64	1.22	1.36	0.48

Las fusiones de las fórmulas F2 y F5 fueron aprovechadas para evaluar el cambio de las propiedades debidas a la volatilización del F. Después de haber alcanzado el estado de fusión (24hrs posterior a la carga del horno) se colectaron muestras de vidrio a las 24, 48 y 72 horas. Se determinaron las propiedades físicas y la durabilidad química. La Figura 4-51, Figura 4-52 y Figura 4-53 muestran los cambios en las propiedades físicas en función del tiempo.

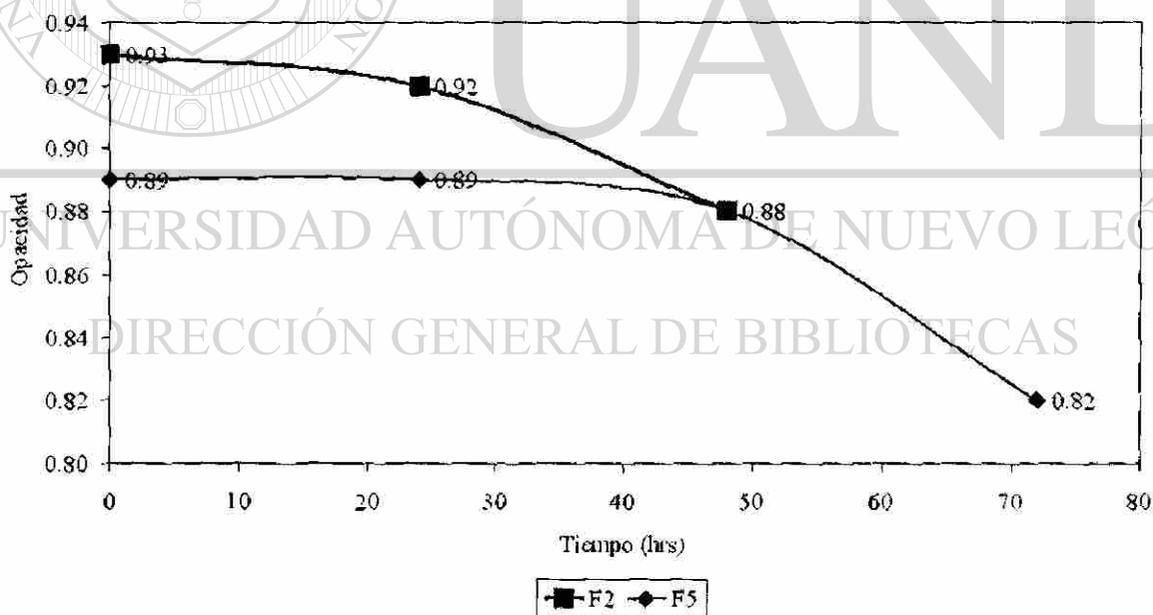


Figura 4-51 Cambio en la opacidad en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C .

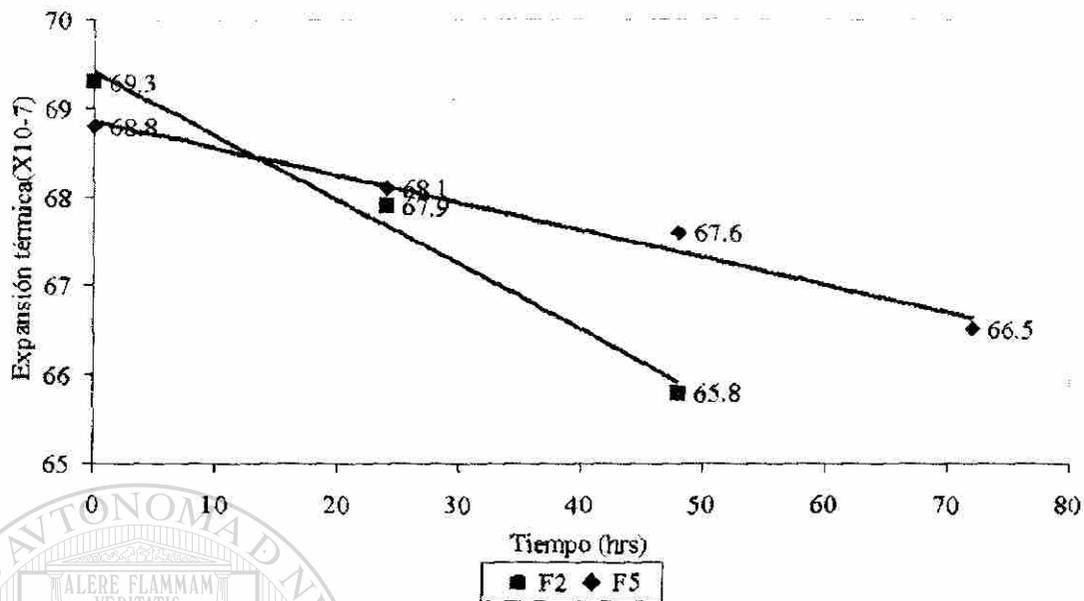


Figura 4-52 Cambio en el coeficiente de expansión térmica en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.

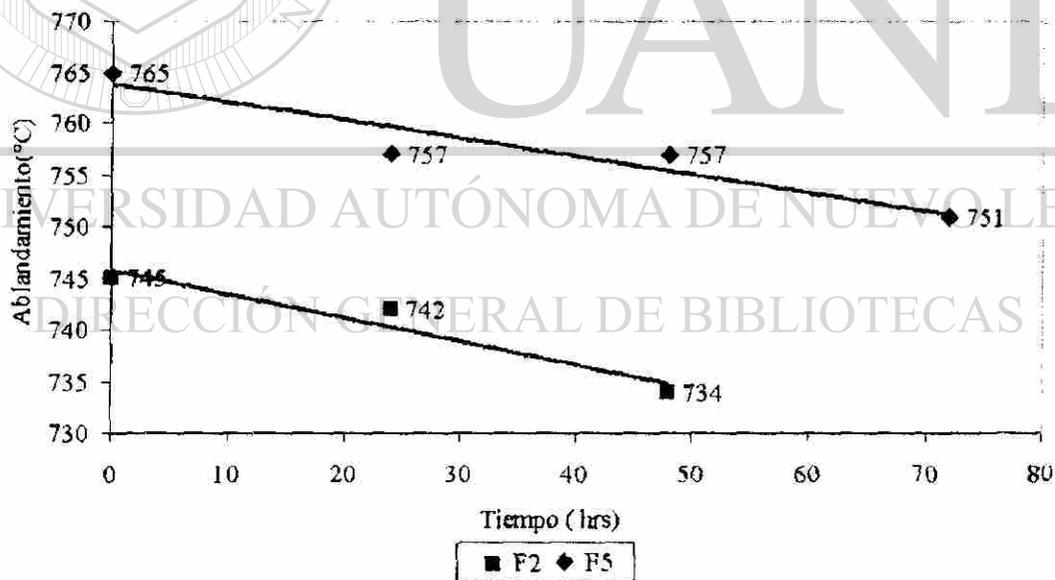


Figura 4-53 Cambio en la temperatura de ablandamiento en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.

Se formaron esferas de vidrio por soplado a partir de las fórmulas F4 y F5. La superficie interior de dichas esferas fue analizada mediante el MO, Figura 4-54. En la superficie interna de los vidrios de la fórmula F5 se observó la formación de cristales mientras que en la superficie de los vidrios de la fórmula F4 no. La fórmula F4 tiene 5.19% de F y 12.59% de Na_2O mientras que la fórmula F5 tiene 6.98% de F y 7.2% de Na_2O . La Tabla 4-8 muestra que la tendencia a desalcalinizar es mucho mayor en el vidrio de la fórmula F4(1.36ml de H_2SO_4) en comparación con el vidrio de la fórmula F5(0.48ml de H_2SO_4), sin embargo, respecto a la formación de los cristales el comportamiento es en otro sentido. Esto indica que la concentración de F en el vidrio tiene un efecto considerable en el proceso de degradación del mismo.

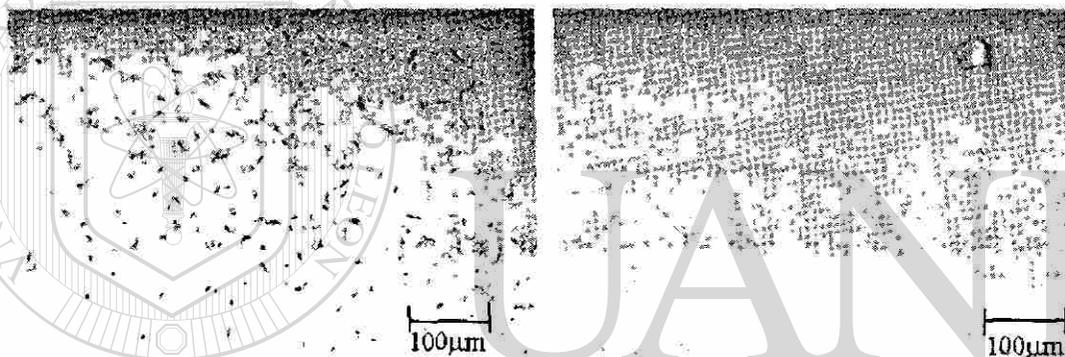


Figura 4-54 Imágenes por MO de la superficie interior de esferas de vidrio de las fórmulas F5(izquierda) y F4(derecha) obtenidas por el proceso de soplado.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.2.3.4 Caracterización y análisis de las transformaciones de fases

La Figura 4-55 muestra el comportamiento cualitativo TTO para el vidrio de la fórmula F4 obtenido mediante tratamientos térmicos en fibras. La línea oscura indica las condiciones bajo las cuales se obtiene una opacidad satisfactoria, Tabla 4-9. La Figura 4-56 muestra que para esta fórmula a una temperatura de alrededor de los 755°C se ha perdido prácticamente la opacidad.

Tabla 4-9 Tratamientos para obtener buena opacidad en vidrios de la fórmula F4

Temperatura (°C)	Tiempo (min)
620	60
640	20
660	10
680	5
700	10

La curva de la diferencia de temperatura para el vidrio de la fórmula F4 desde su estado transparente y obtenida durante el calentamiento a 10°C/min muestra 4 zonas, Figura 4-57. La reacción I corresponde a la liberación de la energía almacenada en el vidrio por el proceso de templado. Según las observaciones realizadas con los tratamientos térmicos en fibras se tiene que la reacción II corresponde al proceso exotérmico de precipitación de la fase opacificante, registrando un máximo a los 690°C. La reacción III corresponde al proceso de disolución de la fase opacificante, presentando un mínimo a los 762°C. Es posible que los cambios siguientes (IV) se deban a la integración de los elementos de la fase opacificante a la matriz vítrea así como al cambio de propiedades térmicas del vidrio en función de la temperatura. Cabe señalar que dado que la muestra de vidrio era inicialmente transparente existe un traslape en la señal correspondiente a los procesos de opacificación y disolución de las fases.

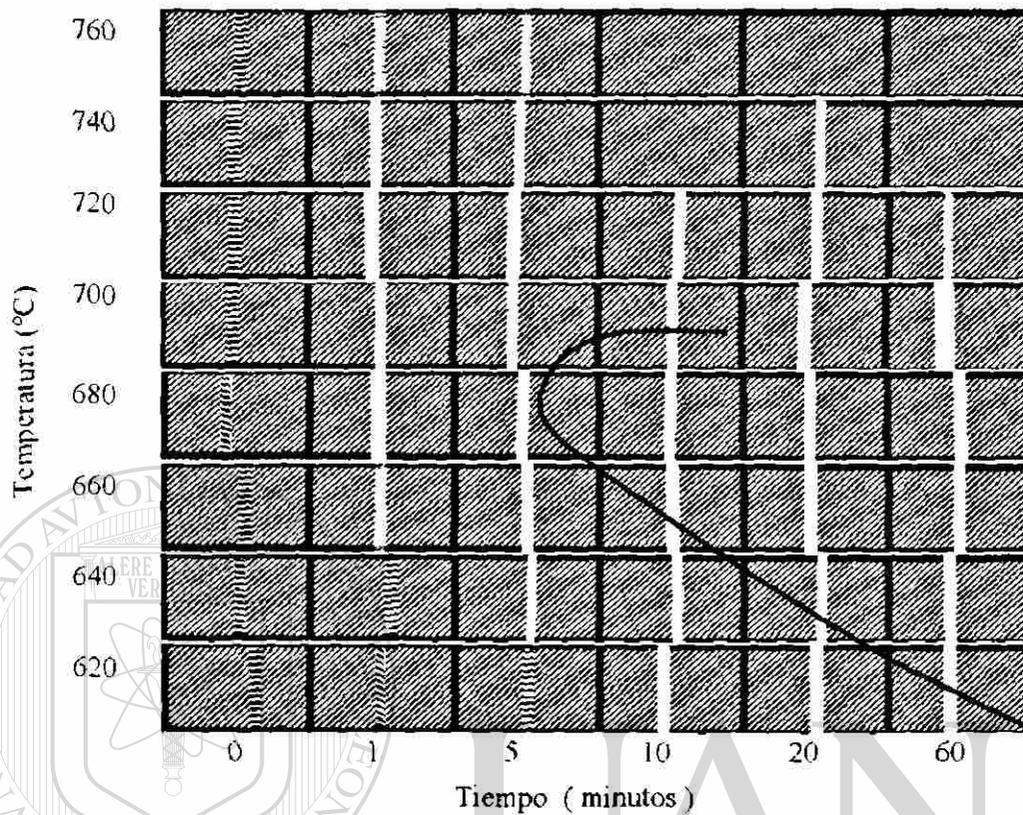


Figura 4-55 Comportamiento cualitativo TTO de fibras de vidrio de la fórmula F4.

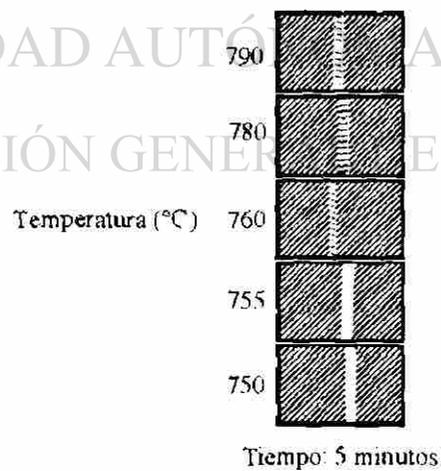


Figura 4-56 Pérdida de la opacidad en fibras de vidrio de la fórmula F4 en función de la temperatura a tiempo constante de 5 minutos.

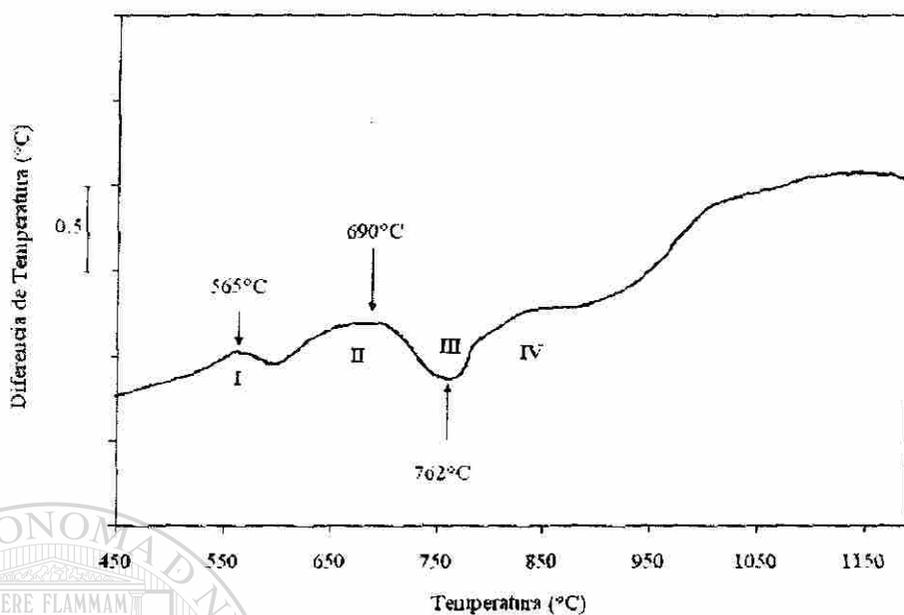


Figura 4-57 ATD de vidrio transparente (templado) de la fórmula F4 bajo calentamiento a 10°C/min.

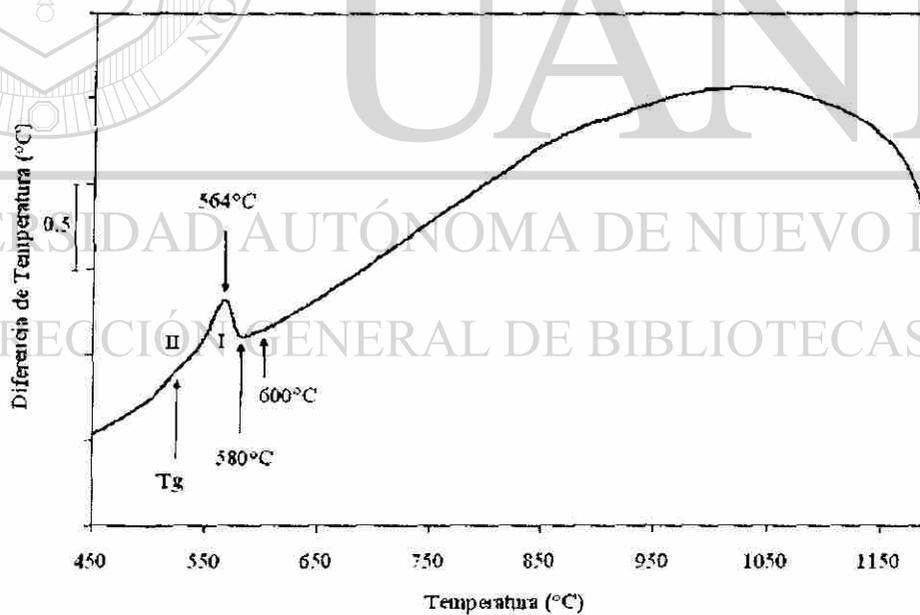


Figura 4-58 ATD de vidrio transparente (templado) de la fórmula F4 bajo enfriamiento a 10°C/min desde una temperatura de 1200°C.

Después de la etapa de calentamiento hasta 1200°C se procedió a enfriar la muestra a una rapidez de 10°C/min. En esta condición el vidrio es completamente transparente y se transformará en vidrio opaco durante el enfriamiento. La curva de análisis térmico indica que la transformación es incipiente a los 600°C mientras que a los 580°C el proceso exotérmico se acelera considerablemente hasta alcanzar un máximo a los 564°C, reacción I, Figura 4-58. La reacción II está relacionada con el proceso exotérmico de transición vítrea.

Se realizó el análisis térmico a la muestra de vidrio de la fórmula F4 a partir de su estado opaco. Durante el calentamiento se detectó la transición vítrea alrededor de los 603°C, reacción I, Figura 4-59. La pérdida de opacidad inicia a los 670°C y concluye alrededor de los 740°C, reacción II. Después de dicha temperatura los cambios registrados posiblemente corresponden a la completa integración de los elementos de la fase opacificante en la matriz vítrea. Este resultado es de interés industrial ya que muestra el corredor térmico en el que ocurrirán cambios importantes en los artículos. Durante el enfriamiento de la muestra a partir de los 1200°C se detectó el inicio de la opacificación a los 614°C presentando un máximo a los 600°C.

La Figura 4-60 muestra la curva de la diferencia de temperatura correspondiente a vidrio opaco de la fórmula F5 en la etapa de calentamiento a 10°C/min. La temperatura de transición vítrea observada es de 620°C. El proceso endotérmico de pérdida de opacidad inicia alrededor de los 693°C registrando un mínimo a los 800°C, zona II. Por otra parte, los tratamientos térmicos realizados en fibras de vidrio de la fórmula F5 indicaron que la opacidad se pierde completamente a temperaturas superiores a los 820°C, Figura 4-61. En la etapa de enfriamiento el proceso exotérmico de opacificación comienza a los 537°C con un máximo a los 518°C, Figura 4-62.

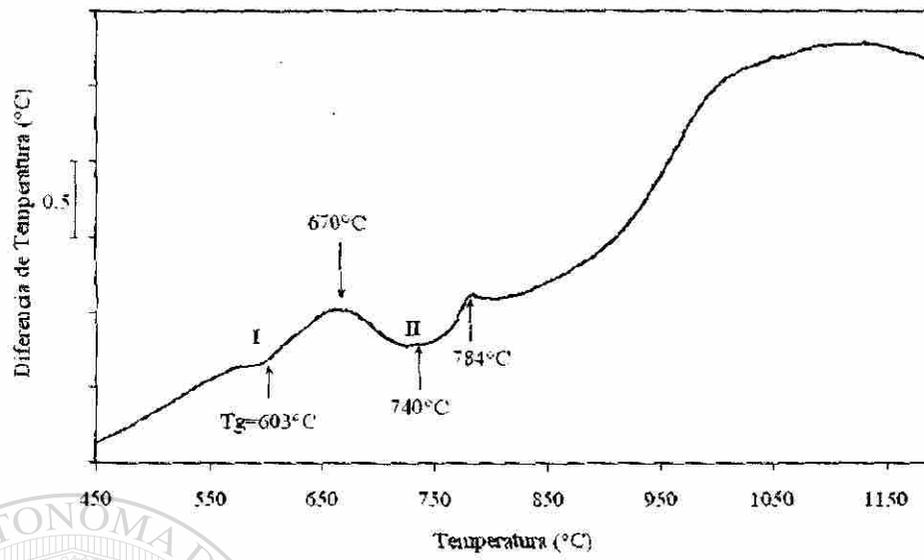


Figura 4-59 ATD de vidrio opaco de la fórmula F4 bajo calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

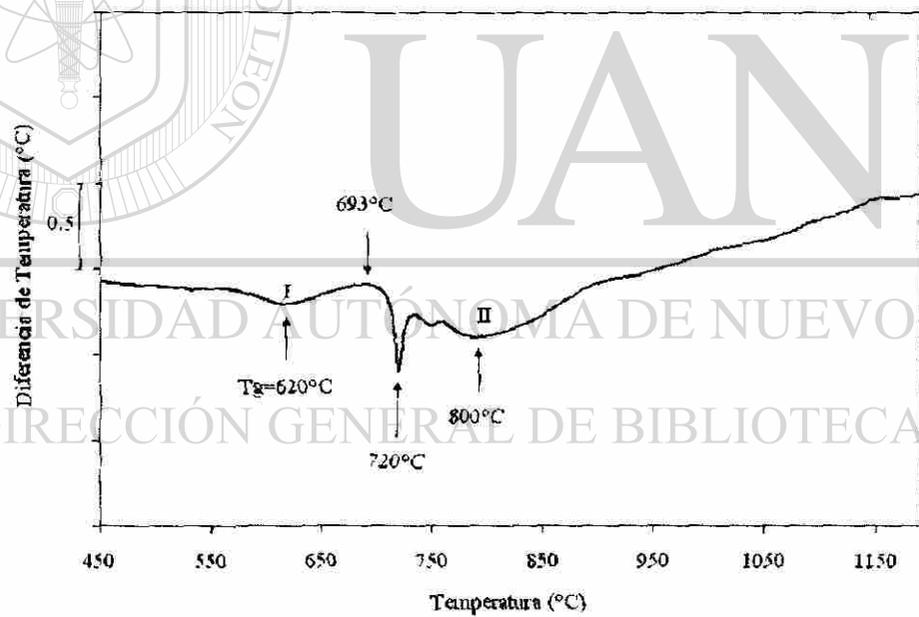


Figura 4-60 ATD de vidrio opaco de la fórmula F5 bajo calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

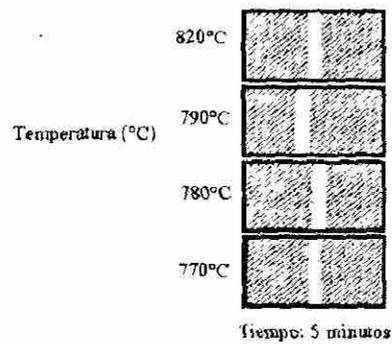


Figura 4-61 Fibras de vidrio de la fórmula F5 en función de la temperatura de tratamiento a tiempo constante de 5 minutos.

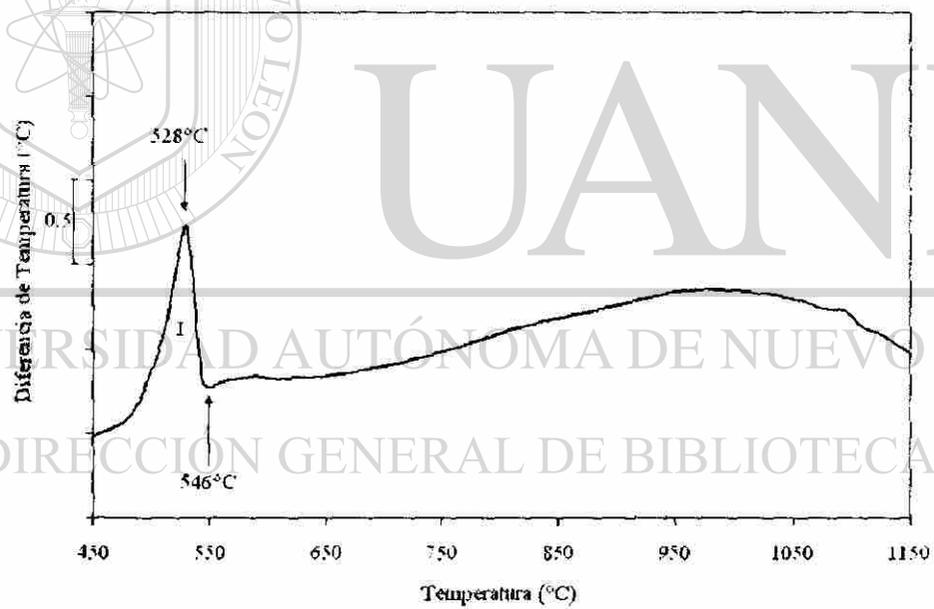


Figura 4-62 ATD de vidrio opaco de la fórmula F5 bajo enfriamiento a 10°C/min desde una temperatura de 1200°C.

