

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

2005

FD
Z5853
.M2
FIME
2005
.C3

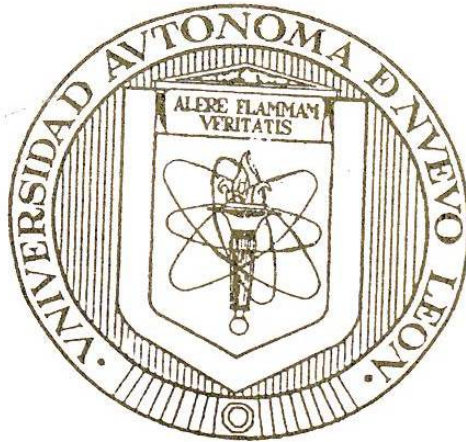
TRANSFORMACIONES DE FASES EN VIDRIOS
OPACIFICADOS CON FOSFATOS Y FLUORUROS,
CONTROL Y EFECTO EN LAS PROPIEDADES
DEL PRODUCTO

E.C.A.



1020150994

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

POR

EDUARDO CÁRDENAS ALEMÁN

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

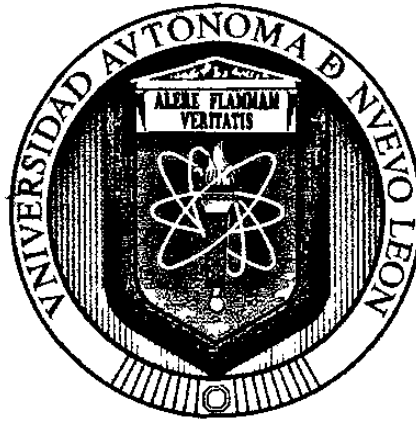
Julio del 2005

TD
2512
• Ma
FIH
2005
• 03



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**

POR

EDUARDO CÁRDENAS ALEMÁN

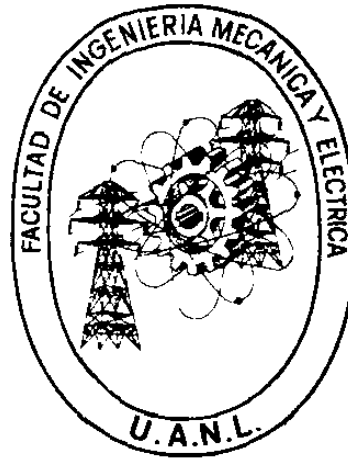
TESIS

**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**

POR

EDUARDO CÁRDENAS ALEMÁN

TESIS

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

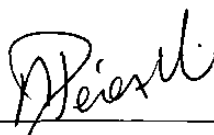
CIUDAD UNIVERSITARIA

Julio del 2005

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

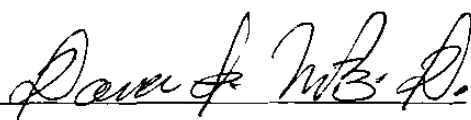
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Transformaciones de fases en vidrios opacificados con fosfatos y fluoruros, control y efecto en las propiedades del producto**”, realizada por el M.C. Eduardo Cárdenas Alemán sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería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

El comité de Tesis



Asesor

Dr. Alberto Pérez Unzueta



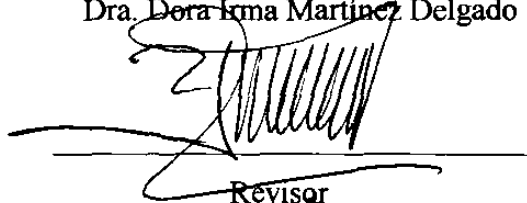
Revisor

Dra. Dora Irma Martínez Delgado



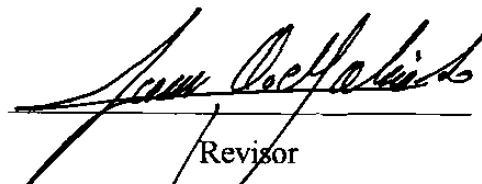
Revisor

Dra. Ana María Guzmán Hernández



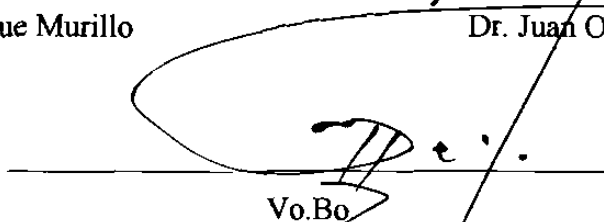
Revisor

Dr. Omar Yague Murillo



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.

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.

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 reciclaje, 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.