

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 templar 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.

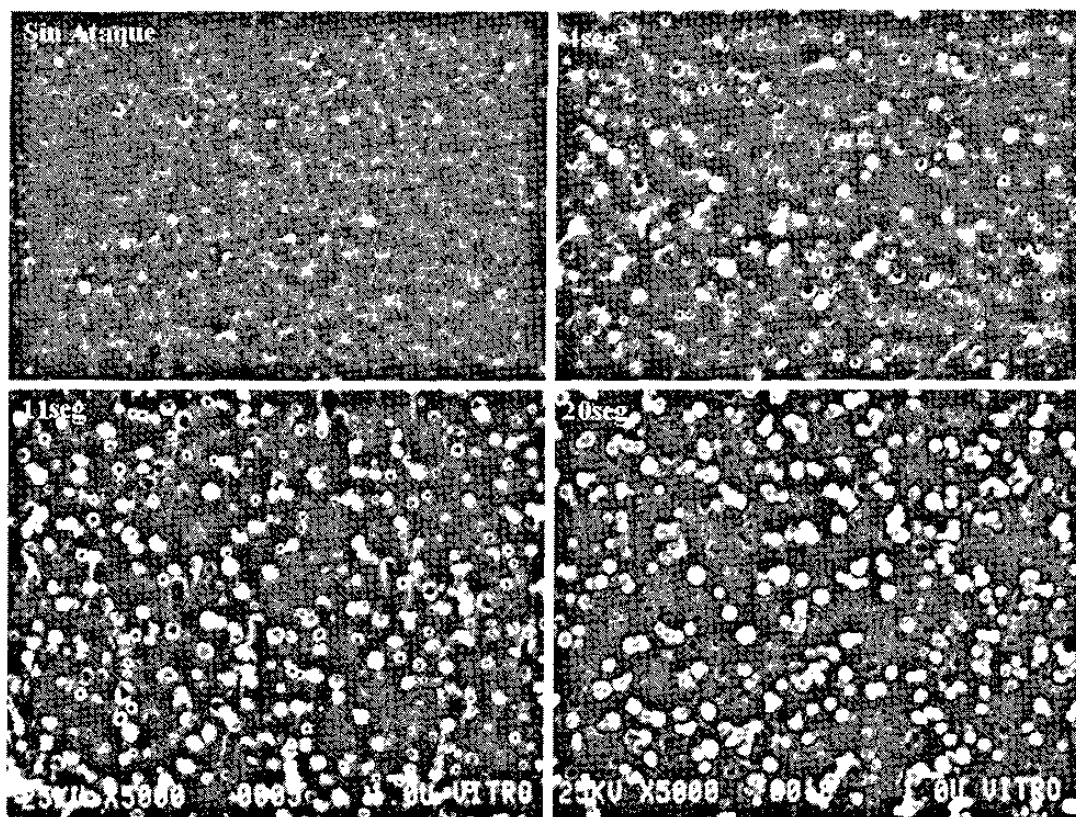


Figura 4-1 Superficie de fractura de un vidrio opacificado por CaF₂ antes y después 4, 11 y 20 segundos de inmersión en una solución acuosa al 5% en volumen de HF, en baño de ultrasonido, MEB-IES a la misma amplificación.

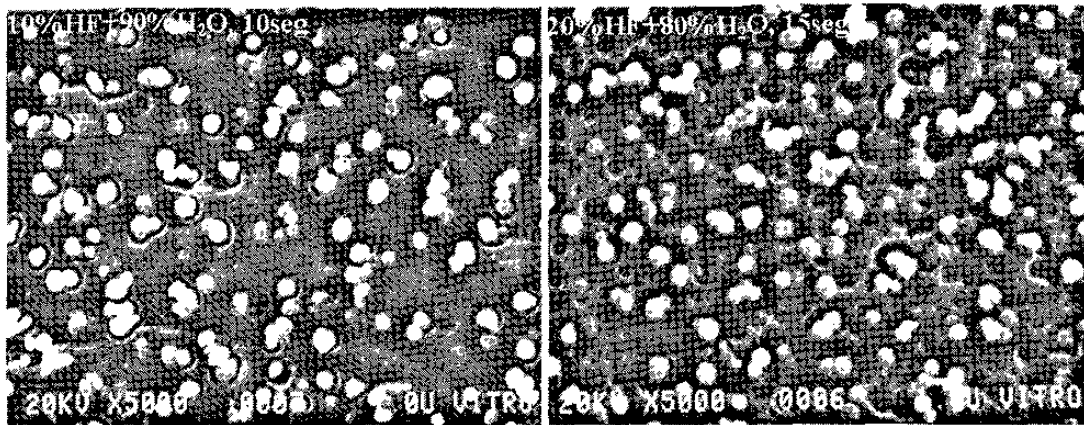


Figura 4-2 Ataque acelerado de un vidrio opacificado por CaF_2 al aumentar la concentración de HF, MEB-IES.