Las Figura 4-63 y Figura 4-64 muestran las curvas de diferencia de temperatura obtenidas por ATD para las fórmulas F2, F3 y F4. Las curvas obtenidas en forma independiente se desplazaron verticalmente y luego se graficaron en forma simultánea para visualizar las diferencias, debido a esto las curvas se unen en 450°C. Partiendo de la fórmula F4 se reduce en 1% la concentración de Na_2O y se incrementa en la misma cantidad la concentración de F. Durante el calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ el resultado que se obtiene es la reducción en la temperatura de transición vítrea, así como la reducción en el rango de temperatura de opacificación, Figura 4-63. Durante el enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ se observa que la temperatura a la que inicia la transformación se incrementa en forma considerable, Figura 4-64. Muestras de fibras de vidrio de la fórmula F4 que fueron tratadas térmicamente a 660°C por 20 minutos se utilizaron para realizar la caracterización microestructural por MEB. No se aplicó tratamiento alguno a la superficie de fractura de las fibras, sólo se aplicó la película conductora de oro. La Figura 4-65 y Figura 4-66 muestran los aspectos morfológicos y la dispersión de la fase opacificante.

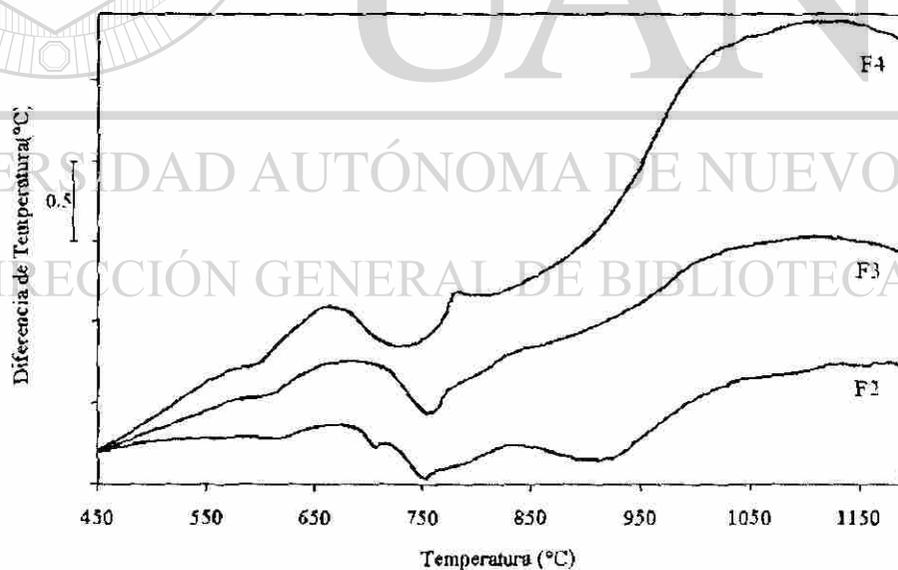


Figura 4-63 ATD de muestras de vidrio de las fórmulas F2, F3 y F4 desde su condición opaca, calentadas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

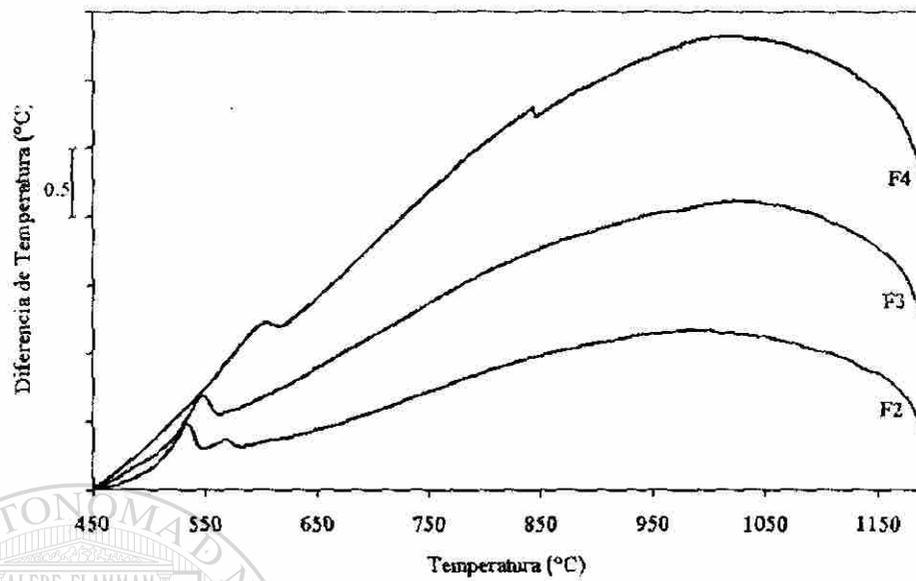


Figura 4-64 ATD de muestras de vidrio de las fórmulas F2, F3 y F4 desde su condición opaca, enfriadas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

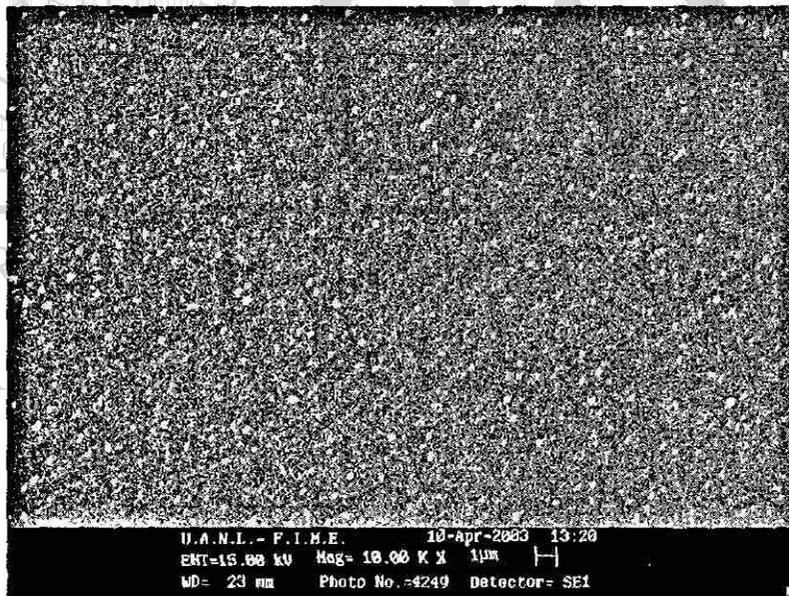


Figura 4-65 Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

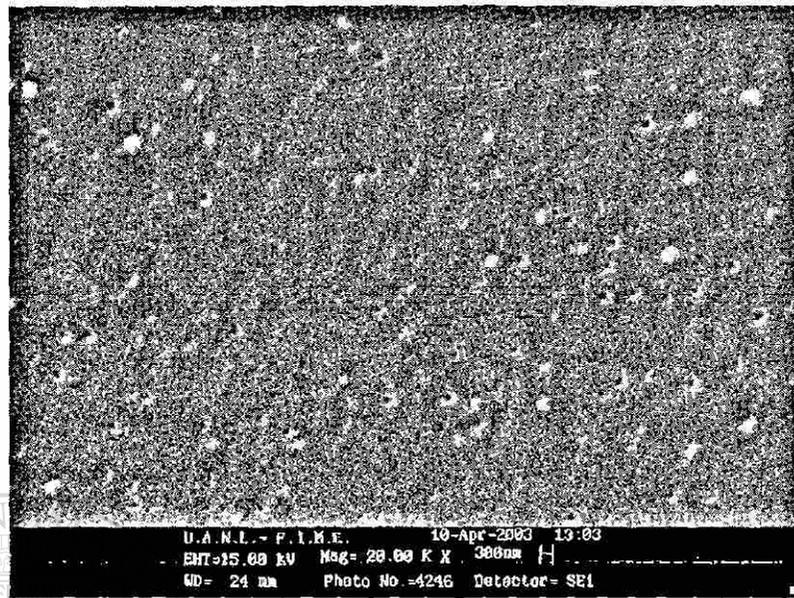


Figura 4-66 Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

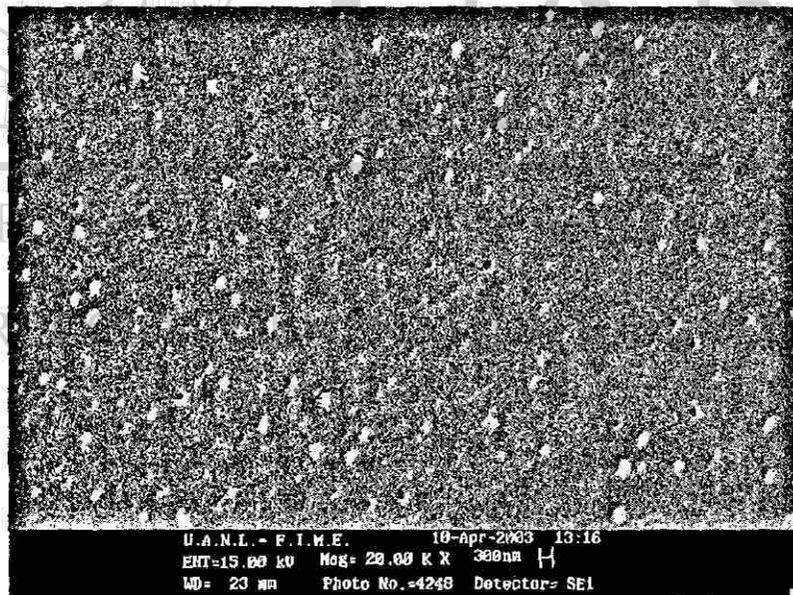


Figura 4-67 Partículas de la fase opacificante desarrollada por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 60 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

4.2.4 Fórmula Flúor-Fosfato

4.2.4.1 Caracterización por MO, MEB, Difracción de Rayos-X y ATD de las fórmulas M

La Tabla 4-10 muestra las propiedades determinadas a los vidrios de las fórmulas M1 a M9, Tabla 3-9. Destacan los valores de opacidad de las muestras M2 y M6 de 0.95 aunque presentan los valores más altos en la prueba de resistencia química. La Tabla 4-11 resume las características encontradas en los vidrios de las fórmulas M3 y M6 bajo condiciones de enfriamiento lento. La Figura 4-68 muestra las imágenes obtenidas por MO que indican el efecto del incremento de F, BaO y P₂O₅ en la microestructura. El BaO y principalmente el P₂O₅ producen un aumento en la cantidad y dispersión de las partículas opacificantes. Bajo condiciones de enfriamiento en horno, el vidrio de la fórmula M4 registró una opacidad de 0.98.

Tabla 4-10 Propiedades de los vidrios obtenidos de las fórmulas M

Característica	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Opacidad	0.89	0.95	0.91	0.91	0.9	0.95	0.93	0.92	0.91
Expansión (10 ⁻⁷ /°C)	73.6	74.2	77.3	76.8	76.9	75.5	78.7	76	73.1
Ablandamiento (°C)	730	745	753	755	722	741	740	737	752
Resistencia Química (ml de H ₂ SO ₄)	0.72	1.2	0.58	0.44	0.72	0.98	0.46	0.62	0.76
Costo(Pesos/tonelada)	1,452	1,640	1,573	1,745	1,525	1,714	1,646	1,818	1,679

Tabla 4-11 Características de las fases opacificantes encontradas en los vidrios obtenidos a partir de las fórmulas M3 y M6

Característica	M3	M6
Diámetro promedio de las partículas opacificantes (µm)	5	2
Elementos encontrados en la Matriz por MEB-EDS	Si, O, Al, Na y K	Si, O, Al, Na y K
Elementos encontrados en las partículas opacificantes por MEB-EDS	Principalmente F y Na, además Ba, Ca	F, Na, P, Ca, Ba y K Principalmente Si y O (probablemente de la matriz)
Compuestos detectados por Difracción de Rayos-X	NaF, BaF ₂ , CaF ₂	NaF y Ca ₃ (PO ₄) ₂

La caracterización de los vidrios de las fórmulas M3 y M6 por MEB-EDS y Difracción de rayos-X se muestran de la Figura 4-69 a la Figura 4-82. Las Figura 4-83 y Figura 4-84 muestran en forma gráfica los cambios descritos en el punto anterior respecto a las fórmulas M1 y M8. El F mejora la resistencia química bajo la prueba realizada, el BaO reduce el ablandamiento, el aumento en F, BaO y P_2O_5 incrementan el costo de la fórmula. El incremento de P_2O_5 y BaO producen una opacidad máxima de 0.95. El incremento de F aumenta la opacidad hasta 0.92. El incrementar sólo el contenido de F o de BaO no aumenta la opacidad en forma significativa. El aumento en el % de cada elemento se realiza a expensas del SiO_2 .

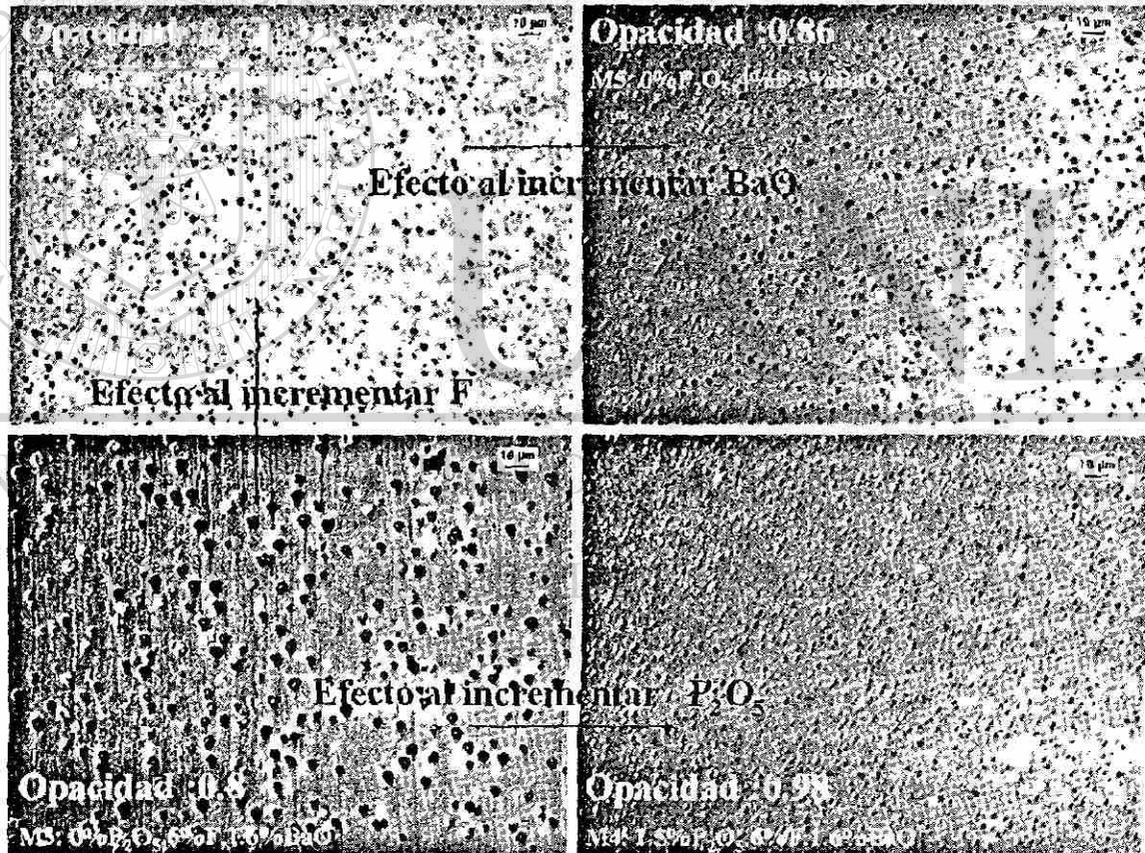


Figura 4-68 Imágenes por MO del efecto del incremento en F, BaO y P_2O_5 en el tamaño y dispersión de la fase opacificante bajo enfriamiento lento en horno.

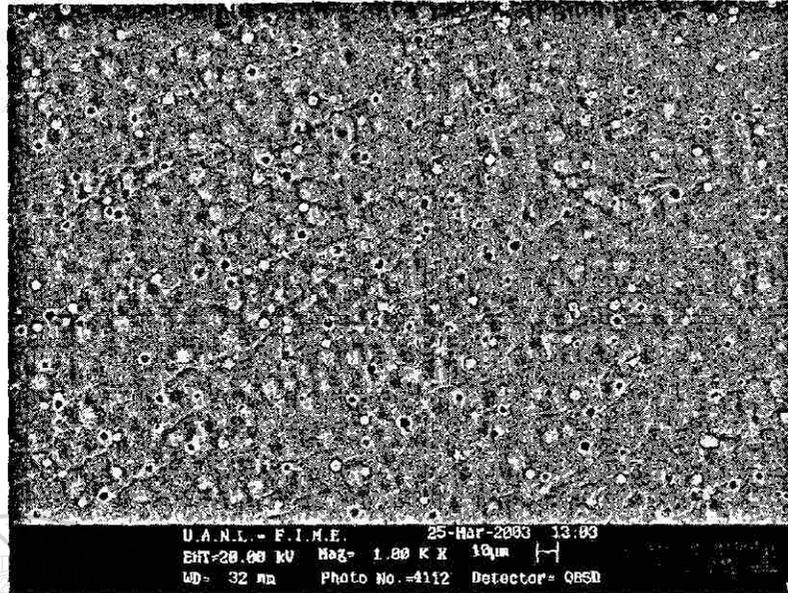


Figura 4-69 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.

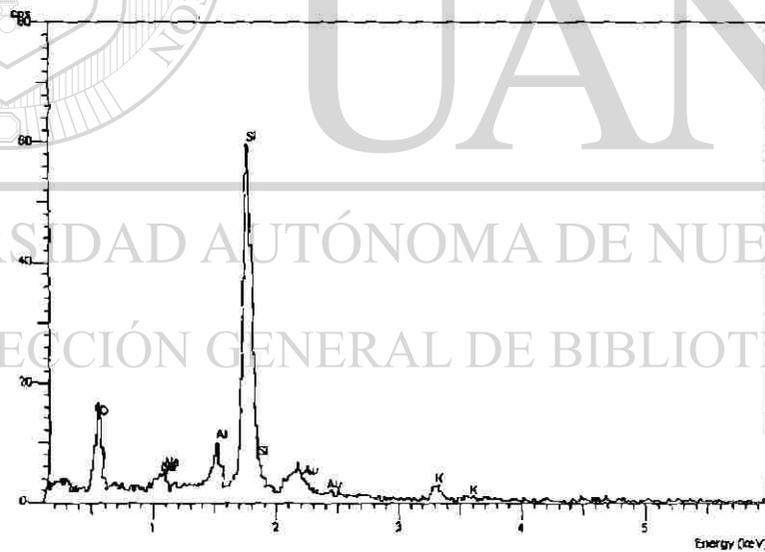


Figura 4-70 Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la Fórmula M3 obtenida bajo enfriamiento lento en horno. No se detectan F, Ca y Ba.

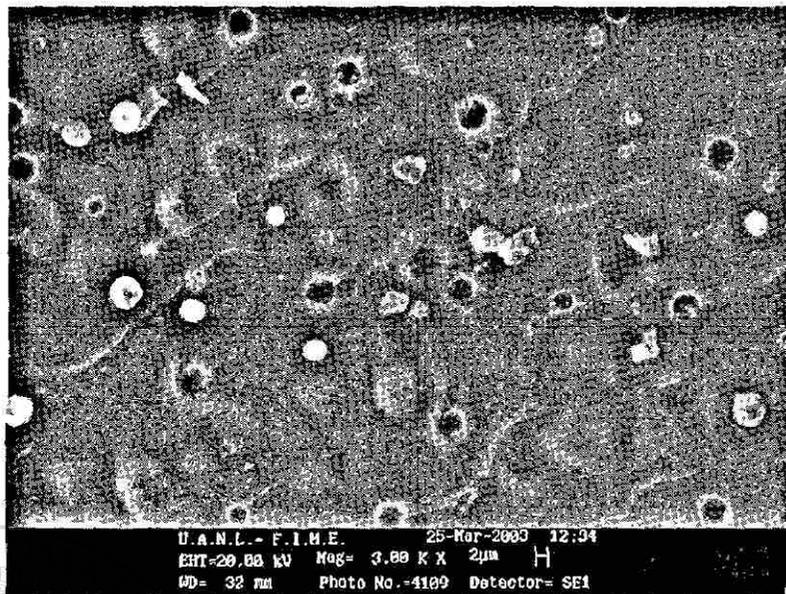


Figura 4-71 — Las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M3 enfriado lentamente en horno alcanzan un diámetro de hasta 5 μm . MEB-IES superficie de fractura, sin ataque.



Figura 4-72 Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. Las partículas contienen principalmente F, Na, Ca y Ba.

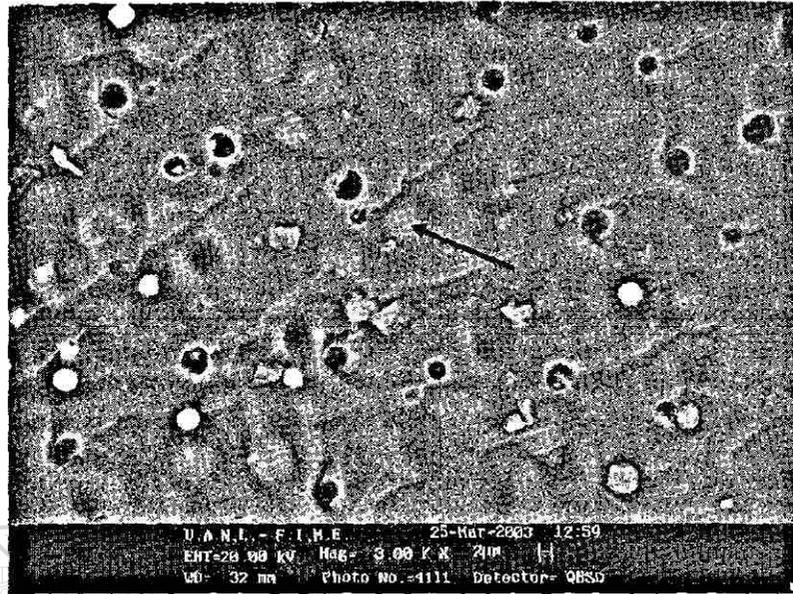


Figura 4-73 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en el horno. En la figura se indica una segunda fase de mayor tamaño. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.



Figura 4-74 Espectro de composición por EDS de las fases indicadas en la figura anterior, encontradas en el vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. El espectro de composición es similar al de la matriz.

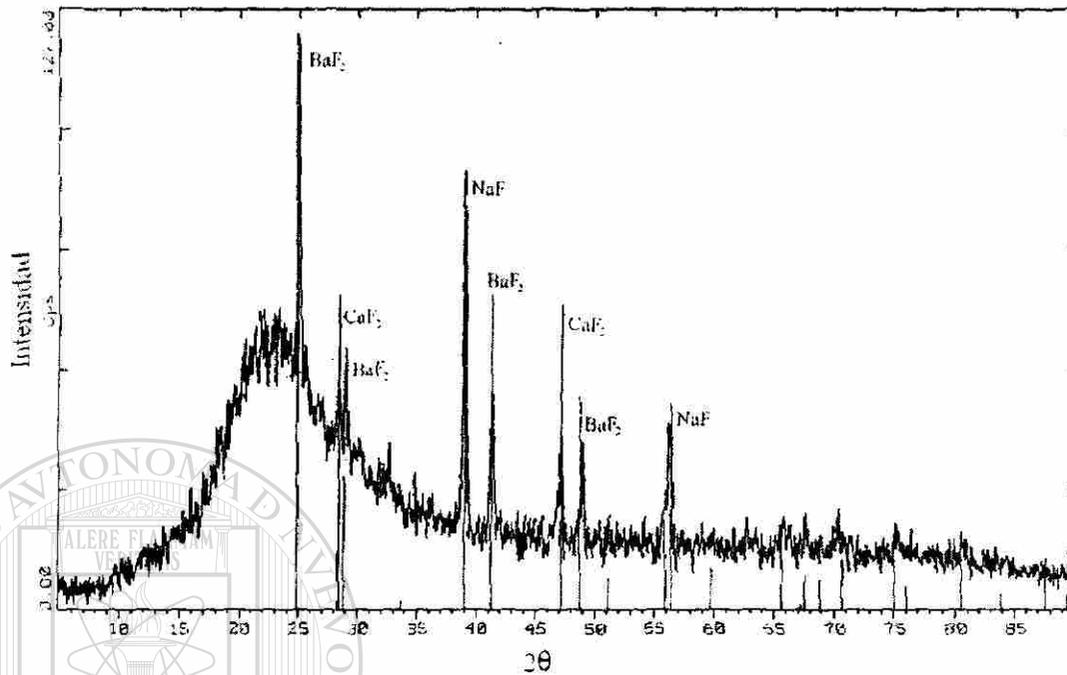


Figura 4-75 Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de vidrio de la fórmula M3 enfriada lentamente en el horno. Se detectan cristales de NaF, BaF₂ y CaF₂.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

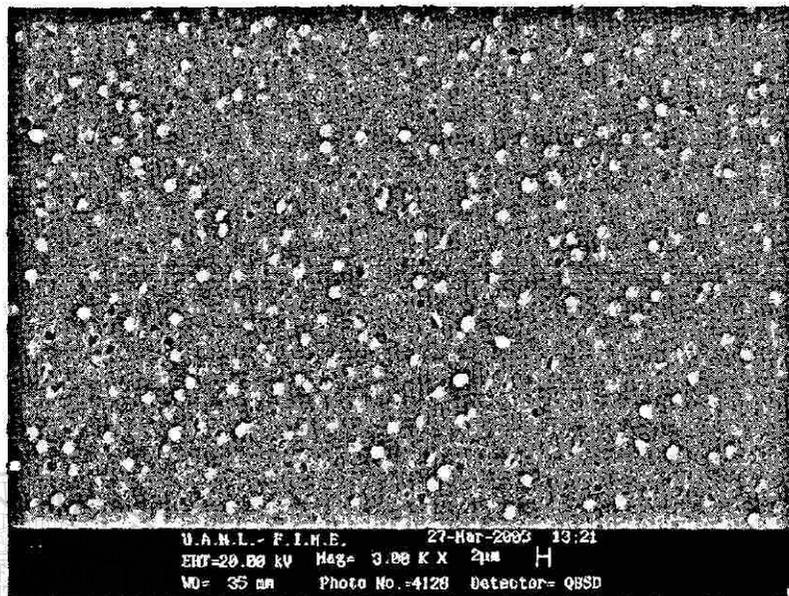


Figura 4-76 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M6, bajo enfriamiento lento en el horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.



Figura 4-77 Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la Fórmula M6 obtenida bajo enfriamiento lento en el horno. No se detectan F, Ca y Ba.

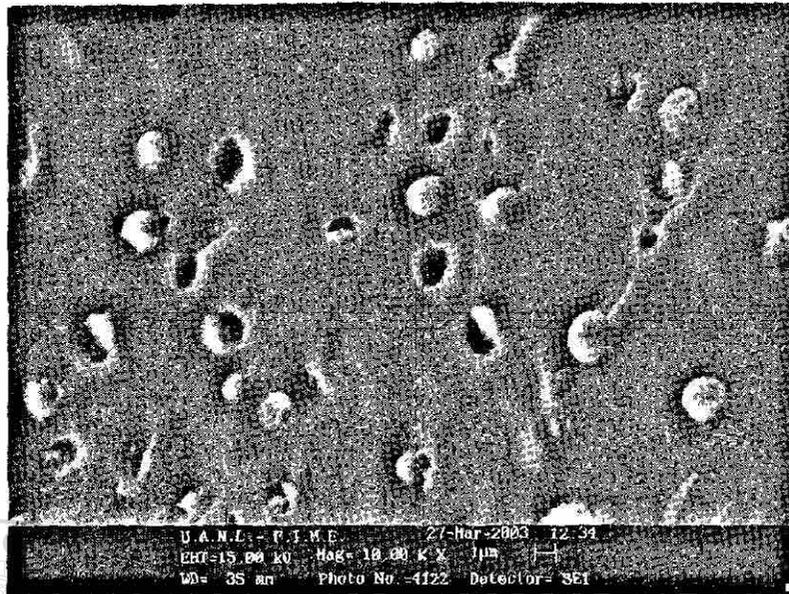


Figura 4-78 Partículas opacificantes de hasta $2\ \mu\text{m}$ de diámetro en el vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

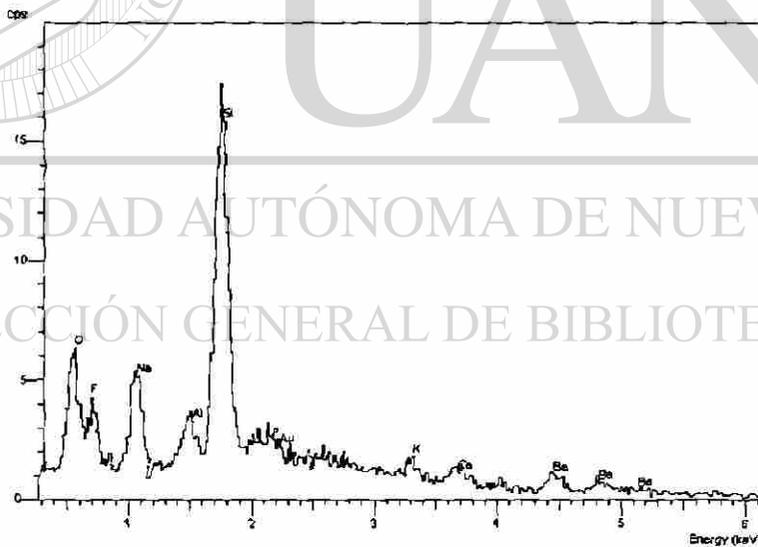


Figura 4-79 Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. En ellas se concentran los agentes opacificantes F, Na, Ca, Ba, P; además de detectarse Si, O, K y Al.

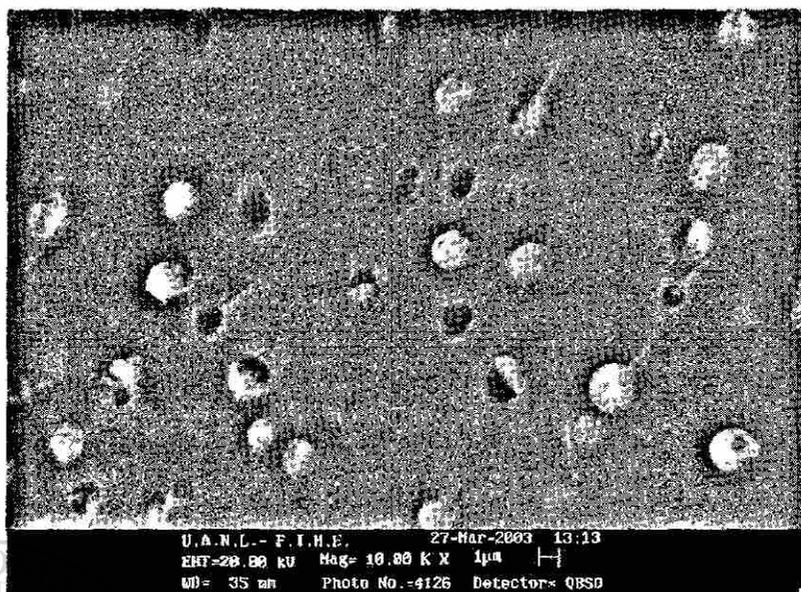


Figura 4-80 Partículas opacificantes de hasta 2 μm de diámetro en el vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.

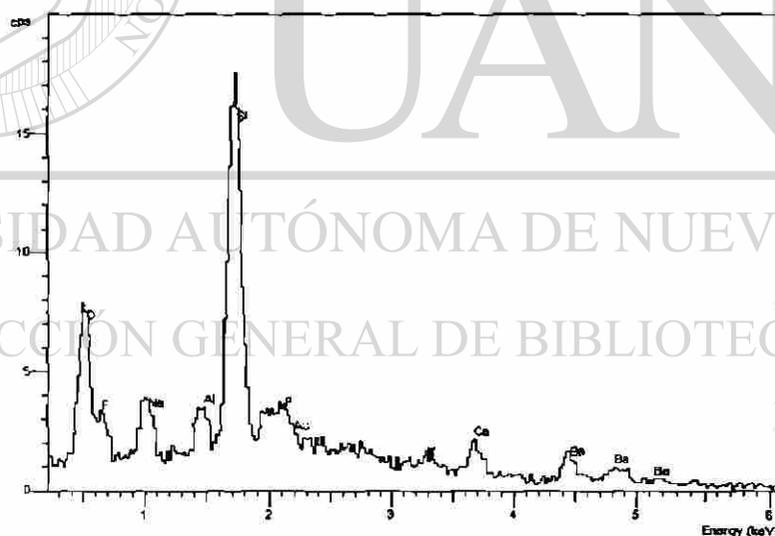


Figura 4-81 Espectro de composición EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. En ellas se concentran los agentes opacificantes F, Na, Ca, Ba, P; además de detectarse Si, O y Al.

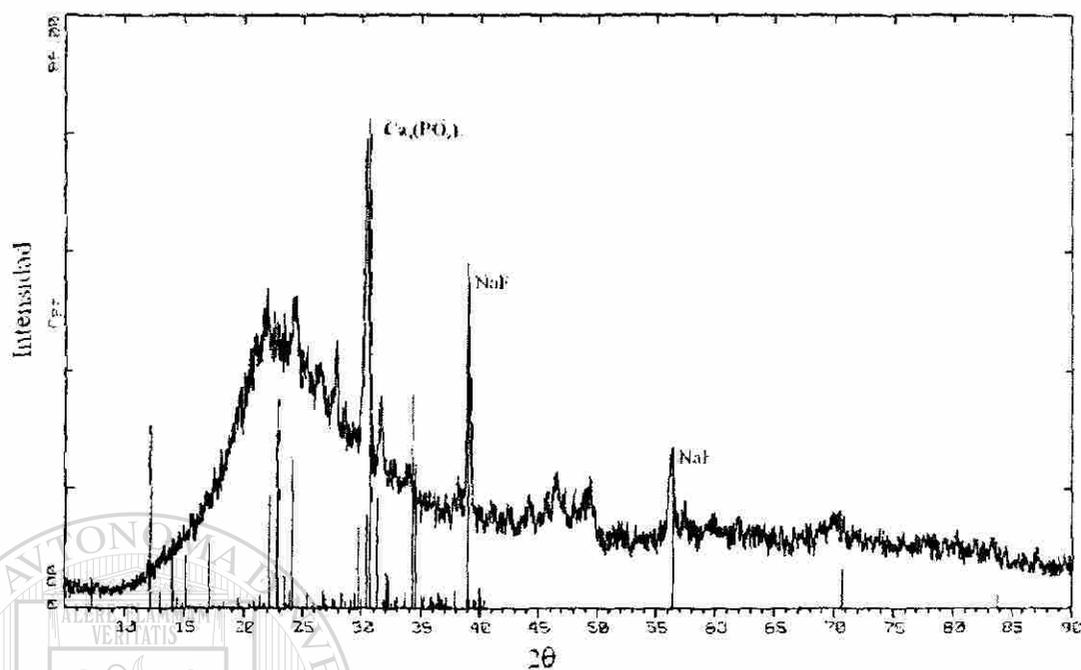
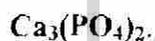


Figura 4-82 Patrón de difracción de Rayos-X de la muestra M6 enfriada lentamente en horno. Los picos espectrales corresponden a la detección de cristales de NaF y



Opacidad

(0.0%P₂O₅-4%F-1.5%BaO) 0.89

(1.5%P₂O₅-6%F-3.0%BaO) 0.92

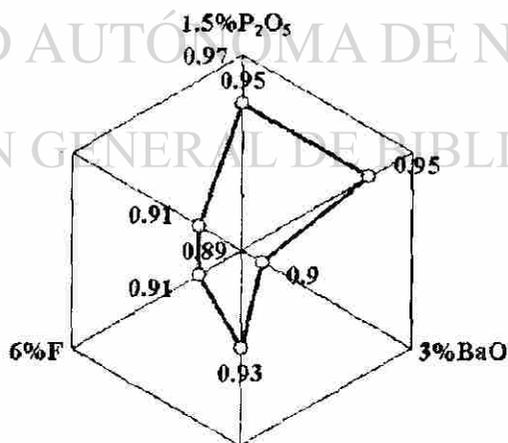


Figura 4-83 Efecto del incremento en P₂O₅, F y BaO en la opacidad de los vidrios de las fórmulas M respecto a la fórmula M1 que contiene 0%P₂O₅, 4%F y 1.5%BaO.

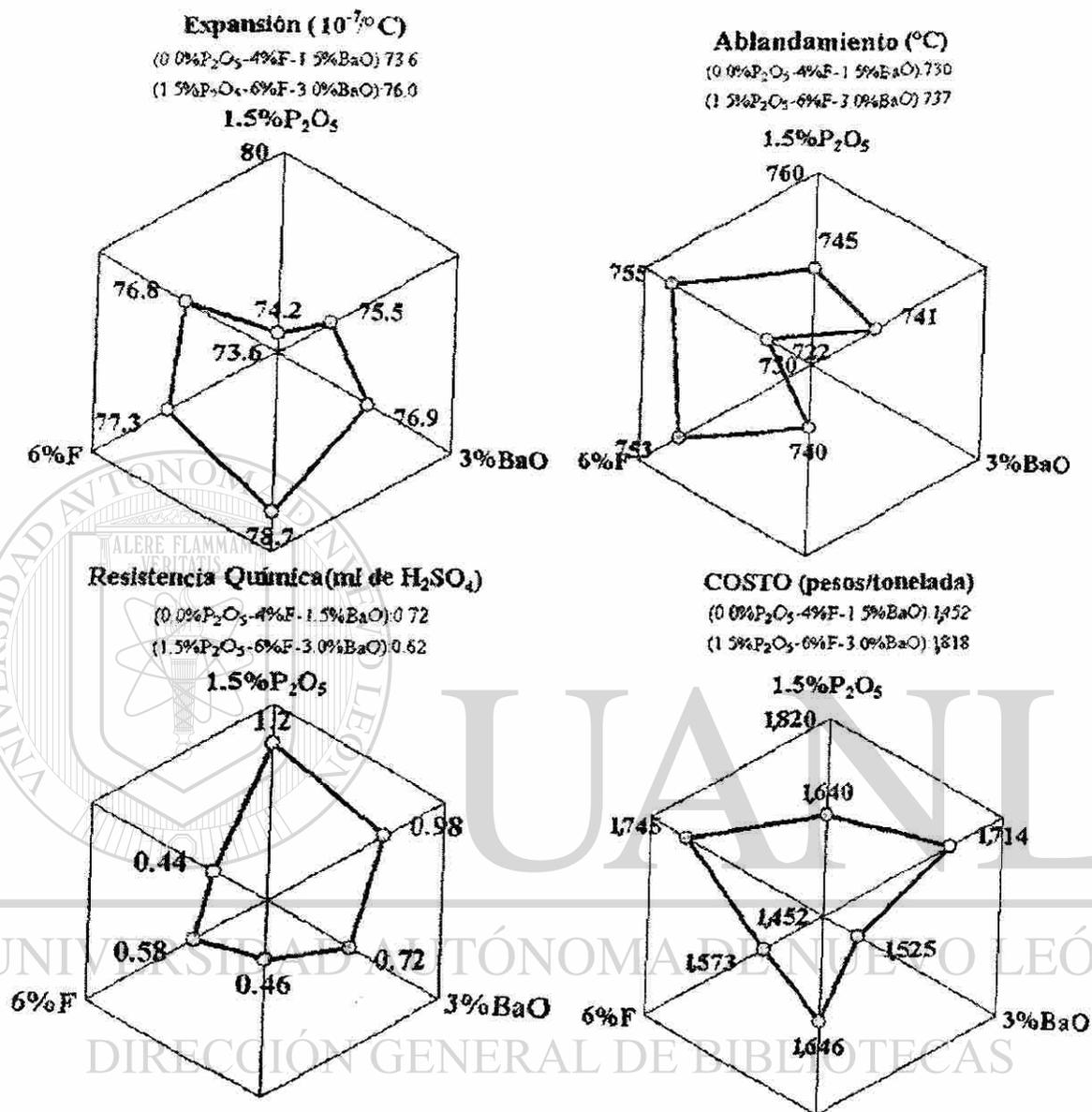


Figura 4-84 Efecto del incremento en P_2O_5 , F y BaO en las propiedades de los vidrios de las fórmulas M respecto a las propiedades de la fórmula M1 que contiene 0% P_2O_5 , 4%F y 1.5%BaO.

4.2.4.2 Análisis térmico diferencial de vidrios de las fórmulas M

La Figura 4-85 y la Figura 4-86 muestran las curvas de ATD de los vidrios de las fórmulas M3 y M6 durante el calentamiento a 10°C/min. Se detecta la reacción endotérmica que indica la temperatura de transición vítrea y el proceso endotérmico de disolución de la fase opacificante. En la fórmula M3 este proceso ocurre alrededor de los 780°C mientras que la fórmula M6 pierde su opacidad a los 710°C. Por lo tanto, la sustitución de F por P₂O₅ aunado a la incorporación de BaO provoca una reducción del rango de opacidad.

La Figura 4-87 presenta la comparación de las curvas de diferencia de temperatura de las fórmulas M7 y M8 durante el calentamiento a 10°C/min. El efecto de agregar P₂O₅ a la fórmula manteniendo un nivel de 6% de F y 3% de BaO es el de reducir en 16°C la temperatura para la pérdida de opacidad total, sin embargo, la disolución de las fases ocurre alrededor de 20°C menos en el vidrio de la fórmula M7.

La Figura 4-88 presenta la comparación de las curvas de diferencia de temperatura de las fórmulas M7 y M8, durante el enfriamiento a 10°C/min. El efecto de agregar P₂O₅ manteniendo un nivel de 6% de F y 3% de BaO es el de reducir el pico de temperatura del proceso exotérmico de precipitación de las fases opacificantes de 593°C a 525°C.

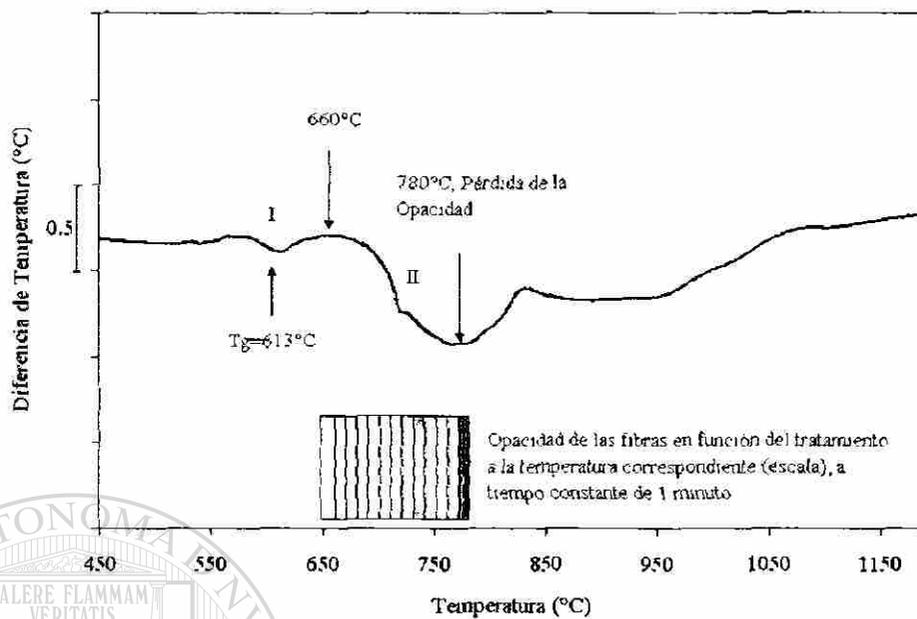


Figura 4-85 ATD del vidrio de la fórmula M3 mostrando que la opacidad se pierde alrededor de los 780°C, en el mínimo de la zona II.

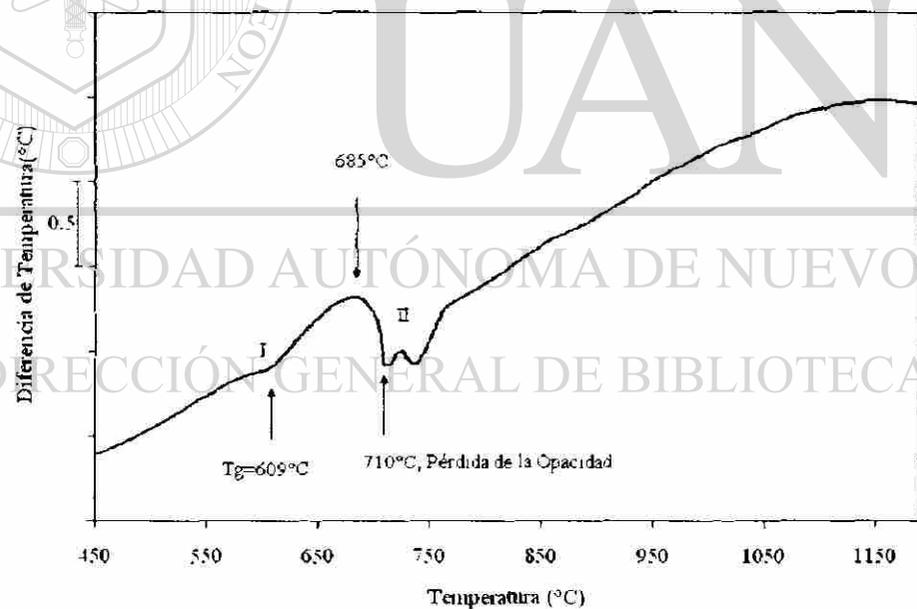


Figura 4-86 ATD del vidrio de la fórmula M6 mostrando que la opacidad se pierde alrededor de los 710°C.

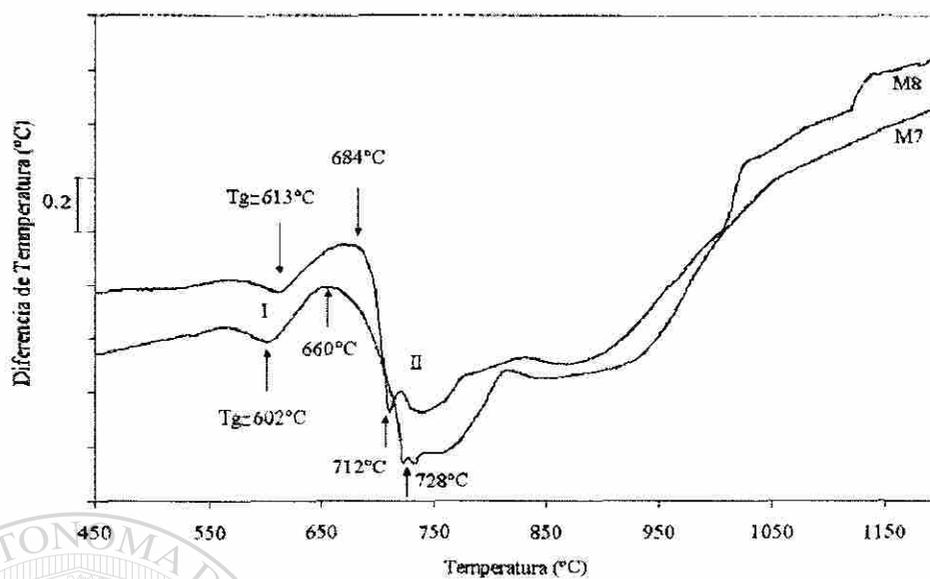


Figura 4-87 ATD de vidrios de las fórmulas M7 y M8 durante el calentamiento a 10°C/min.

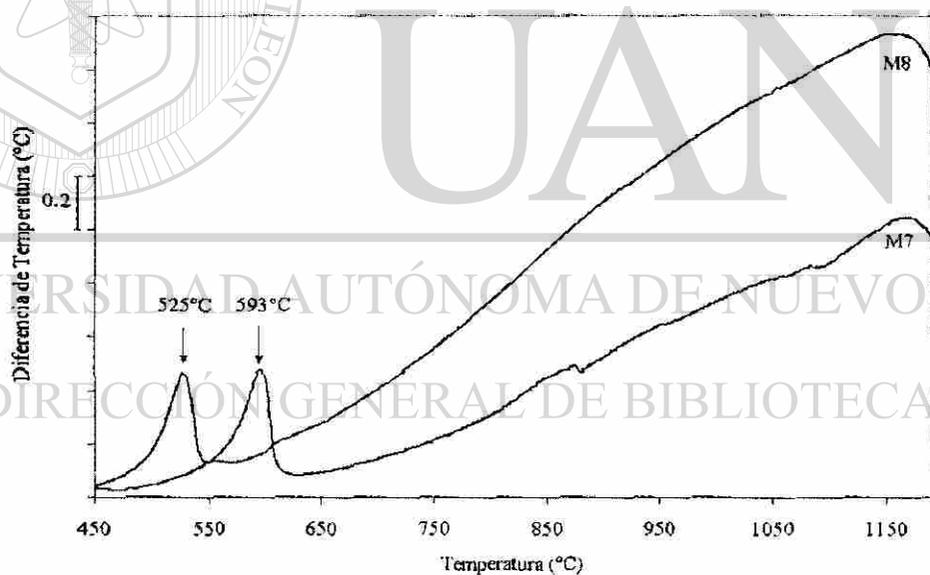


Figura 4-88 ATD de vidrios de las fórmulas M7 y M8 durante el enfriamiento a 10°C/min.

4.2.4.3 Análisis del comportamiento TTO de fórmulas M3, M3X, M6 y M6X

La fórmula seleccionada para la campaña del vidrio ópalo flúor era la fórmula M3X. Esta fórmula era el resultado de mejorar la fórmula M3 al reducir los contenidos de F (de 6% a 5%) y Na₂O (de 10.35% a 9%) para mejorar la resistencia química y reducir el coeficiente de expansión térmica. Por otra parte se había encontrado que la sustitución de F por P₂O₅ favorecía la opacidad, como lo mostraron las propiedades de la fórmula M6 (0.96 de opacidad). Para la fórmula M6 también se propusieron cambios en la composición química para la reducción del coeficiente de expansión térmica. Se redujo la concentración de BaO y Na₂O, Tabla 3-10. Dado que estos vidrios requieren de tratamiento térmico para opacificar se evaluó su comportamiento TTO mediante el procedimiento descrito en la sección 3.5 del capítulo de experimentación. La Tabla 4-12 muestra las propiedades físicas de los vidrios obtenidos.

Tabla 4-12 Propiedades de los vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X

Características	M3	M3X	M6	M6X
Opacidad	0.91	0.92	0.96	0.87
Expansión (10 ⁻⁷ /°C)	77.3	69	75.5	70.2
Ablandamiento (°C)	753	743	741	739
Durabilidad Química (ml de H ₂ SO ₄)	0.58	0.6	0.98	No determinada
Densidad (gr/cm ³)	2.3895	2.3867	2.4244	2.3935
Costo (Pesos/tonelada)	1,573	1,478	1,718	1,617

La Figura 4-89 muestra la comparación del comportamiento TTO entre las fórmulas M3 y M3X. El vidrio de la fórmula M3X mostró una respuesta más lenta a la opacificación y el rango de temperatura en el que se obtuvo una opacidad visual satisfactoria se redujo considerablemente en comparación con el comportamiento observado en las muestras de vidrio de la fórmula M3. Un comportamiento similar se presentó entre los vidrios de las fórmulas M6 y M6X, Figura 4-90 y Figura 4-91.