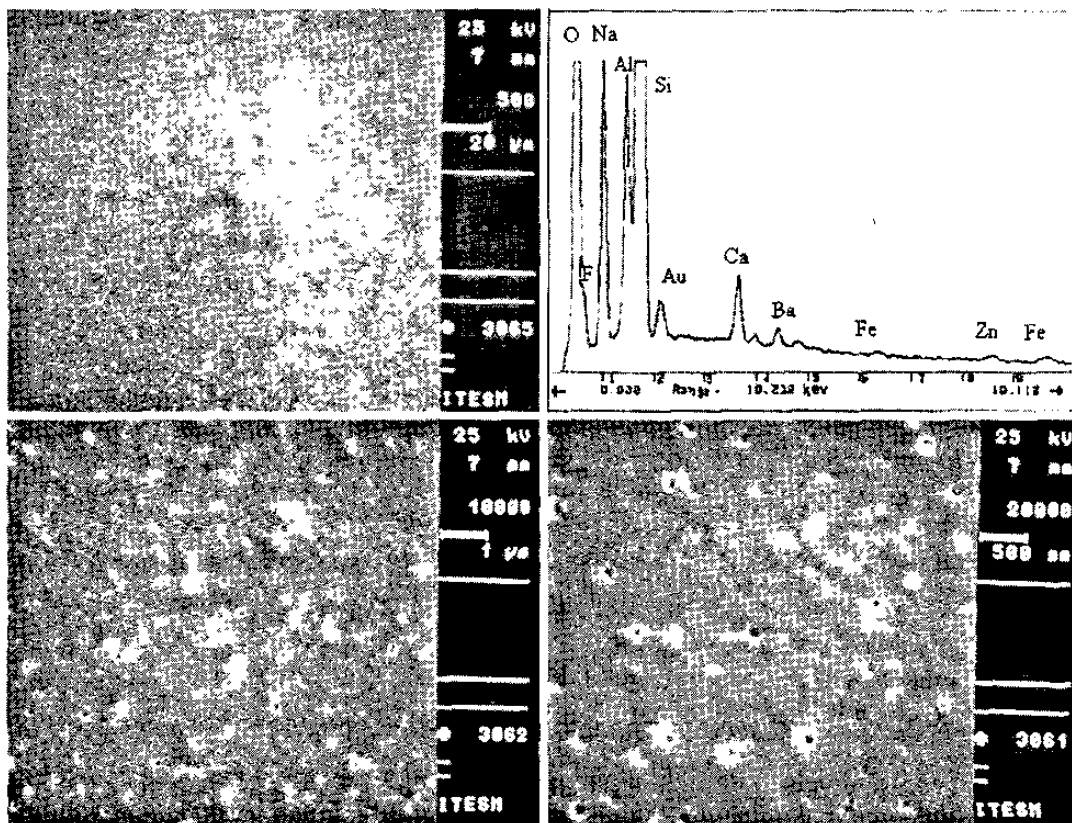


Figura 4-3 Análisis general y características microestructurales por MEB-EDS, IES del vidrio ópalo “Armonía”. Las partículas tienen un diámetro menor a 200 nm. Sin ataque químico.

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.