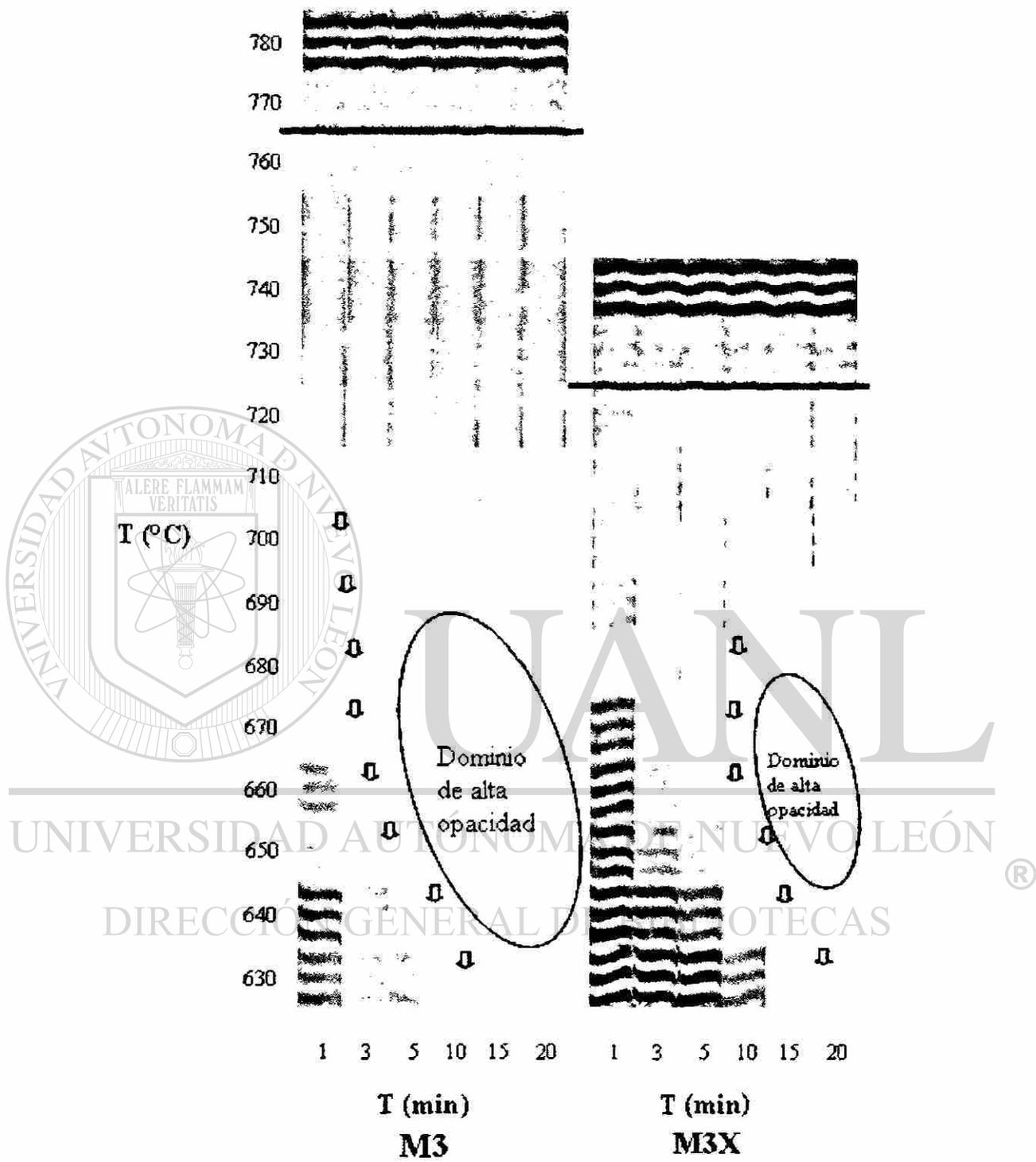


Figura 4-89 Comportamiento TTT de vidrios de las fórmulas M3 y M3X.

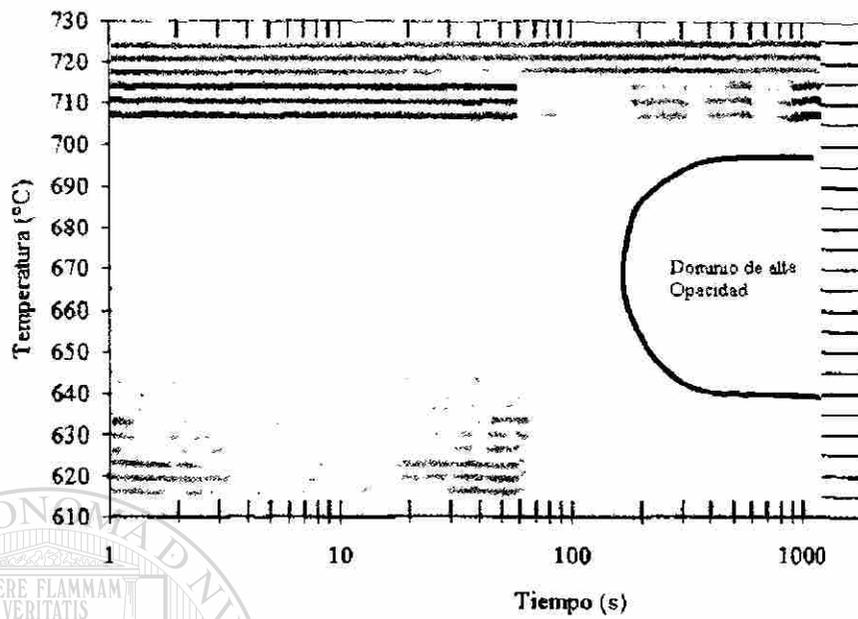


Figura 4-90 Comportamiento cualitativo TTO del vidrio de la Fórmula M6.



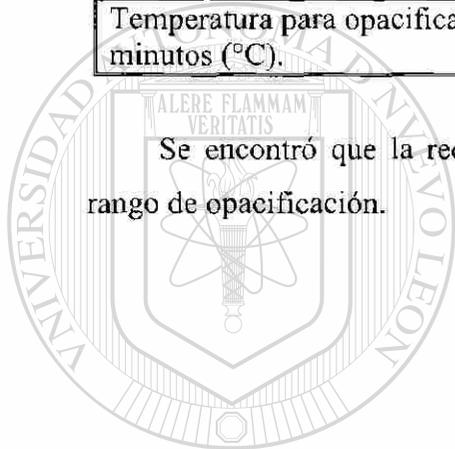
Figura 4-91 Comportamiento cualitativo TTO del vidrio de la Fórmula M6X.

De las figuras anteriores se obtienen los datos característicos del comportamiento TTO de los vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X , los cuales se muestran en la Tabla 4-13.

Tabla 4-13 Datos característicos del comportamiento TTO de vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X

Característica	M3	M3X	M6	M6X
Rango de Opacidad (°C)	630-760 (130)	640-720 (80)	640-700 (60)	630-680 (50)
Tiempo para opacificar a 650°C (minutos)	5-10	15-20	5-10	15-20
Temperatura para opacificar en 15 minutos (°C).	640	650	650	640(20min)

Se encontró que la reducción de F y Na₂O tienen un efecto considerable en el rango de opacificación.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



4.2.4.4 Efecto del F, BaO, Na₂O y P₂O₅ alrededor de la fórmula M3X

La Tabla 4-14 y la Tabla 4-15 muestran las medidas de las propiedades físicas de los vidrios que se obtuvieron para analizar el efecto del F, BaO, Na₂O y P₂O₅ alrededor de la fórmula M3X, Tabla 3-12 y Tabla 3-13. La Tabla 4-16 muestra las medidas de opacidad como función de los elementos de composición así como de los tratamientos térmicos de homogenización (TTH) y de opacificación TT1, TT2. Para un contenido de 4% de F, las fórmulas 1, 5 y 8 permiten obtener opacidades del orden de 0.93 después 10 minutos a 640°C. Mientras que prácticamente todas las fórmulas con 1% de P₂O₅ tuvieron medidas de opacidad mayores a 0.93. De la Tabla 4-17 a la Tabla 4-19 se muestran los valores de las propiedades físicas en función de los elementos de composición.

Tabla 4-14 Propiedades de vidrios de las fórmulas M3X de 4% de F

Característica	1	2	3	4	5	6	7	8
Opacidad con TTH	0.9	0.87	0.85	0.84	0.84	0.92	0.93	0.82
Opacidad (640°C,10min)	0.93	0.9	0.88	0.91	0.93	0.86	0.91	0.93
Opacidad (640°C,20min)	0.93	0.89	0.87	0.90	0.93	0.92	0.92	0.94
Expansión (10 ⁻⁷ /°C)	68.6	71.3	69.1	73.6	72.9	67.9	69.6	73.2
Ablandamiento(°C)	747	726	743	724	736	752	749	737
Densidad (gr/cm ³)	2.3881	2.4065	2.4077	2.4251	2.4031	2.3832	2.4079	2.4264
Costo (Pesos/tonelada)	1,567	1,604	1,629	1,660	1,624	1,660	1,682	1,715

Tabla 4-15 Propiedades de vidrios de las fórmulas M3X de 5% de F

Característica	9	10	11	12	13	14	15	16
Opacidad con TTH	0.87	0.93	0.91	0.88	0.86	0.93	0.89	0.85
Opacidad (640°C,10min)	0.92	0.92	0.88	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94
Opacidad (640°C,20min)	0.92	0.93	0.93	0.93	0.94	0.94	0.94	0.94
Expansión (10 ⁻⁷ /°C)	69.3	73.9	65.4	75.2	70.6	74.4	72.0	75.6
Ablandamiento (°C)	748	738	761	729	751	738	748	732
Densidad (gr/cm ³)	2.3901	2.3997	2.3970	2.4210	2.3868	2.4015	2.4081	2.4223
Costo (pesos/tonelada)	1,630	1,684	1,690	1,718	1,693	1,727	1,739	1,775

Tabla 4-16 Medidas de opacidad en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico

Óxido			Opacidad							
			4%F				5%F			
%P ₂ O ₅	%BaO	%Na ₂ O	#	TTH	TT1	TT2	#	TTH	TT1	TT2
0.5	1.6	9	1	0.90	0.93	0.93	09	0.87	0.92	0.92
		10	2	0.87	0.90	0.89	10	0.93	0.92	0.93
	2.6	9	3	0.85	0.88	0.87	11	0.91	0.88	0.93
		10	4	0.84	0.91	0.90	12	0.88	0.93	0.93
1	1.6	9	5	0.84	0.93	0.93	13	0.86	0.93	0.94
		10	6	0.92	0.86	0.92	14	0.93	0.93	0.94
	2.6	9	7	0.93	0.91	0.92	15	0.89	0.93	0.94
		10	8	0.82	0.93	0.94	16	0.85	0.94	0.94

Tabla 4-17 Medidas del coeficiente de expansión térmica en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico

Óxido				Expansión Térmica (10 ⁻⁷ /°C)		
%P ₂ O ₅	%BaO	%Na ₂ O	#	4%F	#	5%F
0.5	1.6	9	1	68.6	09	69.3
		10	2	71.3	10	73.9
	2.6	9	3	69.1	11	65.4
		10	4	73.6	12	75.2
1	1.6	9	5	72.9	13	70.6
		10	6	67.9	14	74.4
	2.6	9	7	69.6	15	72.0
		10	8	73.2	16	75.6

Tabla 4-18 Temperatura de ablandamiento en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico

Óxido			Temperatura de Ablandamiento (°C)			
%P ₂ O ₅	%BaO	%Na ₂ O	#	4°F	#	5°F
0.5	1.6	9	1	747	09	748
		10	2	726	10	738
	2.6	9	3	743	11	761
		10	4	724	12	729
1	1.6	9	5	736	13	751
		10	6	752	14	738
	2.6	9	7	749	15	748
		10	8	737	16	732

Tabla 4-19 Medidas de la densidad en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico

Óxido			Densidad (gr/cm ³)			
%P ₂ O ₅	%BaO	%Na ₂ O	#	4°F	#	5°F
0.5	1.6	9	1	2.3881	09	2.3901
		10	2	2.4065	10	2.3997
	2.6	9	3	2.4077	11	2.3970
		10	4	2.4251	12	2.4210
1	1.6	9	5	2.4031	13	2.3868
		10	6	2.3832	14	2.4015
	2.6	9	7	2.4079	15	2.4081
		10	8	2.4264	16	2.4223

La Figura 4-94 muestra la representación gráfica de las mediciones de opacidad máxima alcanzada para cada formulación del diseño de experimentos 2^4 realizado. La Figura 4-93 muestra el efecto principal en la opacidad debido al incremento en la concentración de los elementos de estudio. La Figura 4-94 muestra las interacciones existentes entre los componentes. De la Figura 4-95 a la Figura 4-99 se presentan las superficies de respuesta y gráficas de contorno que permiten visualizar el efecto de la variación de la concentración de los elementos en la opacidad del vidrio. La Tabla 4-20 indica las temperaturas características de transformación obtenidas a partir de los ATD de las fórmulas M3X-1 a M3X-16, los cuales se muestran de la Figura 4-100 a la Figura 4-103. Para propósitos de comparación las curvas se desplazaron verticalmente y se graficaron simultáneamente manteniendo la misma escala. Estos vidrios pierden su opacidad durante el calentamiento a temperaturas de alrededor de los 700°C . Durante el enfriamiento el inicio de la opacidad es función de la composición química estando en el rango de 480 a 590°C .

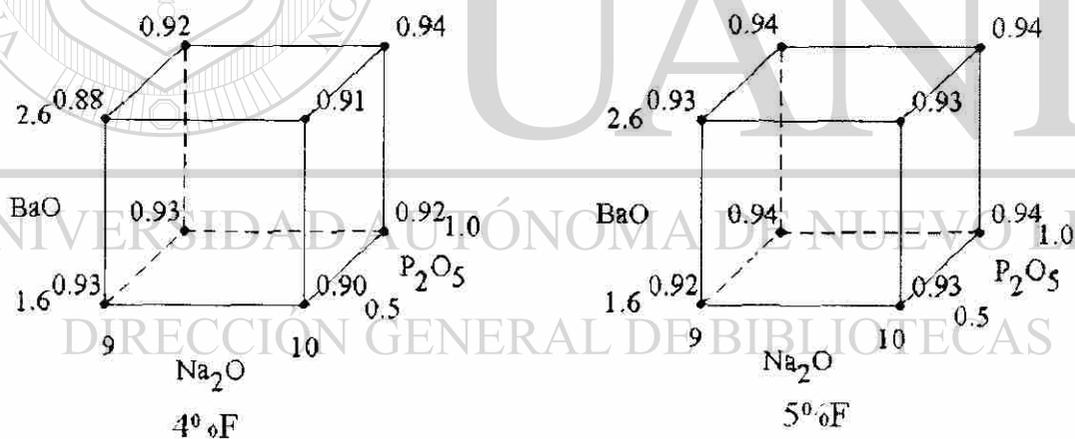


Figura 4-92 Representación gráfica de las medidas de opacidad de las fórmulas M3X.

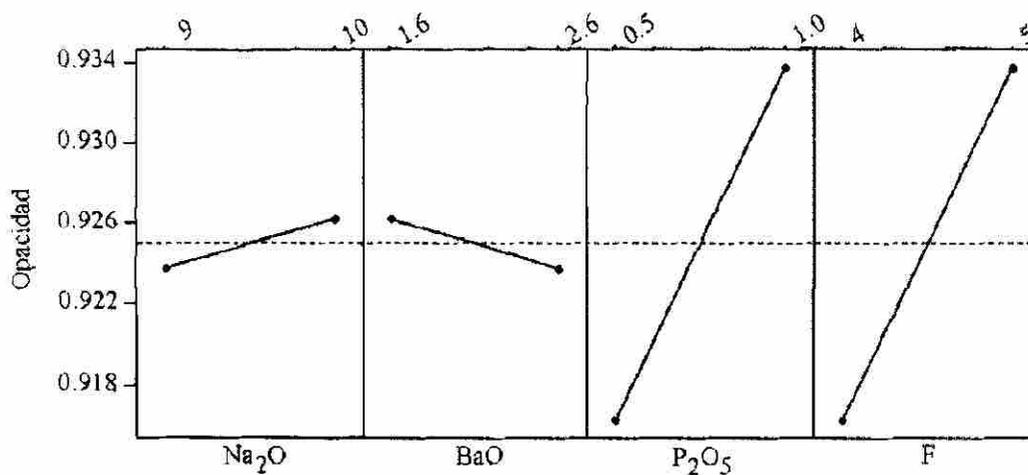


Figura 4-93 Efecto principal de los elementos Na₂O, BaO, P₂O₅ y F en la opacidad de vidrios de la fórmula M3X.

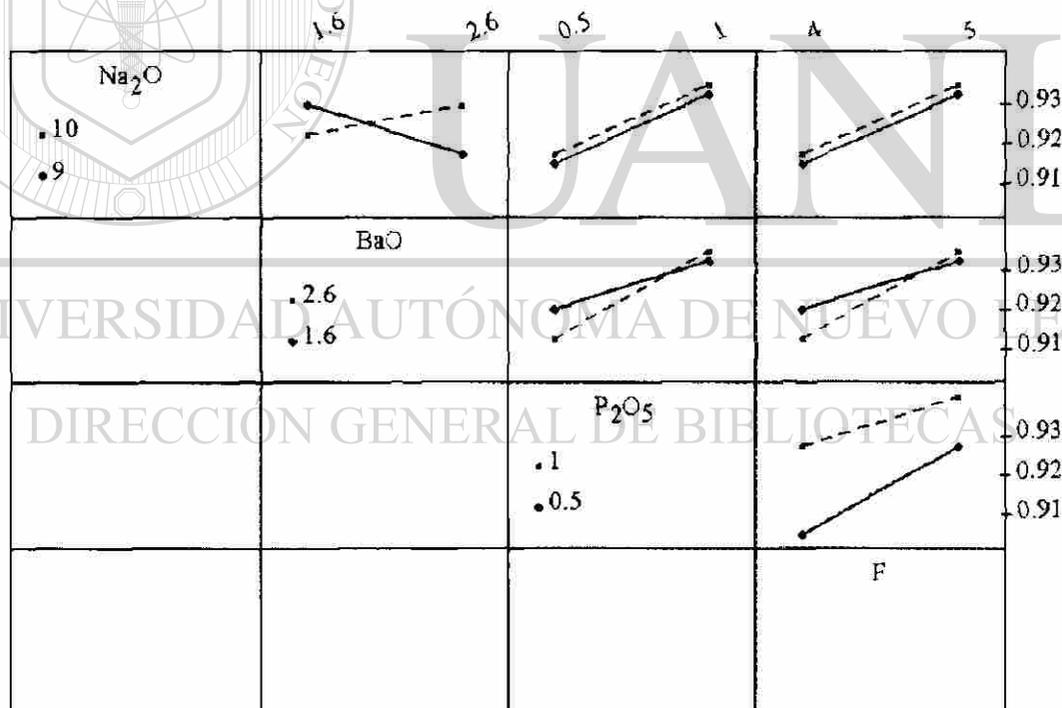


Figura 4-94 Representación gráfica de las interacciones del Na₂O, BaO, P₂O₅ y F respecto a la opacidad.

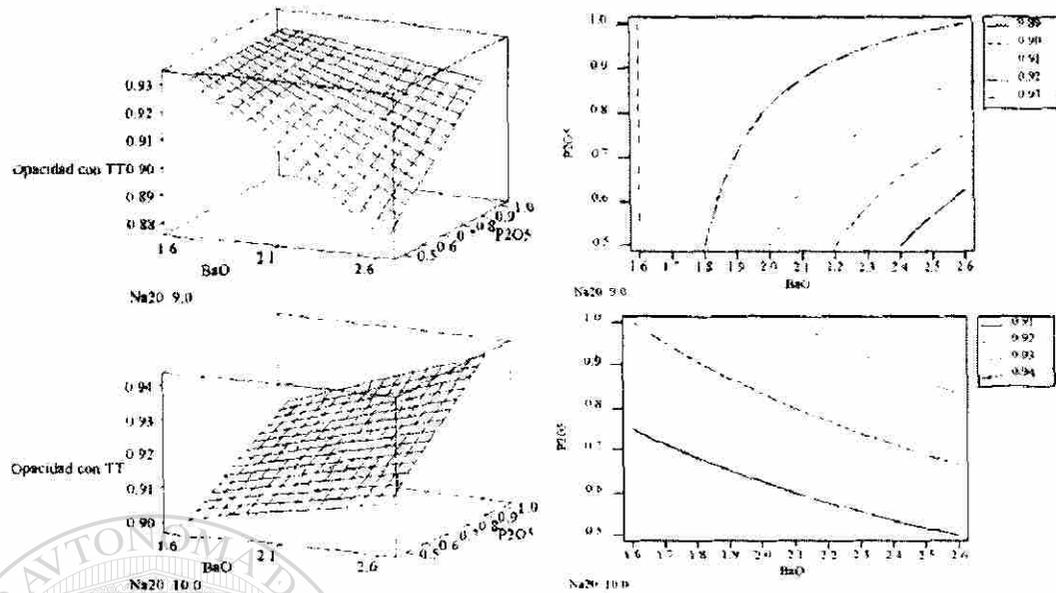


Figura 4-95 Superficies de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de BaO y P₂O₅, para 9 y 10% de Na₂O y 4%F.

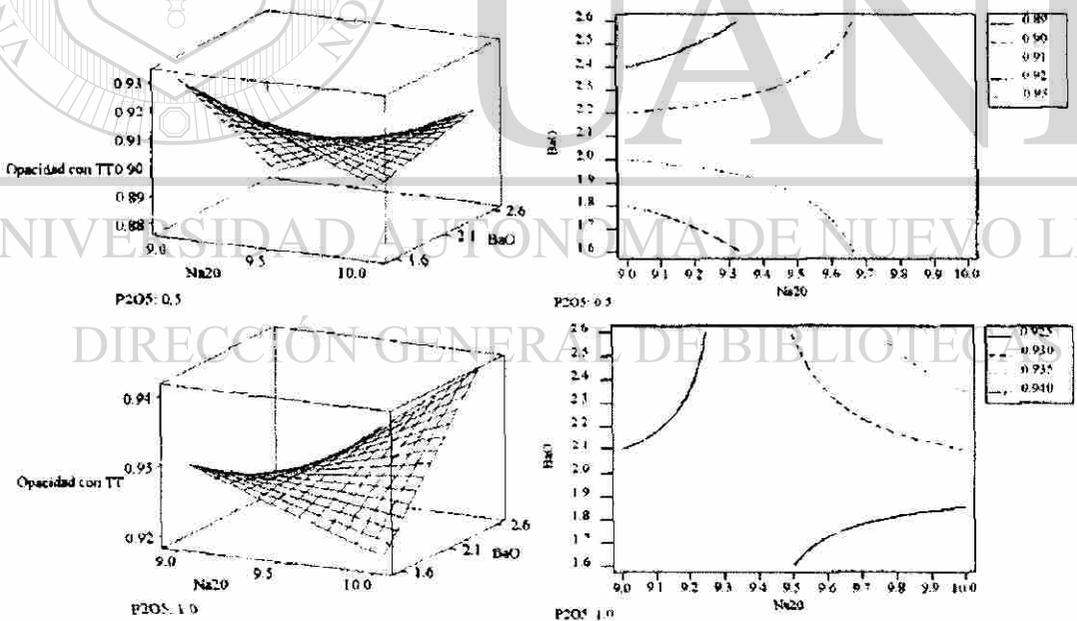


Figura 4-96 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de Na₂O y BaO. Para 0.5 y 1% de P₂O₅ y 4% de F.

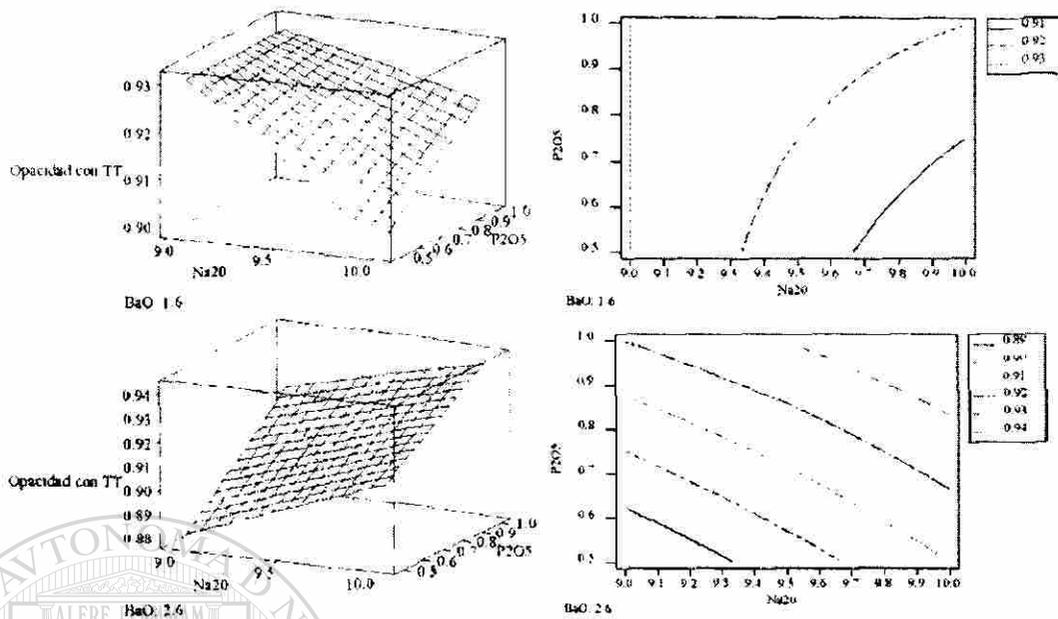


Figura 4-97 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de Na₂O y P₂O₅. Para 1.6%, 2.6% de BaO y 4% de F.

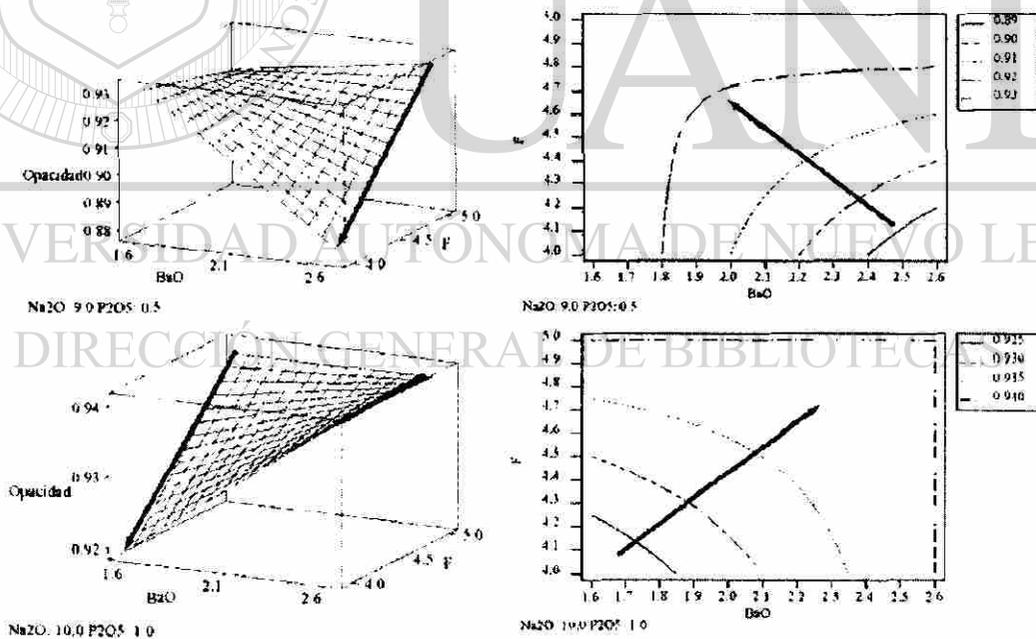


Figura 4-98 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de F y BaO. A concentración constante de 9%Na₂O-0.5%P₂O₅ y 10%Na₂O-1%P₂O₅.

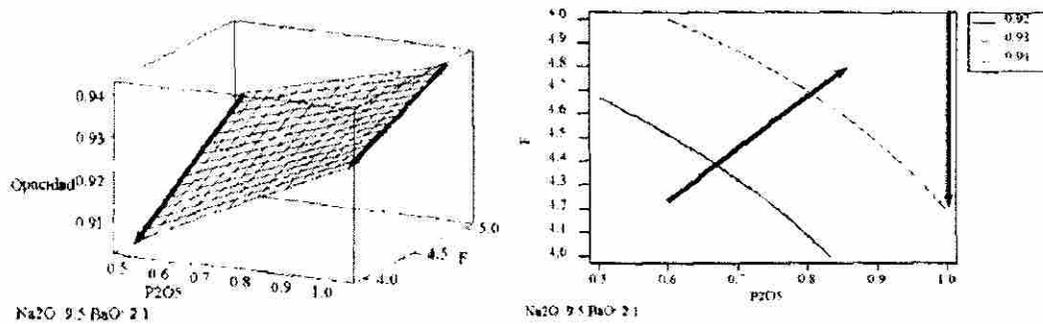


Figura 4-99 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de F y BaO. Para 9.5% de Na_2O y 2.1% de BaO.

Tabla 4-20 Temperaturas características de las transformaciones encontradas en las fórmulas de la M3X-1 a la M3X-16

Fórmula	Calentamiento a 10°C/min Transformación endotérmica, pérdida de opacidad.			Enfriamiento a 10°C/min Transformación exotérmica opacificación.		
	Inicio(°C)	Mínimo(°C)	Fin(°C)	Inicio(°C)	Máximo(°C)	Fin(°C)
M3X-1	689	711	757	543	519	462
M3X-2	698	712	763	563	542	470
M3X-3	700	717	743	532	505	460
M3X-4	700	717	749	547	525	470
M3X-5	698	711	753	542	510	467
M3X-6	689	710	743	522	486	450
M3X-7	694	714	739	506	472	417
M3X-8	694	714	750	534	502	445
M3X-9	688	712	743	540	532	460
M3X-10	693	714	746	590	558	455
M3X-11	694	706	724	486	452	400
M3X-12	696	717	735	564	539	450
M3X-13	686	706	723	536	512	455
M3X-14	696	710	726	561	535	462
M3X-15	695	713	736	532	508	448
M3X-16	696	713	740	540	514	451

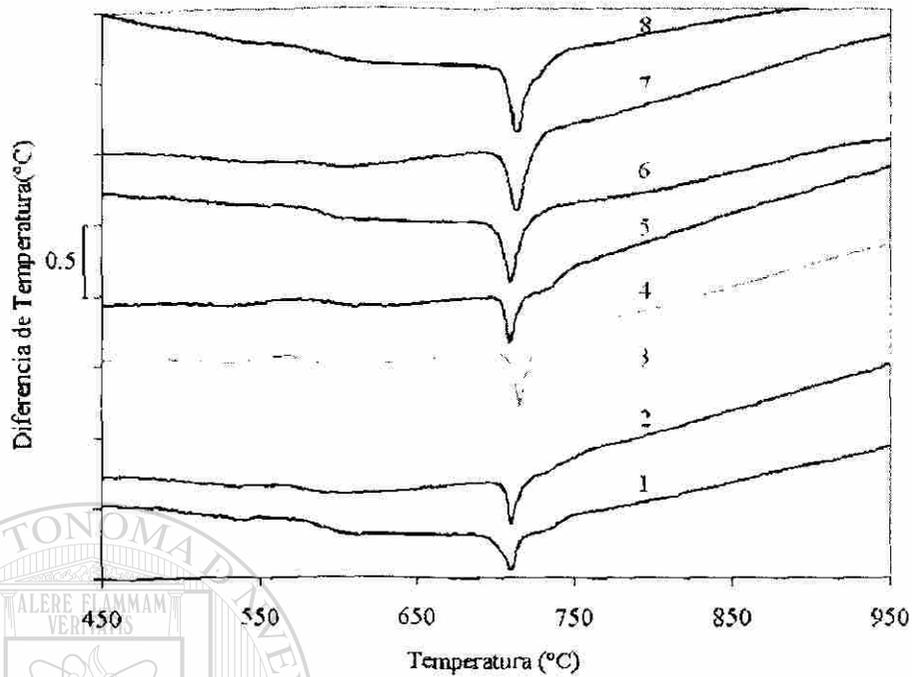


Figura 4-100 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, calentamiento a 10°C/min.

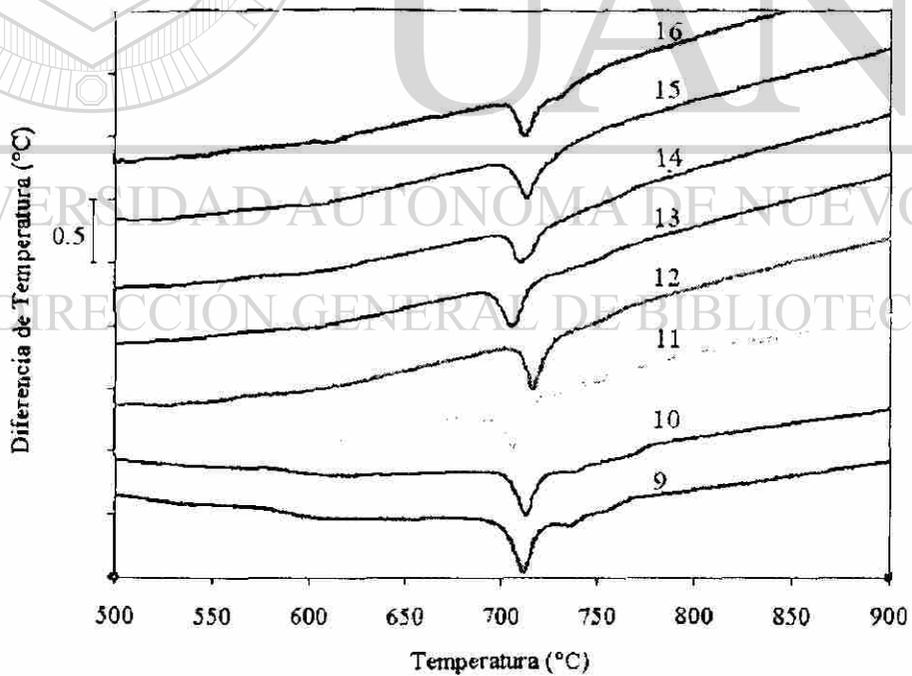


Figura 4-101 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, calentamiento a 10°C/min.

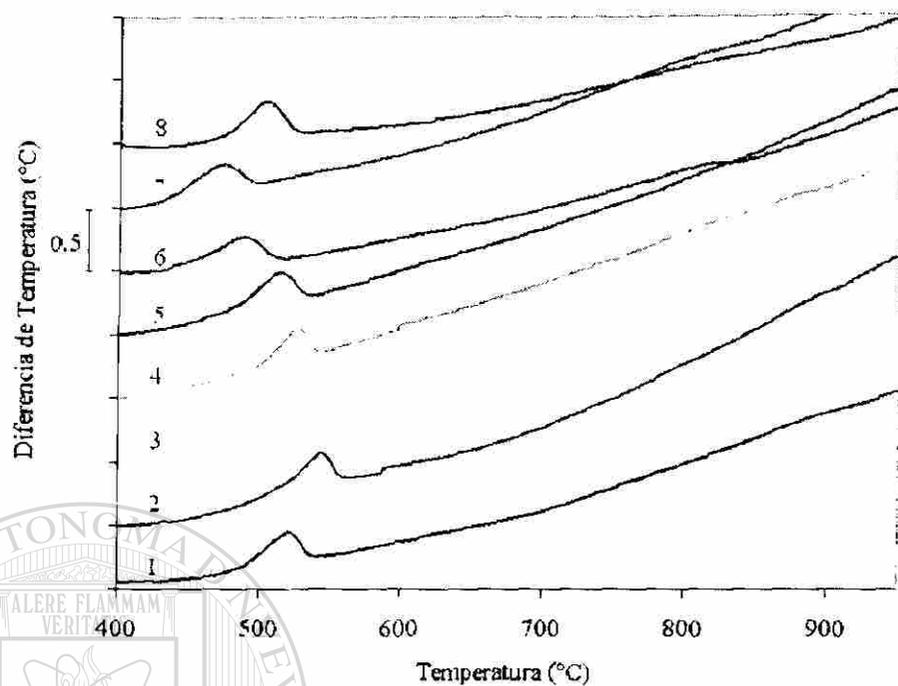


Figura 4-102 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, bajo enfriamiento a 10°C/min.

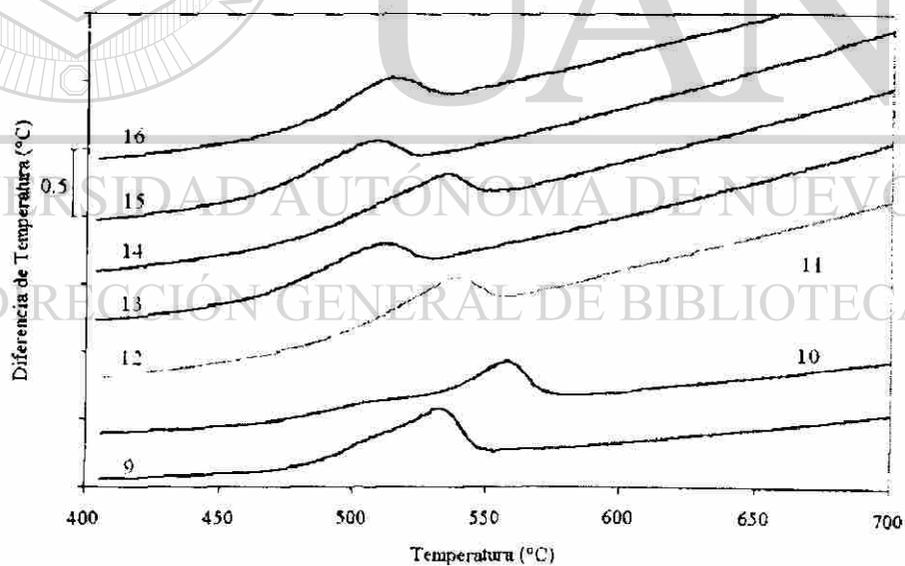


Figura 4-103 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-8 hasta M3X-16, bajo enfriamiento a 10°C/min.

4.2.4.5 Selección de fórmula y fusiones en horno piloto

Mezclas vitrificables se fundieron en horno piloto, 400kg, de las tres composiciones de los vidrios indicados en la Tabla 4-21, con una temperatura de fusión de alrededor de 1400°C y un tiempo de fusión de 8 horas. Se fabricaron platos utilizando una prensa mecánica y una prensa hidráulica. Los platos fueron sometidos a un recocido estándar. Posteriormente platos de las fórmulas M3X y M3X-8 fueron introducidos en un horno de recocido que decoraba vidrio Termocrisa y cuya curva de temperatura que mostraban los tableros de control se ilustra en la Figura 4-104. Los resultados de opacidad y mediciones de las propiedades físicas se ilustran en la Tabla 4-22. La comparación visual entre los platos respecto al vidrio Termocrisa antes y después de tratamiento térmico se muestra en la Figura 4-105.

Tabla 4-21 Composición química y propiedades de las fórmulas en competencia para la producción industrial de vidrio ópalo flúor

Oxidos y propiedades	M3X	M3X-8	M3X-16
SiO ₂	71.5	69.4	68.4
Al ₂ O ₃	7	7	7
B ₂ O ₃	2.3	2.3	2.3
Na ₂ O	9	10	10
F	5	4	5
P ₂ O ₅	0	1	1
BaO	1.6	2.6	2.6
CaO	0.9	1	1
K ₂ O	2.7	2.7	2.7
Opacidad con TTH	-	0.82	0.85
Opacidad (640°C,10min)	0.92* (10, 650)	0.93	0.94
Opacidad (640°C,20min)	-	0.94	0.94
Expansión (10 ⁻⁷ /°C)	69	73.2	75.6
Ablandamiento (°C)	743	737	732
Densidad (gr/cm ³)	2.3867	2.4264	2.4223
Costo (Pesos/tonelada)	1,592	1,739	1,793

Curva de decorado estándar para decorado de termocrisa
Templador 22, 34 in/min, 72 in/zona, 11 zonas

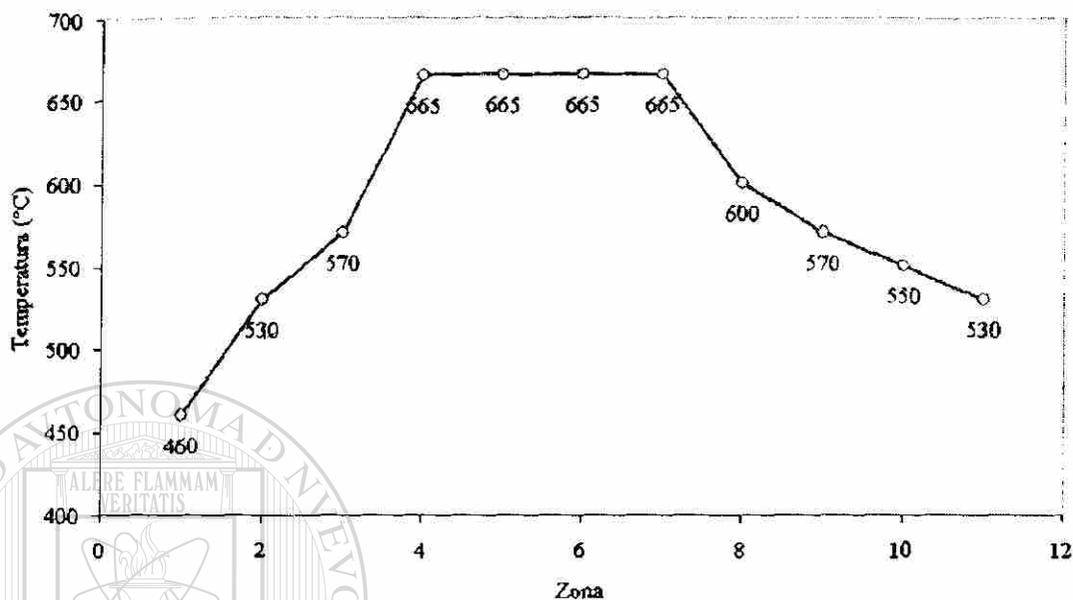


Figura 4-104 Curva de decorado estándar, horno de recocido para vidrio Termocrisa.

Tabla 4-22 Propiedades de vidrio de platos producidos en horno piloto y tratados térmicamente en horno de decorado de vidrio Termocrisa

Características	M3X	M3X-8	M3X-16
Opacidad (Horno de recocido para Termocrisa)	0.88 (0.92 crisol)	0.91 (0.93 crisol)	-----
Opacidad (Horno de recocido para Calizo)	0.81 (0.92 crisol)	0.89 (0.93crisol)	0.92 (0.94crisol)
Expansión ($10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	71.8	77.2	76.5
Ablandamiento ($^{\circ}\text{C}$)	736	722	726
Densidad (gr/cm^3)	2.3962	2.4241	2.4233
Costo (Pesos/tonelada)	1,592	1,717	1,758

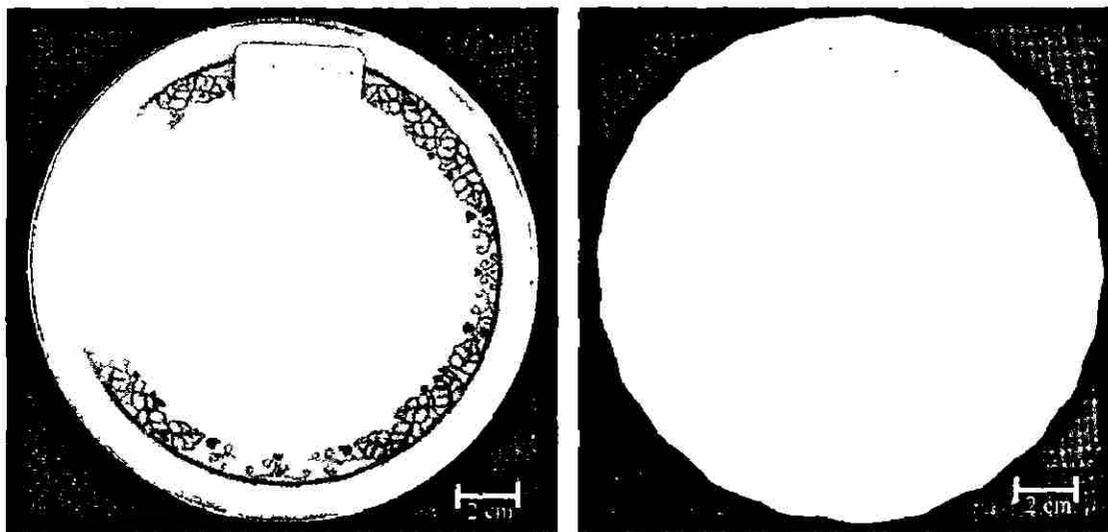


Figura 4-105 Comparación entre platos producidos con vidrio Termocrisa y fórmulas M3X después del tratamiento térmico en horno de decorado a 665°C por 12 minutos.

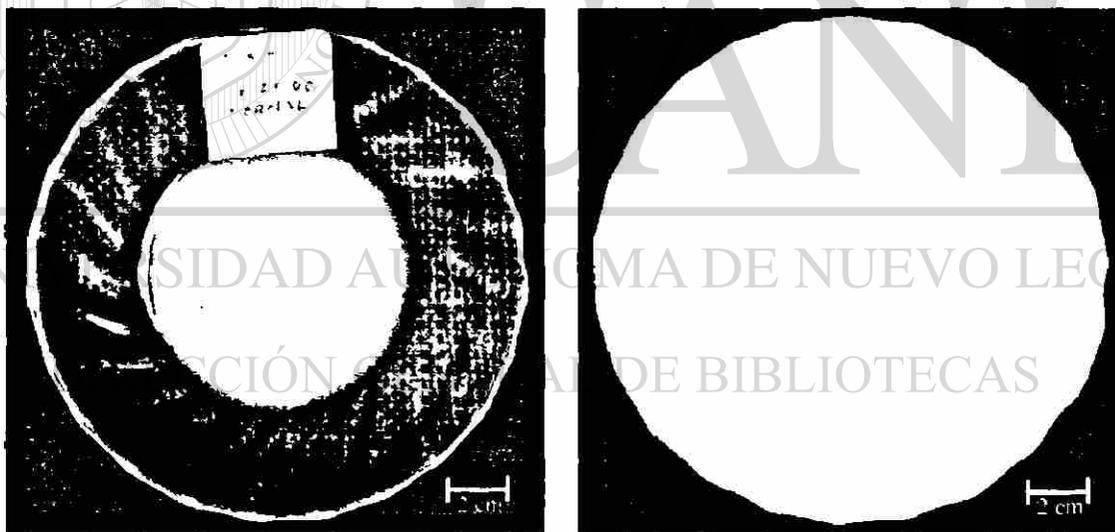


Figura 4-106 Comparación entre platos producidos con la fórmula M3X-8 antes y después del tratamiento térmico en horno de decorado a 665°C por 12 minutos.

4.2.4.6 Comportamiento cuantitativo TTO de vidrios de las fórmulas M3, M3-X y M3X-16

La Figura 4-107 muestra la comparación entre la opacidad alcanzada en cada fórmula para tratamientos térmicos isotérmicos con duración de 10 minutos.

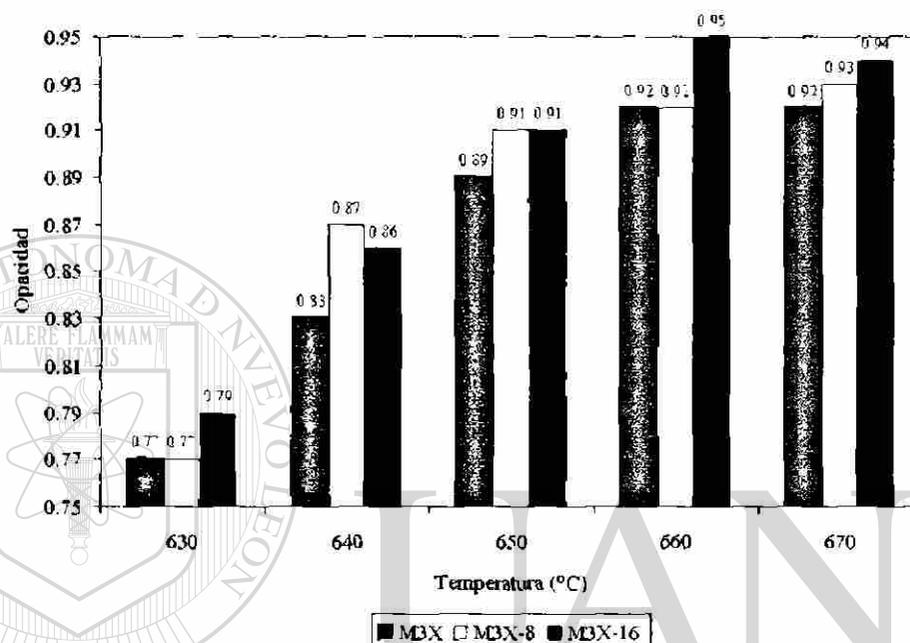


Figura 4-107 Opacidad obtenida en vidrios de las fórmulas M3X, M3X-8 y M3X-16 bajo tratamientos térmicos isotérmicos por 10 minutos.

El vidrio de la fórmula M3X-8 de 4% de F tiene una opacidad de 0.92, similar a la obtenida en vidrios de la fórmula M3X de 5% de F bajo tratamientos térmicos de 10 minutos alrededor de los 660°C. Los vidrios de la fórmula M3X-16 presentan los valores máximos de hasta 0.95 bajo el mismo tratamiento. A temperaturas de tratamiento de 640°C los vidrios de las fórmulas M3X-8 y M3X-16 presentan ventaja respecto a los obtenidos con la fórmula M3. Con las medidas experimentales de opacidad se obtuvo el comportamiento cuantitativo TTO del vidrio obtenido a partir de la fórmula M3-X16, el cual se ilustra en la Figura 4-108. En el diagrama se indican las condiciones bajo las cuales se obtiene la mayor opacidad.

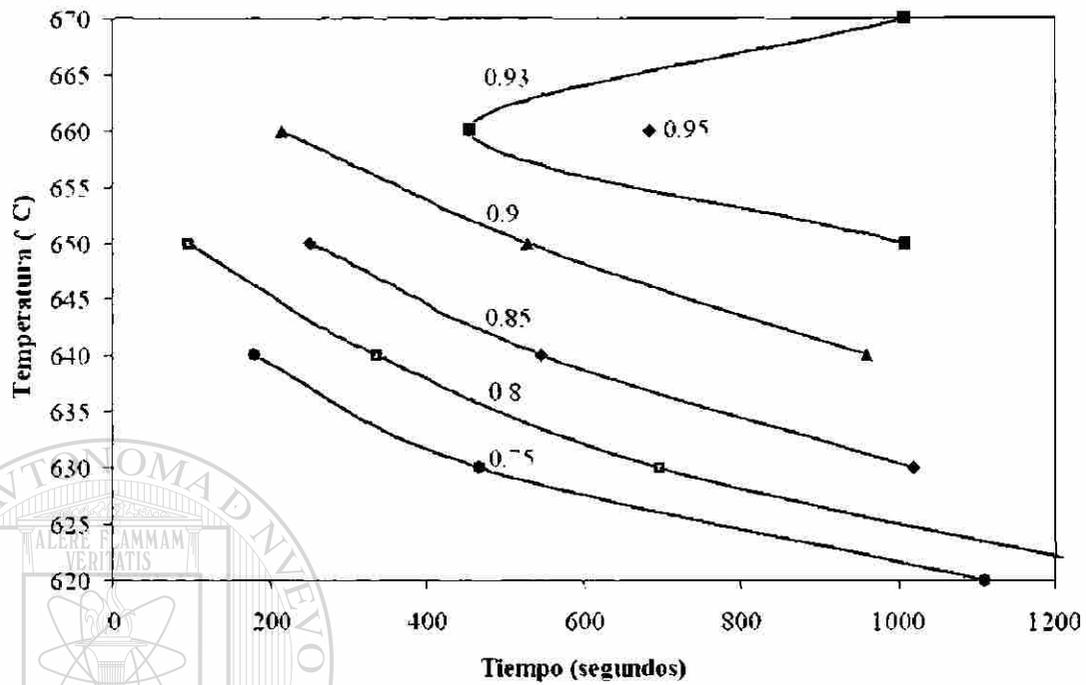


Figura 4-108 Comportamiento Tiempo-Temperatura-Opacificación del vidrio de la fórmula M3X-16.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.2.4.7 Producción industrial de vidrio ópalo con la fórmula M3X-16

La producción de artículos de vidrio a partir de la fórmula M3X-16 se realizó en el Horno M-2 iniciando el 11 de diciembre del 2003 con el cambio de vidrio durante producción sobre el vidrio boro opalino Termocrisa. Se llevó tres días para cambiar completamente el vidrio. La fabricación de productos inició el 15 de Diciembre y concluyó el 6 de Enero del 2004.

La mezcla vitrificable se fundió a una temperatura máxima de 1450 °C. Cabe aclarar que en el caso de un vidrio calizo se requiere una temperatura de 1550°C mientras que para la fusión del vidrio Termocrisa se requiere una temperatura de 1620°C. Se mantuvo una ayuda eléctrica promedio de 500 KWH y la extracción máxima del horno fue de 66 toneladas por día. La temperatura de las velas fueron de 1045°C para las prensas y de 1130°C para la máquina centrífuga. Los agitadores en el alimentador se mantuvieron trabajando todo el tiempo con una velocidad de 6 rpm así como el drenado continuo de los tres alimentadores descargando 0.5 toneladas por turno/alimentador. El porcentaje de vidrio de recicló llegó hasta 40%, con una respuesta totalmente satisfactoria, sin afectar la calidad del vidrio. La temperatura del vidrio en la etapa de refinación fue de 1340°C. En el caso de un vidrio calizo es de 1395°C y para refinar el vidrio Termocrisa es de 1510°C.

Una de las prensas estuvo produciendo plato hondo empacando 431,880 piezas. Los problemas que se presentaron fueron la deformación que provoca el botador de la máquina, la deformación debido a las altas temperaturas de la quemadora y los impactos que se producían a la entrada del horno de recocido. Fue necesario adaptarse a las instalaciones y equipos actuales. Se corrigió la deformación provocada por el botador y la quemadora, sin embargo, la entrada al horno de recocido no se pudo sincronizar con las bandas transportadoras y el acomodo de las piezas siempre fue manual. En esta máquina el cambio excesivo de moldes también afectó la eficiencia.

La máquina centrífuga trabajó con dos platos y se empaclaron 41,280 piezas y 4,248 piezas respectivamente. El principal problema fue el mal formado al no poder controlar la operación de la máquina debido a falta de conocimiento y experiencia en este nuevo proceso así como por fallas mecánicas que ocasionaron falta de continuidad. La segunda prensa trabajó con dos artículos empaçando 345,888 piezas El principal problema fue el excesivo cambio de moldes por la rugosidad del artículo provocada por la corrosión del vidrio.

El tratamiento térmico en los templadores se ajustó a las condiciones de producción de cada línea, controlándose la opacidad hasta alcanzar valores máximos de 0.92 en los artículos. El horno de recocido del plato hondo los artículos fueron sometidos a un tratamiento térmico con una temperatura máxima de 680°C por 6 minutos. En el caso de los artículos producidos por acción centrífuga la máxima temperatura fue de 645°C por 11 minutos y en el horno de recocido correspondiente a la segunda prensa se realizó a 630°C por 20 minutos. En esta etapa el principal problema fue la marca de la malla metálica de la banda transportadora del templador y la mancha de óxido de hierro de la misma. Para controlar lo anterior se utilizó limpieza de los artículos con arena sílice (abrasión) y ácido muriático

En el aspecto ecológico se midieron las emisiones de las chimeneas, los parámetros de partículas y las emisiones de NOx. Todo estuvo dentro de los límites permitidos, por lo que es posible manejar esta fórmula en horno convencional sin tener que utilizar fundición 100 % eléctrica como lo hacen otras compañías. En el rubro de fórmula y fundición no se requieren cambios para las próximas corridas.

5 DISCUSION

5.1 Vidrios Opacificados por Fosfatos

La composición de los vidrios opacificados por fosfatos ha cambiado con la finalidad de que la temperatura de transformación o de formación de la fase opacificante sea menor a la temperatura del vidrio a la salida del acondicionador térmico, es decir, el cambio se ha enfocado a obtener un vidrio de opacidad espontánea mediante fosfatos de Ca o Ba. En este caso la opacidad se obtiene durante el enfriamiento y formado del artículo. No se encontraron composiciones de vidrio susceptibles de opacificar por tratamiento térmico con excepción de la patente de Rheinberger et al. [8] que tiene aplicaciones dentales.

El vidrio que tiene la temperatura de separación de fases menor a la temperatura de la vela tiene muchas ventajas: si la composición química y la velocidad de enfriamiento lo permiten la fase opacificante queda finamente distribuida en la matriz vítrea, lo que representa un considerable incremento en la opacidad. Bajo esta condición el vidrio puede incrementar su resistencia mecánica mediante el templado al aire. Cuando se produce la separación de fases en la etapa de acondicionamiento térmico bajo condiciones de enfriamiento lento, se producen pocos núcleos que crecen rápidamente por la alta temperatura y la baja viscosidad del vidrio. Estas partículas actúan como concentradores de esfuerzos e impiden el proceso de templado ya que durante el mismo se desarrollan esfuerzos de tensión en el centro del vidrio.

El vidrio Termocrisa tiene una composición cercana a la de los vidrios de Keul et al. [20], sin embargo presenta una opacidad muy baja, 0.55-0.58, debido a que la separación de fases se realiza en la etapa de acondicionamiento térmico. En contraste con el vidrio Termocrisa los vidrios de Keul tienen mayor concentración de P_2O_5 , Na_2O y Al_2O_3 y opacifican por la formación de fosfatos de calcio. El contenido de CaO en el vidrio Termocrisa está muy cerca del límite establecido como 2% por Keul et al. [20]. Aunque los vidrios de S.D. Stookey [3] tienen las ventajas descritas en el punto anterior éstos opacifican por la formación de fosfatos de bario.

Se encuentra un compromiso entre el coeficiente de expansión térmica y la opacidad que se desea en el artículo ya que los óxidos alcalinos tienen el papel de agentes anti-opacificantes, al disminuir la temperatura de separación de fases, Tabla 4-2. Además la incorporación de otros elementos alcalinotérreos mejora substancialmente la opacidad. El CaO influye en el tipo de fosfato que se forma, el BaO en el tamaño de las partículas y el ZnO en la velocidad de crecimiento de los cristales, Tabla 2-2, mientras que la relación B_2O_3/Na_2O controla el coeficiente de expansión térmica [6] y [7].

En el caso del vidrio Termocrisa se encontró que a partir del estado de fusión y durante el enfriamiento el vidrio presenta una separación de fases que inicia a una temperatura de alrededor de $1320^\circ C$, Figura 4-14. La transformación exotérmica detectada bajo condiciones de enfriamiento a $20^\circ C/min$ y que se presenta a $980^\circ C$ debe estar asociada a la desvitrificación de la muestra o a la cristalización de la fase opacificante, esto se puede comprobar enfriando el vidrio desde el estado monofásico a $20^\circ C/min$, estabilizar la temperatura a $980^\circ C$, templar en agua y luego hacer la difracción de rayos-X de la muestra. Sin embargo, dado que la rapidez de enfriamiento es mucho mayor durante el formado de los artículos, esta transformación no tiene importancia para propósitos prácticos e industriales. El análisis en MEB-EDS mostró que las fases son prácticamente esféricas y están constituidas por P, Ca, Si, O y en otros casos también Na. Estas partículas son las responsables de la opacidad y se encuentran principalmente en estado amorfo, como lo indica el patrón de rayos-X, Figura 4-16.

Dado que el fenómeno de separación de fases se realizó bajo condiciones de enfriamiento lento dentro del refinador y acondicionador térmico, el proceso de nucleación y crecimiento hace posible que alrededor del 80% de las partículas tengan un diámetro de entre 1.7 y 3 μm . Debido a que la separación de fases ya ocurrió antes de la salida de la vela, los artículos formados con vidrio Termocrisa no incrementan su opacidad bajo tratamiento térmico alguno. Esto concuerda con la observaciones señaladas por Stookey [3] y Keul et al [20].

El incremento en P_2O_5 y CaO en fusiones realizadas en horno piloto provocan un aumento en la cantidad de fase opacificante y en la opacidad hasta valores de 0.8. Sin embargo, se determinó que esto también aumenta la temperatura de separación de fases, provocando el crecimiento acelerado y la cristalización de la fase opacificante desde la etapa de refinación y posteriormente en la etapa de acondicionamiento térmico. Keul et al [20] hacen referencia a este caso, sin embargo lo asocian solo a contenidos mayores de 2% de CaO . Los resultados obtenidos muestran que ambos agentes opacificantes, P_2O_5 y CaO incrementan la temperatura de separación de fases hasta en 100°C lo cual es desfavorable Tabla 4-2, por otra parte el incremento en Na_2O ayuda a disminuirla aunque provoca un incremento en el coeficiente de expansión térmica.

Los defectos encontrados en los artículos de la producción industrial con la fórmula P7 que contiene 3.51% CaO y 3.55% P_2O_5 se explican al determinar que para esta fórmula la temperatura de separación de fases es de 1420°C , al comprender que las corrientes de vidrio son mayores en el horno industrial respecto al horno piloto (vidrio estático) y a suponer que existe mayor degradación de los refractarios. Esto en conjunto, provoca condiciones ideales para el crecimiento descontrolado y la cristalización indeseable de la fase opacificante en los compuestos $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ y NaCaPO_4 , Figura 4-26.

Por otra parte, en los documentos revisados no se encontró evidencia de utilizar la rapidez de enfriamiento en el rango de temperaturas de transformación como un medio para provocar la nucleación y dispersión fina de la fase opacificante. Se encontró que la

rapidez de enfriamiento en el rango de temperatura de separación de fases tiene una fuerte influencia en el tamaño final de las partículas. Bajo una rapidez de enfriamiento de 1°C/min se reproducen los aspectos microestructurales encontrados en los artículos de vidrio de origen industrial, sin embargo, bajo una rapidez de enfriamiento mayor a 60°C/min desde 1400°C hasta 1250°C y manteniendo la temperatura por un espacio de tiempo de 90 minutos a 1250°C se logra obtener una adecuada dispersión, provocando la formación de partículas de alrededor de 300 nm de diámetro y una opacidad de alrededor de 0.8, Figura 4-24.

Considerando constante la composición química del vidrio Termocrisa esta es una forma en la que la historia térmica tiene una influencia favorable en la dispersión de la fase opacificante y en consecuencia en la opacidad. La aplicación práctica de este resultado implica cambios importantes pero factibles en la tecnología tradicional de fundición y de procesamiento del vidrio. A este respecto se puede citar el ejemplo de procesamiento del vidrio flotado donde el vidrio pasa de la cámara de fusión y refinamiento a través de una garganta a la siguiente sección que contiene el baño de estaño fundido donde adquiere el espesor. De la misma forma el vidrio puede pasar de una sección de una temperatura superior a los 1350°C a otra a 1250°C a través de una superficie cerámica donde se controle la rapidez de enfriamiento por las pérdidas por radiación. El antiguo método de producción de vidrio por estirado vertical es otro ejemplo en el que la temperatura del vidrio se puede disminuir rápidamente para hacerlo rígido y obtener vidrio plano [17].

En el caso del vidrio Termocrisa se determinó que la nata que se forma en la interfase vidrio/aire durante la etapa de acondicionamiento térmico es cristobalita, Figura 4-27. Esta se origina por el enriquecimiento en SiO₂ de la superficie, provocado por la pérdida de elementos volátiles tales como B₂O₃, P₂O₅ y óxidos de elementos alcalinos. Por otra parte en la bibliografía no se hace referencia a la nata que se forma en la superficie de los vidrios opacificados por fosfatos.

En el caso del vidrio Termocrisa ocurre la aglomeración de la fase opacificante en la interfase vidrio-refractario. En este caso el tamaño de las partículas que se forman en dicha interfase es mayor debido al fenómeno de nucleación heterogénea y al mayor tiempo de residencia. En esta zona el vidrio tiene mayor viscosidad por tener menos temperatura. Al mismo tiempo el fenómeno de aglomeración o colapso de las partículas es mayor, además de existir un cambio en la composición química local debido a la degradación de la superficie refractaria. Estas partículas llegan a alcanzar un tamaño visible y afectan la calidad del producto, sobre todo en los artículos decorados con cloruro férrico. Stookey [3] hace énfasis en el incremento del tamaño de la fase opacificante cuando la separación de fases se origina antes de la salida de la vela y Keul et al. [20] la controla mediante la concentración de CaO hasta provocar la opacidad espontánea. Los vidrios de Fosse et al. [6] manejan una combinación de reducción de CaO hasta 1.5% y la incorporación de 2-3%BaO y 0.5-1.5%ZnO para obtener artículos de vidrio ópalo bajo el proceso de soplado. En este caso hay más tiempo para producir la opacidad espontánea en comparación con los artículos prensados.

Para la fórmula Termocrisa la disminución del contenido de CaO a valores de 1.4% aunado a la incorporación de 1% de BaO permitió reducir significativamente el defecto de los aglomerado de partículas opacificantes que se presentan en la superficie de los artículos, aunque la opacidad se redujo un poco. Se observó que la incorporación de BaO tiene mayor efecto en la opacidad espontánea que el ZnO, Tabla 4-3, sin embargo el papel del ZnO a nivel estructural no está claramente definido.

Es importante hacer cambios en la fórmula del vidrio Termocrisa para evaluar la factibilidad de transformación de un vidrio que opacifica en el alimentador a un vidrio que opacifica durante el formado, tomando como base las patentes más recientes y las condiciones de proceso actuales. Los cambios en la fórmula serían agregar BaO, ZnO y Al₂O₃ para obtener un vidrio de mejor calidad en su superficie, libre de natas, con una dispersión fina de la fase opacificante lo cual le daría la posibilidad de aumentar su resistencia mecánica por el proceso de templado.

5.2 Fórmula Milenia

Los vidrios opacificados por fluoruros inicialmente contenían solo cuatro componentes: F, Na_2O , Al_2O_3 y SiO_2 . Con el paso del tiempo se incorporaron otros elementos para satisfacer la necesidad de contar con: vidrios de mayor opacidad, de opacificación espontánea, de mayor resistencia química y de mejores condiciones de procesamiento, hasta lograr modificar el tono y color.

Para el desarrollo de la fórmula Milenia se hicieron diversas formulaciones, Tabla 3-3 y Tabla 3-4, a las que se les determinó su comportamiento TTO y sus propiedades. De esta forma se obtuvo una composición de vidrio que se aproxima a los vidrios patentados por Dumbaugh Jr. [4], solo que la fórmula seleccionada para la producción industrial tenía un bajo contenido de alúmina de 1.5% en contraste con el rango de concentración de 3-7% de Al_2O_3 indicado dicha patente. Cabe señalar que el incremento en alúmina en la carga incrementa significativamente el costo de la fórmula.

Se realizó la producción de artículos con la fórmula W1 Tabla 3-4, sin embargo los artículos fabricados tenían baja resistencia mecánica. La técnica de fractografía y la caracterización de los puntos de inicio de falla mediante MED-EDS fueron determinantes para establecer el origen del problema. En el inicio de la fractura se localizaban partículas de SiO_2 que se encontraban sobre la superficie de los artículos. La morfología dendrítica que presentaban descartaba la posibilidad de que fueran partículas de arena sílice que no se hubieran integrado al vidrio. Otro aspecto importante era que artículos formados con prensa manual a partir de vidrio que se extraía del refinador tenían excelentes valores de resistencia mecánica. Dado lo anterior se concluyó que los artículos presentaban en la superficie desvitrificaciones de SiO_2 y que aparecían en la superficie de los artículos porque provenían del vidrio que se localiza en la interfase vidrio-refractario, Figura 4-41.

En general, los factores que intervienen en la nucleación y crecimiento de cristales en el vidrio son: la composición química, la temperatura y la historia térmica que sigue el vidrio en función del tiempo. Por otra parte, toda interfase es un sitio preferencial para que ocurra este fenómeno, de tal forma que la zona en las que con mayor frecuencia se registran desvitrificaciones en la práctica industrial es la interfase vidrio-refractario [17].

Había que dar solución a este problema o se debía detener la producción de artículos. Se decidió incrementar paulatinamente la temperatura del acondicionador térmico para evitar la formación de la desvitrificación de SiO_2 hasta lograr alcanzar los niveles de resistencia mecánica requeridos. Sin embargo, la viscosidad del vidrio se redujo significativamente complicando el formado adecuado de las velas.

Por otra parte, la tendencia a la cristalización disminuye al aumentar la complejidad química del vidrio, de tal forma que adiciones de hasta 4% de Al_2O_3 reducen considerablemente el riesgo de desvitrificaciones [17], Figura 4-34 y Figura 4-35, así como adiciones de MgO , K_2O , BaO y B_2O_3 dificultan la cristalización [17]. Dado lo anterior se procedió a incrementar el contenido de Al_2O_3 , en forma gradual hasta un nivel máximo de 3.5% y controlar la viscosidad del vidrio incrementando el contenido de B_2O_3 y reduciendo la concentración de Na_2O y F, dando origen a la fórmula Milenia.

Los artículos fabricados con la fórmula milenia de composición calculada **72.06% SiO_2 , 3.5% Al_2O_3 , 7.28% B_2O_3 , 9.01% Na_2O , 1.75% CaO , 0.9% ZnO , 4.9% F , 0.25% K_2O** opacifican térmicamente, tal como ocurre con los vidrios de Dumbaugh Jr. [4]. Sin embargo, se encontró que la fórmula Milenia opacifica hasta valores máximos de 0.8 bajo tratamientos isotérmicos a 620°C por al menos 10 minutos, Figura 4-42, debido a la precipitación de NaF en forma de partículas de hasta 300 nm de diámetro. El tratamiento térmico para que esta fórmula opacifique está fuera del rango de temperaturas ($675\text{-}725^\circ\text{C}$) indicados en la patente.

Se encontró que el vidrio de la fórmula Milenia pierde la opacidad a temperaturas mayores a los 665°C, lo cual es inferior a la temperatura señalada por Dumbaugh Jr. [4] que es superior a los 1000°C. Esto hace que el vidrio sea susceptible de desarrollar heterogeneidad por la acción de las quemadoras en las etapas de procesamiento posteriores al formado. Es posible que esta diferencia se deba a que la concentración de F retenido en el vidrio de la fórmula Milenia sea mucho menor al valor de 3.9% reportado para el vidrio patentado por Dumbaugh Jr. [4]. Cabe señalar que la pérdida de este elemento por los fenómenos de volatilización va de un 10 a 50% dependiendo de los parámetros de fusión. Al disminuir el contenido de F en el vidrio se reduce el rango de opacificación y el comportamiento cambia de un vidrio de opacidad espontánea a un vidrio que requiere de tratamiento térmico para opacificar.

Otro defecto que apareció durante la producción de este vidrio era el de la tonalidad café que se producía en los artículos al pasar por las quemadoras, las cuales generalmente crean una flama reductora sobre la superficie del vidrio. Durante esta investigación no se encontró referencia respecto al mecanismo de interacción entre la flama reductora o carburizante sobre la superficie del vidrio opacificado con fluoruros. Por otra parte el análisis por MEB-EDS se limita a la detección de elementos cuando la concentración es mayor a 0.1% en peso. Luego entonces, para establecer un diagnóstico de lo que ocurre en la superficie es necesario utilizar técnicas de análisis de mayor resolución. Sin embargo, fue evidente que el uso de la flama oxidante eliminaba por completo el problema. Existe la posibilidad de que la flama reductora modifique el estado redox de la superficie del vidrio de tal forma que la combinación entre el efecto reductor de los gases de CO, H₂, la presencia de SO₂ en los gases de combustión y el cambio de valencia de los iones cromóforos de Fe que hay en el vidrio produzcan un cambio de tono como el indicado por Barlier et al. [11].

Otro aspecto importante a controlar es el de minimizar la distorsión del artículo por exceso de temperatura o tiempo durante el tratamiento térmico en el horno de recocido, por lo que se establece un compromiso entre la opacidad máxima del producto,

la distorsión permisible y la eliminación satisfactoria de los esfuerzos residuales según la velocidad de producción y las dimensiones y parámetros del horno de recocido.

La heterogeneidad en la opacidad que se presentó en los artículos por la acción de las quemadoras se debe a que, durante el quemado del borde o abrillantado del cuerpo del artículo, el incremento en la temperatura provoca la disolución de la fase opacificante y en consecuencia la pérdida de la opacidad que se había logrado durante el formado. Este problema se minimiza cuando se tiene un vidrio que opacifica espontáneamente o cuando después del formado se entregan artículos prácticamente transparentes y que después adquieren la opacidad por tratamiento térmico. En el primer escenario se debe mejorar la cinética de nucleación y crecimiento de la fase opacificante para permitir la precipitación de las partículas de NaF bajo las condiciones de enfriamiento que se tiene al salir de la etapa de quemadoras, lo cual es factible de modificar utilizando agentes nucleantes tales como el Li_2O [28], [30]. Sin embargo, esto eleva el costo de la fórmula. En el segundo caso la precipitación del NaF es tan lenta que no es susceptible de llevarse a cabo durante el proceso de formado o durante la etapa de quemadoras de tal forma que no se produce la heterogeneidad ya que el artículo opacifica completamente en el horno de recocido. Esto se puede conseguir realizando cambios en la composición química. La reducción del contenido de F tiene este efecto, sin embargo la opacidad disminuye significativamente.

Como se indica en la literatura [17] y en la experiencia industrial los vidrios opacificados por F son más agresivos con los materiales refractarios. La interfase vidrio-refractario es un problema. El vidrio corroe a la superficie del refractario y esto cambia la composición del vidrio que se encuentra adherido al mismo, incrementando el contenido de alúmina e incorporando pequeñas partículas ricas en Zr. Este vidrio es transparente y no responde al tratamiento térmico de opacificación. Las superficies del refractario del acondicionador provocan que este vidrio salga en la superficie de la vela en forma de líneas o segmentos de línea, lo cual provoca fracturas en el artículo por diferencias en el coeficiente de expansión térmica y líneas transparentes que disminuyen

la calidad de los productos. La selección de los materiales refractarios adecuados para cada parte del horno es importante para disminuir este problema y alargar el tiempo de vida del horno.

Una práctica industrial en la producción de artículos de vidrio borosilicato es el drenado del vidrio que se contamina por la degradación del refractario y que permanece en el fondo del acondicionador térmico. Este material contaminado se extrae a través de un orificio que se encuentra debajo del acondicionador térmico antes del orificio de salida de la vela. Para la producción industrial de artículos de la fórmula Milenia se recomendó realizar el drenado de este vidrio, obteniendo resultados satisfactorios. Por otra parte es necesario estudiar el mecanismo de corrosión de los otros elementos refractarios que están en contacto con el vidrio, específicamente en la noria. También es importante analizar el comportamiento que tiene el vidrio en la superficie que está en contacto con los gases de combustión ya que debido a la volatilización del F se forma una capa de vidrio transparente que también puede originar heterogeneidad. Todo esto justifica el uso de agitadores cerámicos para homogenizar el vidrio en el acondicionador.

La corrosión de los moldes es mayor en comparación con la que ocurre durante la fabricación de artículos de otro tipo de vidrio. El análisis general de los compuestos de corrosión reveló la presencia de S, seguramente del desmoldante que se aplica en forma regular. Cabe señalar que en los análisis por MEB-EDS la línea espectral de F se traslapa con la del Fe y O por lo que no es posible detectarlo. La rugosidad de la superficie del molde se incrementa considerablemente por el efecto de tal degradación. Esta rugosidad se transfiere a la superficie del producto. En el caso de los artículos prensados esto representa un problema ya que afecta las propiedades estéticas debido a que el pistón imprime tal rugosidad sobre la superficie interior del producto. Por otra parte los compuestos de corrosión del molde se fragmentan y se adhieren sobre la superficie del artículo, disminuyendo su resistencia mecánica, Figura 4-37. El efecto del F en la degradación de los moldes es notable y evidente, sin embargo el mecanismo de degradación y la forma de reducir su efecto está fuera del alcance de esta investigación.

Durante la producción a escala industrial con la fórmula Milenia se fabricaron más de 3 millones de artículos los cuales fueron decorados y colocados en venta en distintos centros comerciales de la localidad con total aceptación.

5.3 Fórmula de Opacidad Espontánea

La búsqueda de un vidrio de opacidad mayor a 0.8 condujo a la producción industrial de artículos de la fórmula $69.55\%SiO_2$, $6.99\%Al_2O_3$, $2.24\%B_2O_3$, $10.7\%Na_2O$, $0.04\%CaO$, $1.96\%BaO$, $8.11\%F$. Esta fórmula está en el rango de composiciones patentadas por Barlier et al. [11], sin embargo el contenido en F es mucho mayor al indicado en dicha patente, el cual corresponde a 4-5.25%F. La diferencia se debe a que esta concentración corresponde al F retenido en el vidrio mientras que en nuestro caso es el % de F calculado a partir de la mezcla vitrificable. Esto se realizó esperando compensar las pérdidas por volatilización y así lograr la opacidad espontánea lo cual minimizó los problemas de heterogeneidad en la opacidad que se presentaron durante la fabricación de artículos con la fórmula Milenia.

Durante la producción, los artículos presentaron opacidad espontánea y prácticamente no necesitaron de tratamiento térmico. Con esta fórmula se logró una opacidad de hasta 0.93, sin embargo se presentó el problema de coloración café de la superficie por el efecto de las quemadoras. Esto requirió la sustitución de las mismas para asegurar las condiciones oxidantes de la flama. Además, meses después de su producción a escala industrial se encontró que los artículos presentaban baja resistencia a la humedad del medio ambiente. Se determinó que la superficie de estos vidrios mostraban la formación de cristales ricos en Na y O, los cuales se eliminan al lavar la superficie, Figura 4-44 a Figura 4-49. Sin embargo, con el tiempo estos compuestos se vuelven a desarrollar y reaccionan con las sustancias de la piel produciendo un desagradable olor a vinagre, tal y como lo indica Fosse et al. [6].

Las mediciones de resistencia química se realizaron según la norma ASTM C 225-85 1999 (36). De acuerdo a los resultados obtenidos para las distintas formulaciones se observa que bajo esta prueba el incremento en Na_2O produce mayor desalcalinización, sin embargo los resultados no reflejan que el incremento en el contenido de F produzca menor resistencia química. Es posible que el mecanismo de desalcalinización acelerado de la prueba sea diferente al que se produce en tiempos largos, por lo que se requiere una prueba que sea susceptible de evaluar el impacto del F en la resistencia química del vidrio. Se descartó la implementación del método desarrollado por Lu et al. [31] para incrementar la resistencia química de vidrios opacificados por F ya que requería cambios significativos en la línea de producción, el cual consiste en un tratamiento de inmersión en soluciones ácidas diluidas y luego una etapa de calentamiento a una temperatura superior a los 200°C . Es posible que este problema se pueda resolver mediante un tratamiento superficial con vapor de agua antes o después de la etapa de quemadoras y una limpieza de la superficie de los artículos en la etapa de inspección y empaque. Las observaciones realizadas durante la presente investigación indican que es factible realizar este tratamiento y no implicaría cambios significativos en el proceso de fabricación.

La baja resistencia química de esta fórmula llevó al planteamiento de cambios en la composición encaminados a mantener un valor de opacidad de alrededor de 0.9 con una adecuada resistencia química.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Por otra parte, la volatilización del F, además de representar un problema de contaminación, afecta las propiedades físicas. Se encontró que la opacidad, el coeficiente de expansión térmica y la temperatura de ablandamiento disminuyen al incrementar el tiempo fusión en el horno. Esto implica que las propiedades del vidrio dependen de las condiciones de fusión y de los niveles de producción. Debido a esto las variables en las distintas etapas del proceso, desde el acondicionamiento térmico, formado, quemadoras y horno de recocido se deben adecuar a las características del vidrio en las distintas líneas de producción.

El ATD y los tratamientos térmicos realizados en fibras que fueron enfriadas rápidamente permitieron evaluar en forma cualitativa la cinética de opacificación y de esta forma determinar el rango de temperatura de opacidad de cada una de las composiciones. Para esta fórmula, al reducir la concentración de F de 7 a 5% e incrementar la concentración de Na_2O de 10.7 a 12.6%, se reduce el rango de opacidad cambiando de un vidrio de opacidad espontánea a uno que requiere de tratamiento térmico, Figura 4-63 y Figura 4-64.

Muestras de fibras de vidrio de la fórmula F4 de composición 69.42% SiO_2 , 7.05% Al_2O_3 , 2.33% B_2O_3 , 12.59% Na_2O , 1.03% CaO , 2.04% BaO , 5.19%F, 0.19% K_2O de F que fueron tratadas térmicamente a 660°C por 20 minutos desarrollan la fase opacificante en forma de partículas esféricas de hasta 300 nm de diámetro. Después de un tratamiento térmico a 660°C por una hora no se presentan cambios microestructurales relevantes, Figura 4-67, sin embargo al realizar el tratamiento a una temperatura superior es de esperarse el crecimiento de la fase opacificante en función del tiempo repercutiendo en la reducción de la opacidad.

La fórmula M3 de composición calculada 69% SiO_2 , 7% Al_2O_3 , 2.29% B_2O_3 , 10.4% Na_2O , 0.89% CaO , 1.62% BaO , 6%F, 2.72% K_2O obtenida en crisol y enfriada lentamente en horno opacifica por la precipitación de NaF , BaF_2 , CaF_2 , lo cual es congruente con lo señalado por Barlier et al. [11].

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El análisis microestructural muestra que el BaO incrementa la opacidad, Figura 4-68. En contraste con lo señalado en las patentes revisadas y en particular con lo indicado por Stookey [28] quien comenta que el BaO ayuda a mejorar la resistencia química y que su efecto en mejorar la opacificación no está claro.

5.4 Fórmula Flúor-Fosfato

El vidrio de la fórmula M3X mostró una respuesta más lenta a la opacificación y el rango de temperatura en el que se obtuvo una opacidad visual satisfactoria se redujo considerablemente en comparación con el comportamiento observado en las muestras de vidrio de la fórmula M3. Un comportamiento similar se presentó entre los vidrios de las fórmulas M6 y M6X, Figura 4-90 y Figura 4-91.

A mayor rango de temperatura de opacificación el vidrio tiene mejor tendencia a la opacidad espontánea, lo cual es deseable. La reducción de F y Na₂O provocan una disminución del rango de opacidad así como un retraso de la opacificación en tratamientos térmicos a temperatura constante, esto puede repercutir en una baja opacidad o distorsión del artículo. Aunque la fórmula M6 tiene un menor rango de opacificación, el tiempo necesario para alcanzar opacidad satisfactoria es menor que el correspondiente a la fórmula M3X, lo cual es una ventaja. La fórmula M6X tiene un rango de temperatura y tiempo de opacificación muy reducido. El vidrio debe tener un mejor comportamiento espontáneo y/o debe opacificar satisfactoriamente en tiempos cortos y temperaturas relativamente bajas. Dado lo anterior la investigación se orientó a analizar el efecto de la concentración de los elementos de composición F, BaO, Na₂O y P₂O₅ en la fórmula M3X.

El incremento en F y P₂O₅ producen un aumento significativo en la opacidad. El incremento de Na₂O tiene un efecto positivo aunque es reducido. El BaO presenta un efecto similar al del Na₂O pero en sentido contrario, Figura 4-93. Respecto a las interacciones entre los componentes, la interacción más significativa es la que corresponde al Na₂O y BaO. A un nivel de concentración de 9% de Na₂O el incremento en BaO reduce la opacidad. Alta opacidad se obtiene mediante la combinación de 9% de Na₂O y 1.6% de BaO o 10% de Na₂O y 2.6% BaO. No hay interacción significativa entre los factores P₂O₅-Na₂O, F-Na₂O, P₂O₅-F. Se observa una interacción débil entre P₂O₅-BaO y F-BaO, Figura 4-94.

Para concentraciones de F de 4% la máxima opacidad, 0.94, se obtiene a niveles de 1%P₂O₅, 10%Na₂O y 2.6%BaO. Las fórmulas con un contenido de 5%F y 1%P₂O₅ presentan opacidades de 0.94 independientemente del contenido de Na₂O y BaO. Las superficies de respuesta y gráficas de contorno permiten visualizar el efecto de la variación de la concentración de los elementos en la opacidad del vidrio, Figura 4-95 a Figura 4-99. Para niveles de concentración de 9% de Na₂O y 4% de F la mayor opacidad se alcanza cuando se tiene el nivel bajo de BaO de 1.6%. En este caso la opacidad es independiente del contenido de P₂O₅. Cuando se incrementa el contenido de BaO a 2.6% y el contenido de P₂O₅ se mantiene en 0.5% la opacidad disminuye considerablemente, sin embargo al elevar la concentración de P₂O₅ a 1% se incrementa nuevamente la opacidad.

El incremento a 10% de Na₂O en combinación con niveles de concentración de 2.6% de BaO y 1% de P₂O₅ permite alcanzar opacidades máximas de 0.93-0.94, Figura 4-95 a Figura 4-99. La Figura 4-98 muestra la comparación de las superficies de respuesta y las gráficas de iso-opacidad correspondientes a la variación del contenido de BaO y F, para los niveles máximos y mínimos de Na₂O y P₂O₅. Se puede observar que para una fórmula con 9% Na₂O, 0.5% de P₂O₅ y 2.6% de BaO la reducción de F de 5% a 4% provoca una disminución considerable de la opacidad, mientras que para una fórmula con 10% de Na₂O, 1% de P₂O₅ y 2.6% de BaO la reducción del contenido de F de 5% a 4% no altera en forma significativa el alto nivel de opacidad alcanzado.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se observa que para una fórmula con 10% de Na₂O, 1% de P₂O₅ y 2.1% de BaO la opacidad será mayor a 0.93 independientemente de la concentración de F en el rango de 4-5%. Se estima este mismo comportamiento en la opacidad al reducir el contenido de Na₂O a un valor de 9.5% con la favorable disminución del coeficiente de expansión térmica.

Para vidrios con 4% de F el incremento en la opacidad se logra cuando se agregan simultáneamente P_2O_5 y BaO. Adicionalmente el incremento de Na_2O favorece el incremento de la opacidad. La composición del vidrio que presentó la mejor respuesta de opacidad al tratamiento térmico de $640^\circ C$ por 10-20 minutos es la que contiene: **4%F, 1% P_2O_5 , 10% Na_2O y 2.6%BaO**. Esta fórmula permite alcanzar valores de opacidad hasta 0.93-0.94 a nivel crisol, Tabla 4-21.

Para vidrios con 5% de F, la adición de 1% de P_2O_5 permite obtener un vidrio más robusto en cuanto a la respuesta a tratamiento térmico. Es probable que el nivel de 5% de F "oculte" el efecto del Na_2O y del BaO. Sin embargo la composición que presentó la mejor respuesta al tratamiento térmico tiene la composición: **5%F, 1% P_2O_5 , 10% Na_2O y 2.6%BaO**. Sin embargo, esta fórmula presenta un coeficiente de expansión térmica de $75.6 \times 10^{-7}/^\circ C$. Si se desea reducir el coeficiente de expansión térmica se propone una fórmula que contenga: **5%F, 1% P_2O_5 , 9.5% Na_2O y 2.1%BaO**. Esto permitiría obtener opacidades de al menos 0.92 a nivel crisol, Tabla 4-21.

Desde un punto de vista práctico la selección de la fórmula se basa en que con una concentración de **5% de F** en la mezcla vitrificable se obtiene una resistencia química admisible, similar a la encontrada en la fórmula Milenia. Ya que la fórmula Milenia tenía una opacidad máxima de 0.8 era necesario la incorporación de **1% P_2O_5** para lograr una opacidad superior a 0.9. Por lo anterior se seleccionó la fórmula M3X16 para la producción industrial.

Las pruebas en hornos de decorado indicaron que la fórmula con mejor respuesta a opacificar bajo las condiciones de decorado estándar era la M3X16. La compensación de F por P_2O_5 y BaO permite alcanzar niveles de opacidad altos y con mayor estabilidad. Es importante recalcar que con 10% de Na_2O se obtienen mejor opacidad, aunque se incrementa el coeficiente de expansión. Para el adecuado procesamiento de este tipo de vidrios es importante determinar la respuesta de la opacidad a la variación de la temperatura a lo ancho del horno.

Para la siguiente campaña de vidrio ópalo flúor se recomendó la fórmula M3X-16. En caso de optar por la fórmula M3X, por el menor costo de fórmula y coeficiente de expansión, sería necesario incrementar el contenido de F para obtener una mejor respuesta al tratamiento térmico y alcanzar niveles de opacidad de 0.9, sin embargo esto repercutiría en una menor resistencia química y los aspectos negativos del F ya mencionados.

En resumen, se determinó que la sustitución de P_2O_5 por F, en conjunto con la adición simultánea de BaO, permiten obtener un vidrio de hasta 0.96 de opacidad. La fórmula M6 de composición **67.9%SiO₂, 7%Al₂O₃, 2.3%B₂O₃, 10%Na₂O, 0.9%CaO, 3%BaO, 4%F, 2.72%K₂O y 1.5%P₂O₅** sometida a las mismas condiciones de enfriamiento lento de la fórmula M3 opacifica por la formación de NaF y Ca₃(PO₄)₂ con la posible precipitación de una fase amorfa adicional que incluye BaO y SiO₂. Vidrios de esta fórmula alcanzan hasta 0.96 de opacidad a nivel crisol. Al analizar el efecto del F, BaO, Na₂O y P₂O₅ alrededor de la fórmula M3-X y por sus propiedades físicas (0.94 de opacidad a nivel crisol), se determinó que la fórmula con **68.4%SiO₂, 7%Al₂O₃, 2.3%B₂O₃, 10%Na₂O, 1%CaO, 2.6%BaO, 5%F, 2.7%K₂O y 1%P₂O₅** sería la que se utilizaría para la producción de la siguiente campaña de vidrio ópalo flúor. El comportamiento TTO cuantitativo muestra que este vidrio opacifica a valores superiores a 0.9 bajo tratamientos térmicos por 10 minutos a temperaturas entre 650 y 660°C,

Figura 4-108.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Durante la producción industrial, el vidrio demostró muy buena estabilidad durante la fusión y el procesamiento, aún con altos porcentajes de vidrio de reciclaje. Se fabricaron cerca de un millón de artículos. Este es un vidrio que mejora substancialmente el consumo de energía por tonelada al hacer la comparación en hornos equivalentes contra el calizo y mayormente en comparación con los ópalos borosilicatos, llegando en este caso hasta un 20%. Las propiedades físicas de los artículos producidos fueron: opacidad hasta 0.92, temperatura de ablandamiento de 726°C, coeficiente de expansión térmica de 76.5×10^{-7} y una densidad de 2.4233 gr/cm³. El costo por tonelada

fue de 1,758 pesos. En cuanto a las prensas fue evidente la mejora en productividad. Las variables de calidad en el laboratorio fueron aceptables en general, sobresaliendo los máximos indicadores de resistencia térmica y mecánica de los artículos centrifugados, esto debido al excelente acabado superficial que se obtiene durante el proceso de centrifugado en comparación con el proceso de prensado.

En el caso de los procesos de centrifugado la superficie interior permanece lisa y brillante, mientras que la superficie exterior incrementa gradualmente su rugosidad dependiendo del tiempo que haya transcurrido desde que se colocó la moldura, esto se debe al proceso gradual de deterioro del molde por efecto de los agentes corrosivos del vidrio.

Es evaluar la posibilidad de patentar esta fórmula y seguir optimizando los procesos con las adaptaciones que sean necesarias al reconocer que es un vidrio diferente que requerirá seguramente de ciertas prácticas sencillas hasta hoy no exigidas en los procesos convencionales de fabricación de vidrio.

Finalmente, es importante señalar que para un método de formado determinado, en conjunto con la velocidad de producción existe un tiempo límite en el que la opacidad se debe presentar. La transformación del vidrio se debe ajustar a dicho tiempo o en su defecto se deben buscar los cambios en la línea de producción o maquinaria que permitan lograr los valores de opacidad deseados.

6 CONCLUSIONES

Respecto al vidrio Termocrisa:

1. Este vidrio tiene baja opacidad (0.55-0.58) en comparación con los vidrios opacificados por F, lo cual lo hace menos competitivo. La baja opacidad se debe a que la separación de fases ocurre a 1320°C, durante el acondicionamiento térmico. La fase opacificante precipita en forma de partículas esféricas de un diámetro de 1.7 a 3 μm , es amorfa y contiene P, Ca, Si, O y en algunos casos Na.
2. La rapidez de enfriamiento a través de la temperatura de separación de fases afecta la cinética de nucleación y crecimiento de las partículas opacificantes. A 1°C/min la rapidez de crecimiento permite alcanzar un diámetro de alrededor de 3 μm , mientras que a 60°C/min la nucleación hace posible una mayor dispersión, generando partículas de hasta 300 nm de diámetro.
3. La dispersión de la fase opacificante mediante la historia térmica es una forma en la que se puede incrementar la opacidad, sin embargo, la aplicación industrial de este resultado implica cambios importantes en el procesamiento tradicional, ya que con la tecnología actual no es factible el enfriamiento rápido antes de la etapa de acondicionamiento térmico.

4. El incremento a 3.55% de P_2O_5 y 3.51% de CaO mejora la opacidad hasta valores de 0.8, sin embargo, esto también aumenta la temperatura de separación de fases hasta $1400^\circ C$. Bajo estas condiciones la cinética de crecimiento y el tiempo de residencia de las partículas en el horno aumentan significativamente provocando el desarrollo desmedido y la cristalización (CaP_2O_9 , $NaCaPO_4$) de la fase opacificante. Esto provoca un incremento considerable de natas, afectando las propiedades mecánicas, estéticas y de formado del vidrio además del costo de la fórmula. Lo anterior impide la producción industrial por esta vía.

Respecto a los vidrios opacificados por flúor:

5. La opacidad, temperatura de ablandamiento y coeficiente de expansión térmica disminuyen al aumentar el tiempo de fusión debido a la volatilización de flúor, por lo que las propiedades físicas de los artículos dependerán de las condiciones de fusión y estiraje.

6. Se logró la fabricación industrial de artículos de vidrio con la fórmula **72%SiO₂, 3.5%Al₂O₃, 7.3%B₂O₃, 9%Na₂O, 1.75%CaO, 0.9%ZnO, 4.9%F, 0.25%K₂O**.

Los artículos opacifican hasta 0.8 por la precipitación de partículas de NaF de hasta 300 nm al someterlos a una temperatura de $620^\circ C$ por 10min. A temperaturas superiores a los $665^\circ C$ las partículas opacificantes se disuelven en la matriz vítrea provocando la pérdida completa de la opacidad, lo cual es relevante en la optimización de los procesos de quemado, recocido y decorado.

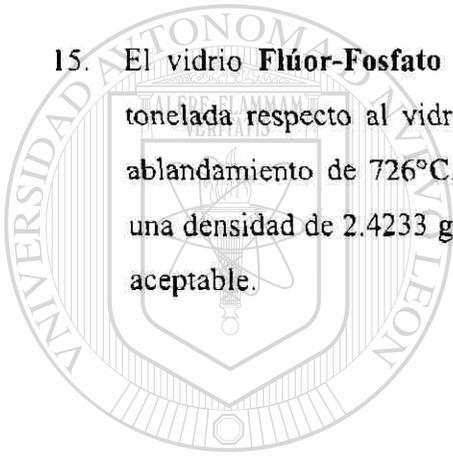
7. Artículos obtenidos industrialmente con a la fórmula **69.55%SiO₂, 6.99%Al₂O₃, 2.24%B₂O₃, 10.7%Na₂O, 0.04%CaO, 1.96%BaO y 8.11%F** opacifican espontáneamente hasta un valor de 0.93. Sin embargo, tienen baja resistencia a la humedad del medio ambiente. Con el tiempo, la superficie se desalcaliniza formando compuestos que contienen Na los cuales reaccionan con la piel produciendo olor a ácido acético o polvo de color blanco.

8. Con base en la fórmula anterior, la disminución de la concentración de F de 7 a 5 % junto con el incremento en la concentración de Na_2O de 10.7 a 12.6 % produce un cambio significativo en la cinética de opacificación, transformándolo de un vidrio de opacidad espontánea a uno que requiere de tratamiento térmico para opacificar.
9. El vidrio obtenido a partir de la fórmula que contiene **69%SiO₂, 7%Al₂O₃, 2.29%B₂O₃, 10.4%Na₂O, 0.89%CaO, 1.62%BaO, 6%F, 2.72%K₂O** obtenido en crisol y enfriado lentamente (en el interior del horno) opacifica por la precipitación de NaF, BaF₂, CaF₂

Respecto a la fórmula Flúor-Fosfato:

10. La disminución de la opacidad provocada al reducir la concentración de F hasta 4% se puede compensar con la incorporación de P₂O₅ y BaO en la fórmula. El P₂O₅ tiene un efecto favorable en la formación y dispersión de la fase opacificante lo cual permite obtener vidrios que tienen una opacidad de 0.9 hasta 0.98 dependiendo de la concentración, de la velocidad de enfriamiento o tratamiento térmico.
11. El vidrio obtenido a partir de la fórmula **67.9%SiO₂, 7%Al₂O₃, 2.3%B₂O₃, 10%Na₂O, 0.9%CaO, 3%BaO, 4%F, 2.7%K₂O y 1.5%P₂O₅** obtenido en crisol y enfriado lentamente tiene una opacidad de 0.98 por la formación de NaF, Ca₃(PO₄)₂ y una posible fase amorfa adicional que incluye BaO y probablemente SiO₂.
12. La mezcla vitrificable **Flúor-Fosfato** que contiene **68.4%SiO₂, 7%Al₂O₃, 2.3%B₂O₃, 10%Na₂O, 1%CaO, 2.6%BaO, 5%F, 2.7%K₂O y 1%P₂O₅** es la adecuada para la producción a industrial con la tecnología de fundición disponible.

13. El vidrio **Flúor-Fosfato** desarrollado demostró excelente estabilidad durante la fusión y el procesamiento, aun con altos porcentajes de vidrio de reciclado al obtener velas homogéneas y libres de defectos, lo cual permitió la fabricación continua de productos. Durante el escalamiento industrial se fabricaron cerca de un millón de artículos.
14. Para este vidrio el tratamiento térmico se ajusta en los hornos de recocido de acuerdo a las condiciones de producción de cada línea, lográndose controlar la opacidad en los artículos hasta alcanzar valores máximos de 0.92.
15. El vidrio **Flúor-Fosfato** mejora hasta en un 20% el consumo de energía por tonelada respecto al vidrio Termocrisa y se caracteriza por una temperatura de ablandamiento de 726°C, un coeficiente de expansión térmica de $76.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, una densidad de 2.4233 gr/cm³ y una resistencia a la humedad del medio ambiente aceptable.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

7 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Respecto al vidrio Termocrisa es importante determinar el efecto de los metales alcalinotérreos aunado al incremento de F para incrementar la opacidad, con las ventajas de la resistencia al choque térmico y el incremento en su resistencia mecánica.

Otro campo de investigación es determinar el mecanismo de formación de la nata que se forma en la interfase vidrio/aire durante la refinación y acondicionamiento térmico, buscando su posible eliminación por cambios en la formulación.

Se debe desarrollar la tecnología de procesamiento adecuada para aprovechar el efecto de la dispersión de la fase opacificante por la velocidad de enfriamiento y así obtener un vidrio Termocrisa de mayor opacidad sin cambiar la composición química.

Para los vidrios con F es necesario determinar el mecanismo de degradación de los artículos por el medio ambiente y plantear una solución factible al mismo. Es necesario establecer el mecanismo de degradación de moldes y refractarios para seleccionar materiales capaces de resistir los procesos de corrosión que ocurren durante el procesamiento. Es importante concretar el uso de bandas metálicas planas en el templador, mejorar la combustión de los quemadores y dominar el moldeo centrífugo.

8 LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1	Clasificación de los vidrios ópalos según la etapa del proceso donde ocurre la separación de fases.	4
Figura 1-2	Diagrama que muestra la metodología general de esta investigación.	6
Figura 2-1	Dominio de composición de vidrios patentados por Stookey [3].	9
Figura 2-2	Dominio de composición de vidrios patentados por Keul et al. [20].	10
Figura 2-3	Dominio de composición de vidrios patentados por Fosse et al. [6].	14
Figura 2-4	Comparación entre vidrios de H.Blau [26] y Duncan et al. [27].	17
Figura 2-5	Comparación entre vidrios de H.Blau [26] y S.D. Stookey [28].	18
Figura 2-6	Temperaturas de inicio y fin de opacificación para dos fórmulas, en función de la rapidez de enfriamiento [30].	19
Figura 2-7	Composición de vidrios patentados por Boyd et al. [23].	21
Figura 2-8	Comparación entre vidrios de Boyd et al. [23] y Dumbaugh Jr. [4].	24
Figura 2-9	Comparación entre vidrios de Boyd et al.[23] y Barlier et al. [11].	25
Figura 2-10	Comparación entre vidrios de Barlier et al. [10], [11].	26
Figura 3-1	Incremento progresivo de la opacidad en fibras tratadas térmicamente.	32
Figura 3-2	Esquema del horno para el estudio del efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante en el vidrio Termocrisa.	35
Figura 3-3	Montaje experimental para el estudio del efecto de la historia térmica en la dispersión de la fase opacificante del vidrio Termocrisa.	36
Figura 3-4	Historia térmica utilizada para el estudio del efecto de la rapidez de enfriamiento en la transformación α del vidrio Termocrisa.	37

Figura 4-1	Superficie de fractura de un vidrio opacificado por CaF_2 antes y después 4, 11 y 20 segundos de inmersión en una solución acuosa al 5% en volumen de HF, en baño de ultrasonido, MEB-IES a la misma amplificación.	49
Figura 4-2	Ataque acelerado de un vidrio opacificado por CaF_2 al aumentar la concentración de HF, MEB-IES.	50
Figura 4-3	Análisis general y características microestructurales por MEB-EDS, IES del vidrio ópalo "Armonía". Las partículas tienen un diámetro menor a 200 nm. Sin ataque químico.	50
Figura 4-4	Análisis general del vidrio opacificado por fosfatos, normal (izquierda) y ampliado (derecha).	51
Figura 4-5	Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa, MEB-IES. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.	52
Figura 4-6	Espectro de composición de la fase opacificante, MEB-EDS. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.	52
Figura 4-7	Elementos de composición del cristal que se encuentra en el punto B que se indica en la Figura 4-6.	53
Figura 4-8	Fase secundaria de alrededor de 100 nm de diámetro, dispersada en la matriz vítrea del vidrio Termocrisa. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.	54
Figura 4-9	Distribución del diámetro de las partículas determinada mediante el análisis de las imágenes obtenidas por MEB-IER.	54
Figura 4-10	Partículas opacificantes de mayor diámetro encontradas en las muestras analizadas. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.	55
Figura 4-11	Historia térmica y línea DTA del vidrio Termocrisa.	56
Figura 4-12	ATD del vidrio Termocrisa, calentamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1417°C	57
Figura 4-13	ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 1417°C hasta 1200°C	58
Figura 4-14	ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 1417°C	

	hasta 750°C.....	59
Figura 4-15	ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a 50°C/min desde 750°C.....	59
Figura 4-16	Patrón de Difracción de Rayos-X del vidrio Termocrisa que indica las reflexiones correspondientes a los compuestos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y NaPO_3 ,	60
Figura 4-17	Microestructura del vidrio Termocrisa bajo diferente enfriamiento, MEB-IES, 1°C/min (ataque al 1%, aire y agua desde 1350°C (sin ataque).	61
Figura 4-18	Gráficas que muestran la historia térmica que siguió el vidrio Termocrisa para el estudio de la dispersión de la fase opacificante por la rapidez de enfriamiento.....	62
Figura 4-19	Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a 110°C/min a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.....	63
Figura 4-20	Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a 110°C/min a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.....	63
Figura 4-21	Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a 85°C/min a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.....	64
Figura 4-22	Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a 85°C/min a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.....	64
Figura 4-23	Efecto de la rapidez de enfriamiento en el número de partículas de la fase opacificante por mm^2 de sección transversal del vidrio.....	65
Figura 4-24	Dispersión de las partículas de la fase opacificante en función de la rapidez de enfriamiento a través del rango de transformación.....	66
Figura 4-25	Fase opacificante en vidrio con 3.5%CaO y 3.55%P ₂ O ₅ producido a escala industrial. Defecto observable a simple vista y que aparece en todos los artículos. Microscopio estereográfico.	68
Figura 4-26	Patrón de difracción de rayos-X de muestras de vidrio con	

	3.55%P ₂ O ₅ y 3.5%CaO, obtenidos a nivel piloto (1, 2, 5) e industrial (3, 4). Se detectan los compuestos Ca ₄ P ₂ O ₉ y NaCaPO ₄	68
Figura 4-27	Patrón de difracción de rayos-X de la nata que se desarrolla en la interfase vidrio/aire durante la fabricación del vidrio Termocrisa.	69
Figura 4-28	Interfase vidrio Termocrisa-refractario, por MO, sin ataque.	70
Figura 4-29	Fase opacificante que ha crecido a un tamaño que provoca defectos visibles en la superficie de los artículos de vidrio Termocrisa, MO, sin ataque.	71
Figura 4-30	Fase cristalina que se desarrolla en la interfase vidrio Termocrisa-refractario, MO, sin ataque.	71
Figura 4-31	Estrategia y beneficios que se obtienen al reducir la temperatura de separación de fases en el vidrio Termocrisa.	72
Figura 4-32	Comportamiento cualitativo TTO para vidrio de la fórmula W.	76
Figura 4-33	Imagen MEB-IES de la superficie de fractura de vidrios de la fórmula W1 que fueron tratados a 650°C por 20 minutos. Sin ataque.	76
Figura 4-34	Desvitrificación de las fórmulas con 1.6% y 3% de alúmina a 1125 y 1150°C. MO, ataque en solución al 5%HF por 2 minutos en ultrasonido.	79
Figura 4-35	Cristales de SiO ₂ formados en vidrios de la fórmula W1 después del tratamiento a 1125°C por 24hrs. MEB-IES, ataque en solución al 5%HF por 2 minutos en ultrasonido.	79
Figura 4-36	Efecto de la etapa de quemadoras en la pérdida de opacidad espontánea.	81
Figura 4-37	Aspectos microestructurales y análisis de los compuestos de corrosión del molde después de operación. Sin ataque.	83
Figura 4-38	Vista superior y en sección transversal del defecto que consistía en agrietamiento y desprendimiento de vidrio de la superficie de los artículos de la fórmula Milenia.	85
Figura 4-39	Espectro de composición del vidrio ópalo y del vidrio transparente que origina la fractura espontánea. Se detecta más Al y Zr en el	

	vidrio transparente.....	86
Figura 4-40	Plato que contiene una banda transparente desde el centro del artículo. Este plato salió del horno de recocido con la fractura que se observa en la imagen.	86
Figura 4-41	Fractografía de artículos de baja resistencia mecánica mostrando desvitrificaciones de SiO ₂ en la superficie inferior del artículo como origen de la fractura durante la prueba de impacto. Sin ataque.....	88
Figura 4-42	Medidas de opacidad para tratamientos térmicos isotérmicos en artículos de vidrio obtenidos industrialmente a partir de la fórmula Milenia.....	89
Figura 4-43	Opacidad en función de tratamientos isotérmicos en muestras de vidrio de artículos de la fórmula Milenia.	90
Figura 4-44	Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de siete meses en almacén, observados por MO.....	92
Figura 4-45	Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de 7 meses en almacén, observados por MO.	93
Figura 4-46	Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de 7 meses en almacén, observados por MO.	93
Figura 4-47	Superficie lavada de artículos de opacidad espontánea después de siete meses en almacén, por MO.	94
Figura 4-48	Características morfológicas por MEB-IES y espectros de composición por EDS de los compuestos formados en la superficie del vidrio después de siete meses de interacción con el ambiente.	95
Figura 4-49	Características morfológicas por MEB-IES y espectros de composición por EDS de los compuestos formados en la superficie del vidrio después de siete meses de interacción con el ambiente.	96
Figura 4-50	Variación de las propiedades de los vidrios de las fórmulas F3, F4 respecto a las propiedades de la fórmula F2.....	97
Figura 4-51	Cambio en la opacidad en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.	98

Figura 4-52	Cambio en el coeficiente de expansión térmica en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.....	99
Figura 4-53	Cambio en la temperatura de ablandamiento en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.	99
Figura 4-54	Imágenes por MO de la superficie interior de esferas de vidrio de las fórmulas F5(izquierda) y F4(derecha) obtenidas por el proceso de soplado.....	100
Figura 4-55	Comportamiento cualitativo TTO de fibras de vidrio de la fórmula F4.....	102
Figura 4-56	Pérdida de la opacidad en fibras de vidrio de la fórmula F4 en función de la temperatura a tiempo constante de 5 minutos.....	102
Figura 4-57	ATD de vidrio transparente (templado) de la fórmula F4 bajo calentamiento a 10°C/min.	103
Figura 4-58	ATD de vidrio transparente (templado) de la fórmula F4 bajo enfriamiento a 10°C/min desde una temperatura de 1200°C.....	103
Figura 4-59	ATD de vidrio opaco de la fórmula F4 bajo calentamiento a 10°C/min.	105
Figura 4-60	ATD de vidrio opaco de la fórmula F5 bajo calentamiento a 10°C/min.	105
Figura 4-61	Fibras de vidrio de la fórmula F5 en función de la temperatura de tratamiento a tiempo constante de 5 minutos.....	106
Figura 4-62	ATD de vidrio opaco de la fórmula F5 bajo enfriamiento a 10°C/min desde una temperatura de 1200°C.....	106
Figura 4-63	ATD de muestras de vidrio de las fórmulas F2, F3 y F4 desde su condición opaca, calentadas a 10°C/min.....	107
Figura 4-64	ATD de muestras de vidrio de las fórmulas F2, F3 y F4 desde su condición opaca, enfriadas a 10°C/min.....	108
Figura 4-65	Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.....	108

- Figura 4-66 Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque. 109
- Figura 4-67 Partículas de la fase opacificante desarrollada por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 60 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque. 109
- Figura 4-68 Imágenes por MO del efecto del incremento en F, BaO y P₂O₅ en el tamaño y dispersión de la fase opacificante bajo enfriamiento lento en horno. 111
- Figura 4-69 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque. 112
- Figura 4-70 Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la Fórmula M3 obtenida bajo enfriamiento lento en horno. No se detectan F, Ca y Ba. 112
- Figura 4-71 Las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M3 enfriado lentamente en horno alcanzan un diámetro de hasta 5 µm. MEB-IES superficie de fractura, sin ataque. 113
-
- Figura 4-72 Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. Las partículas contienen principalmente F, Na, Ca y Ba. 113
- Figura 4-73 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en el horno. En la figura se indica una segunda fase de mayor tamaño. 114
- Figura 4-74 Espectro de composición por EDS de las fases indicadas en la figura anterior, encontradas en el vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. El espectro de composición es similar al de la matriz. 114
- Figura 4-75 Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de vidrio de la fórmula M3 enfriada lentamente en el horno. Se detectan cristales de NaF,

	BaF₂ y CaF₂	115
Figura 4-76	Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M6, bajo enfriamiento lento en el horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.....	116
Figura 4-77	Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la fórmula M6 obtenida bajo enfriamiento lento en el horno. No se detectan F, Ca y Ba.....	116
Figura 4-78	Partículas opacificantes de hasta 2 µm de diámetro en el vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.....	117
Figura 4-79	Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. En ellas se concentran los agentes opacificantes F, Na, Ca, Ba, P; además de detectarse Si, O, K y Al.....	117
Figura 4-80	Partículas opacificantes de hasta 2 µm de diámetro en el vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.....	118
Figura 4-81	Espectro de composición EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. En ellas se concentran los agentes opacificantes F, Na, Ca, Ba, P; además de detectarse Si, O y Al.....	118
Figura 4-82	Patrón de difracción de Rayos-X de la muestra M6 enfriada lentamente en horno. Los picos espectrales corresponden a la detección de cristales de NaF y Ca ₃ (PO ₄) ₂	119
Figura 4-83	Efecto del incremento en P ₂ O ₅ , F y BaO en la opacidad de los vidrios de las fórmulas M respecto a la fórmula M1 que contiene 0%P ₂ O ₅ , 4%F y 1.5%BaO.....	119
Figura 4-84	Efecto del incremento en P ₂ O ₅ , F y BaO en las propiedades de los vidrios de las fórmulas M respecto a las propiedades de la fórmula M1 que contiene 0%P ₂ O ₅ , 4%F y 1.5%BaO.....	120

Figura 4-85	ATD del vidrio de la fórmula M3 mostrando que la opacidad se pierde alrededor de los 780°C, en el mínimo de la zona II.	122
Figura 4-86	ATD del vidrio de la fórmula M6 mostrando que la opacidad se pierde alrededor de los 710°C.	122
Figura 4-87	ATD de vidrios de las fórmulas M7 y M8 durante el calentamiento a 10°C/min.	123
Figura 4-88	ATD de vidrios de las fórmulas M7 y M8 durante el enfriamiento a 10°C/min.	123
Figura 4-89	Comportamiento TTO de vidrios de las fórmulas M3 y M3X.	125
Figura 4-90	Comportamiento cualitativo TTO del vidrio de la Fórmula M6.	126
Figura 4-91	Comportamiento cualitativo TTO del vidrio de la Fórmula M6X.	126
Figura 4-92	Representación gráfica de las medidas de opacidad de.....	131
Figura 4-93	Efecto principal de los elementos Na ₂ O, BaO, P ₂ O ₅ y F en la opacidad de vidrios de la fórmula M3X.	132
Figura 4-94	Representación gráfica de las interacciones del Na ₂ O, BaO, P ₂ O ₅ y F respecto a la opacidad.	132
Figura 4-95	Superficies de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de BaO y P ₂ O ₅ , para 9 y 10% de Na ₂ O y 4%F.	133
Figura 4-96	Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de Na ₂ O y BaO. Para 0.5 y 1% de P ₂ O ₅ y 4% de F.	133
Figura 4-97	Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de Na ₂ O y P ₂ O ₅ . Para 1.6%, 2.6% de BaO y 4% de F.	134
Figura 4-98	Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de F y BaO. A concentración constante de 9%Na ₂ O-0.5%P ₂ O ₅ y 10%Na ₂ O-1%P ₂ O ₅	134
Figura 4-99	Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de F y BaO. Para 9.5% de Na ₂ O y 2.1% de BaO.	135
Figura 4-100	ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, calentamiento a 10°C/min.	136
Figura 4-101	ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8,	

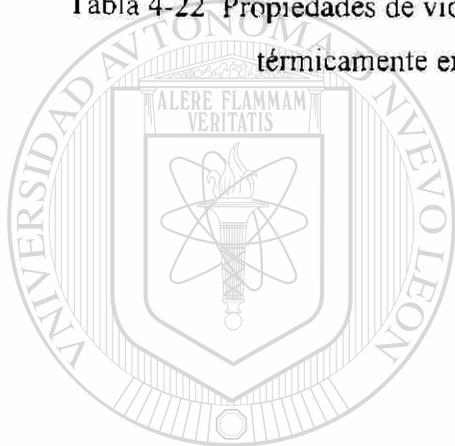
	calentamiento a 10°C/min.	136
Figura 4-102	ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, bajo enfriamiento a 10°C/min.	137
Figura 4-103	ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-8 hasta M3X-16, bajo enfriamiento a 10°C/min.	137
Figura 4-104	Curva de decorado estándar, horno de recocido para vidrio Termocrisa.	139
Figura 4-105	Comparación entre platos producidos con vidrio Termocrisa y fórmulas M3X después del tratamiento térmico en horno de decorado a 665°C por 12 minutos.	140
Figura 4-106	Comparación entre platos producidos con la fórmula M3X-8 antes y después del tratamiento térmico en horno de decorado a 665°C por 12 minutos.	140
Figura 4-107	Opacidad obtenida en vidrios de las fórmulas M3X, M3X-8 y M3X-16 bajo tratamientos térmicos isotérmicos por 10 minutos.	141
Figura 4-108	Comportamiento Tiempo-Temperatura-Opacificación del vidrio de la fórmula M3X-16.	142

9 LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1	Composición química de vidrios opacificados por fosfatos	14
Tabla 2-2	Efecto de elementos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O)-(P}_2\text{O}_5\text{-RO)}$	15
Tabla 2-3	Pruebas para medir la resistencia química [23]	21
Tabla 2-4	Composición química de vidrios opacificados por fluoruros	27
Tabla 2-5	Efecto de los elementos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(Na}_2\text{O-F-RO)}$	28
Tabla 3-1	Composición calculada de vidrios opacificados por fosfatos para determinar el efecto de los elementos de composición en la temperatura de separación de fases.	39
Tabla 3-2	Cambios propuestos en la composición del vidrio Termocrisa para explorar la reducción de natas que se generan en la interfase vidrio-refractario	39
Tabla 3-3	Composición calculada de vidrios con F para evaluar y comparar su comportamiento TTO	40
Tabla 3-4	Composición calculada de los vidrios derivados de las modificaciones a la fórmula W para reducir la expansión térmica	41
Tabla 3-5	Composición calculada de la fórmula Milenia	41
Tabla 3-6	Comparación entre la fórmula Milenia y la fórmula de Opacidad Espontánea.....	43
Tabla 3-7	Fórmulas propuestas al cambiar el contenido de F, Na_2O , CaO y K_2O respecto a la fórmula de opacidad espontánea	43
Tabla 3-8	Variables y niveles de concentración para el análisis del efecto de F, P_2O_5 y BaO en las propiedades del vidrio ópalo flúor	44

Tabla 3-9 Composición química de los vidrios para analizar el efecto del F, P ₂ O ₅ y BaO en las propiedades del vidrio ópalo flúor	45
Tabla 3-10 Composición calculada de vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X.....	45
Tabla 3-11 Variables y niveles de concentración alrededor de la fórmula M3X.....	46
Tabla 3-12 Composición propuesta de fórmulas M3X de 4% de F.....	47
Tabla 3-13 Composición propuesta de fórmulas M3X de 5% de F.....	47
Tabla 4-1 Temperaturas de las transformaciones α y β del vidrio Termocrisa	60
Tabla 4-2 Opacidad y temperatura de separación de fases de vidrios opacificados por fosfatos de calcio.....	67
Tabla 4-3 Efecto de CaO/BaO/ZnO en las propiedades del vidrio Termocrisa.....	73
Tabla 4-4 Propiedades físicas de vidrios de las fórmulas W, V y C.....	75
Tabla 4-5 Opacidad en función del tratamiento térmico de muestras de vidrio de la fórmula W1.....	77
Tabla 4-6 Propiedades físicas de la fórmula Milenia.....	89
Tabla 4-7 Propiedades físicas de artículos fabricados con la fórmula Milenia y la fórmula de Opacidad Espontánea.....	91
Tabla 4-8 Propiedades de vidrios obtenidos a partir de las fórmulas F	98
Tabla 4-9 Tratamientos para obtener buena opacidad en vidrios de la fórmula F4.....	101
Tabla 4-10 Propiedades de los vidrios obtenidos de las fórmulas M.....	110
Tabla 4-11 Características de las fases opacificantes encontradas en los vidrios obtenidos a partir de las fórmulas M3 y M6.....	110
Tabla 4-12 Propiedades de los vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X.....	124
Tabla 4-13 Datos característicos del comportamiento TTO de vidrios de las fórmulas M3, M3X, M6 y M6X.....	127
Tabla 4-14 Propiedades de vidrios de las fórmulas M3X de 4% de F.....	128
Tabla 4-15 Propiedades de vidrios de las fórmulas M3X de 5% de F.....	128
Tabla 4-16 Medidas de opacidad en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico.....	129
Tabla 4-17 Medidas del coeficiente de expansión térmica en función de los	

elementos de composición y del tratamiento térmico	129
Tabla 4-18 Temperatura de ablandamiento en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico	130
Tabla 4-19 Medidas de la densidad en función de los elementos de composición y del tratamiento térmico.....	130
Tabla 4-20 Temperaturas características de las transformaciones encontradas en las fórmulas de la M3X-1 a la M3X-16	135
Tabla 4-21 Composición química y propiedades de las fórmulas en competencia para la producción industrial de vidrio ópalo flúor	138
Tabla 4-22 Propiedades de vidrio de platos producidos en horno piloto y tratados térmicamente en horno de decorado de vidrio Termocrisa	139



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

10 REFERENCIAS

-
- [1] American Glass Industry“ Glass: A Clear Vision for Bright future”, January 1996.
- [2] J.E. Flannery. US3667973 Spontaneous Fluoride Opal Glasses with Thermally Reversible Opacity, Corning Glass Works, June 6, 1972.
- [3] S.D. Stookey, US2921860 Opal glass, Corning Glass Works, Jan. 19,1960.
- [4] Dumbaugh Jr. US4469799 Easily Meltable Dense Opal Glasses, Corning Glass Works, Sep. 4, 1984.
-
- [5] Flores A., Cárdenas E., “ Condiciones de Manufactura de Vidrio Ópalo Flúor”; ITESM Campus Monterrey, México; Enero del 2001.
- [6] Fosse et al., US6001754 Opal Glass Compositions , Saint-Gobain Emballage, France, Dec.14, 1999.
- [7] Johansson et al., PCT/SE95/00948 Opal Glass. GLASS FOR SKNINGS INSTITUTET, Sweden, February 1996.
- [8] Rheinberger et al., US5432130 Opalescent Glass, Ivoclar AG, Liechtenstein. Jul. 11,1995.

-
- [9] Hideo Yanagisawa, "Studies on Calcium Phosphate Opal Glass", 1988.
- [10] Barlier et al., US4687751 Opal Glass Exhibiting a Creamy-White Tint, Corning Glass Works, Aug. 18, 1987.
- [11] Barlier et al, US4532223 Tinted Opal Glasses, Corning Glass Works, Jul. 30, 1985.
- [12] W. Vogel, "Chemistry of Glass", The American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio, 1985.
- [13] C.R. Das, "The effect of different constituents on the opacity of phosphate opal glasses", Glass and Ceramic Bulletin, Vol 12, No 2, 1965.
- [14] H.P. Rooksby, "Opacifiers in Opal Glasses", G.E.C. Journal, Vol.29, No. 1, 1962.
- [15] Woldemar A. Weyl, "Phosphates in Ceramic Ware : Opal Glasses", Journal of the American Ceramic Society, Vol.24, No7, 1941,
- [16] J.M. Parker. Volatilization from fluoride opal melts. Glass technology, Vol.25, No 4, August 1984.
- [17] J.M. Fernández Navarro, " El vidrio: Constitución, Fabricación y Propiedades", Madrid 1985.
- [18] P.Alizadeh, V.K. Marghussian, "Mechanical Properties and Bioactive Characteristics of Glass Ceramic", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 81, No 3, 2002.

-
- [19] Lehman et al., US4526603 Method for manufacturing an opal borosilicate glass. FMC Corporation Philadelphia, Pa. July 2, 1985.
- [20] Keul et al., US3498801 Phosphate Opal Glass Saint-Gobain Emballage, France, Mar.03, 1970.
- [21] Tryggve et al., US3506464 Opal Glass Compositions Owens-Illinois, Inc., Ohio, Apr. 14, 1970.
- [22] Rinehart, US4053679 Chemically Strengthened opal Glass, PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. Oct. 11, 1977.
- [23] Boyd et al., US4080215 Spontaneous Opal Glasses, Corning Glass Works, Mar.21, 1978.
- [24] H. Blau, US1778305 Inclosing Globe, Macbeth-Evans Glass Company, Pennsylvania, Oct.14, 1930.
-
- [25] H. Blau, US2132390 Diffusing Glasses, Corning Glass Works, Oct. 11, 1938.
- [26] H. Blau, US2224469 Glass Compositions, Corning Glass Works, Dec. 10, 1940.
- [27] Duncan et al., US2683666 Opalescent Ivory-Colored Glass, Pittsburgh Plate Glass Company, July 13, 1954.
- [28] S.D. Stookey, US2921860 Opal glass, Corning Glass Works, Jan. 19,1960.
- [29] Maumee et al. US3622359 Fluorine Opal Glasses, Owens-Illinois, Inc., USA, Nov.23, 1971.

-
- [30] Boyd et al. US4038448 Composite Glass Articles Spontaneous Opal Glass and Enamel $\text{Li}_2\text{-O-B}_2\text{-O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-PbO-SiO}_2$, Corning Glass Works, July 26, 1977.
- [31] Lu et al. US4187094 Method For Improving The Durability of Spontaneous NaF Opal Glassware, Corning Glass Works, Feb. 5, 1980.
- [32] ASTM E 308 - 01 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System.
- [33] ASTM E 228 - 95 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials With a Vitreous Silica Dilatometer.
- [34] ASTM C 338-93 - (2003) Standard Test Method for Softening Point of Glass.
- [35] ASTM C 693 - 93 (2003) Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy.
- [36] ASTM C 225 - 85 (1999) Standard Test Methods for Resistance of Glass Containers to Chemical Attack.

Resumen autobiográfico

Grado a obtener: Doctor en Ingeniería de Materiales

Tesis: Transformaciones de fases en vidrios opacificados con fosfatos y fluoruros, control y efecto en las propiedades del producto.

Campo Profesional: Ingeniería de Materiales y Tecnología del Vidrio

Eduardo Cárdenas Alemán nació el 25 de Febrero de 1967 en la ciudad de Monterrey, Nuevo León, México. Hijo del Sr. Rafael Cárdenas Marroquín y la Sra. María del Refugio Alemán Betancourt.

En 1991 obtuvo la Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales por la U.A.N.L. y en 1987 la Licenciatura en Física por la U.A.N.L.

De enero de 1992 a la fecha es Profesor de planta del Departamento de Ingeniería Mecánica del ITESM Campus Monterrey. Fue Director del Departamento de Ingeniería Mecánica del ITESM Campus Monterrey de enero de 1997 a diciembre del 2000. Ingresó al Centro de Sistemas Integrados de Manufactura del ITESM Campus Monterrey en diciembre de 1990 colaborando en diversos proyectos de investigación y desarrollo tecnológico e impartiendo cátedra en las áreas de Materiales y Procesos de Manufactura para las carreras de Ingeniería Mecánica, Industrial, de sistemas y Diseño Industrial.

Es coautor de más de 100 informes que incluyen análisis de falla para diversas empresas. Autor y expositor en varios Intercambios de Experiencias en Investigación y Desarrollo Tecnológico y en Estudios sobre Educación del Sistema ITESM. Coautor de una patente en trámite en Canadá, Estados Unidos y México con múltiples posibilidades de desarrollos tecnológicos en la manufactura del vidrio. Imparte la cátedra de tecnología del vidrio como tópico para alumnos de diversas carreras.

Ha recibido varios reconocimientos tales como:

Reconocimiento al desarrollo tecnológico 1996 del Grupo Vitro en la categoría ganador de planta por su participación en el trabajo Desarrollo de vidrio boro opalino base fosfato de alta opacidad.

2do. Lugar en el 1er. Congreso de Innovación en Educación del Sistema ITESM con el trabajo Aprendizaje de la Ingeniería de Materiales y Manufactura basado en la solución de problemas reales en cumplimiento de la Misión ITESM 2005, otorgado en diciembre de 1997.

Premio a la Innovación Educativa por el mejor rediseño del Campus Monterrey otorgado el 14 de Mayo de 1998.

Premio a la Labor Docente y de Investigación 1998 otorgado por el ITESM Campus Monterrey el 14 de Mayo de 1998.

Mención honorífica del Premio Campus Monterrey-Asociación Ex-A-Tec al desarrollo de Proyectos de Rediseño de Cursos, año 2000 por el mejor proyecto de rediseño didáctico de la División de Ingeniería Y Arquitectura.

Certificación en el Rediseño de la Práctica Docente en el Nivel A otorgada en Mayo 2000.

2do Lugar del Premio Rómulo Garza 2000 por Investigación y Desarrollo Tecnológico en el Sistema ITESM, otorgado el 19 de enero del año 2001.

Reconocimiento como Profesor Asociado otorgado el 15 de Mayo del año 2001.

Premio a la Labor Docente y de Investigación 2001 por el ITESM Campus Monterrey otorgado el 15 de Mayo del año 2001.

Premio Tecnos 2002 en la categoría de Proyecto Tecnológico otorgado por el Gobierno del Estado de Nuevo León el 8 de Noviembre del año 2002.

Premio Campus Monterrey al Desarrollo de Proyectos de Rediseño de Cursos 2005 por el desarrollo del curso rediseñado que ha sido elegido como el Proyecto del Mejor Rediseño Didáctico y Tecnológico de la DIA.

DIRECCION GENERAL DE BIBLIOTECAS