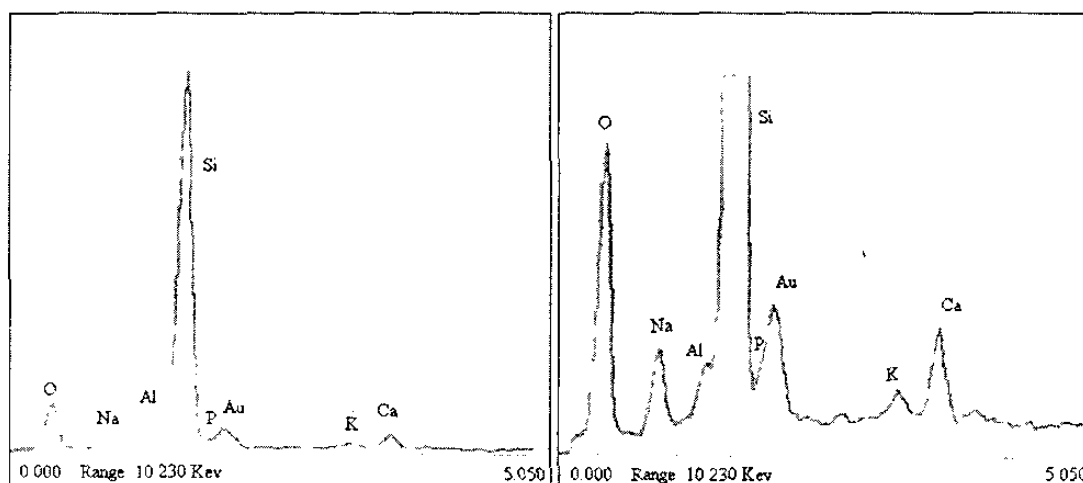


Figura 4-4 Análisis general del vidrio opacificado por fosfatos, normal (izquierda) y ampliado (derecha).

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.

00150994

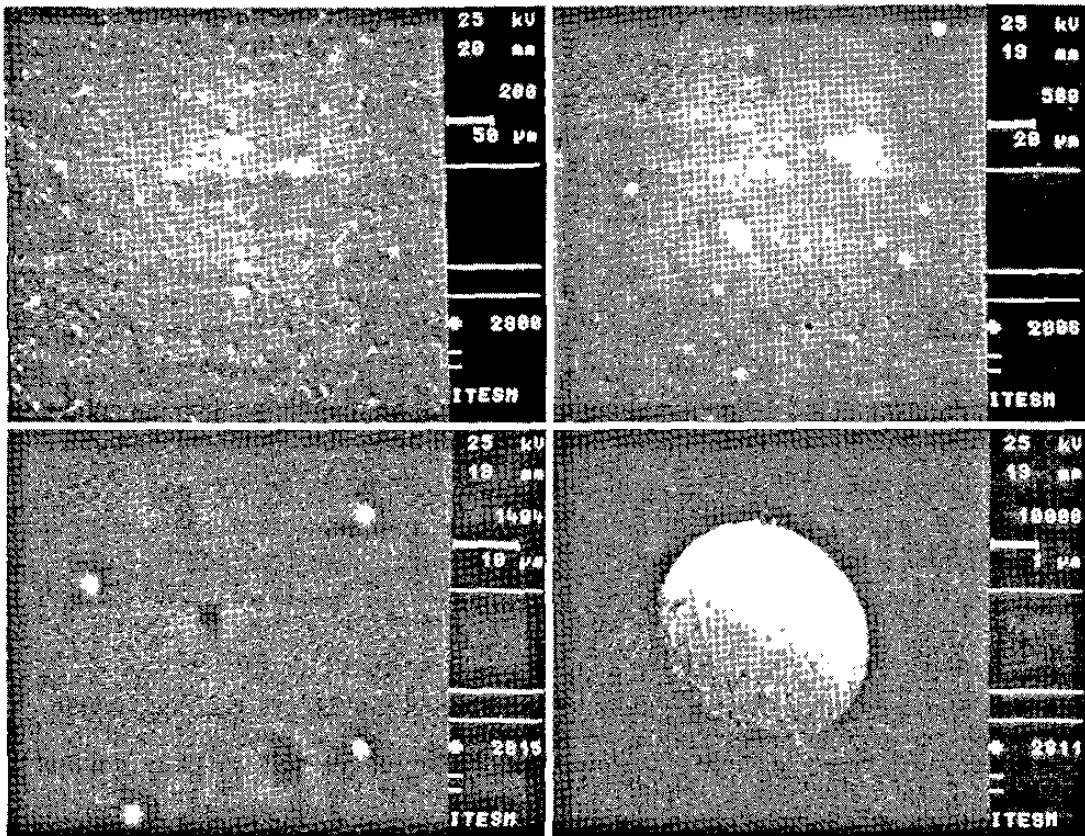


Figura 4-5 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa, MEB-IES. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

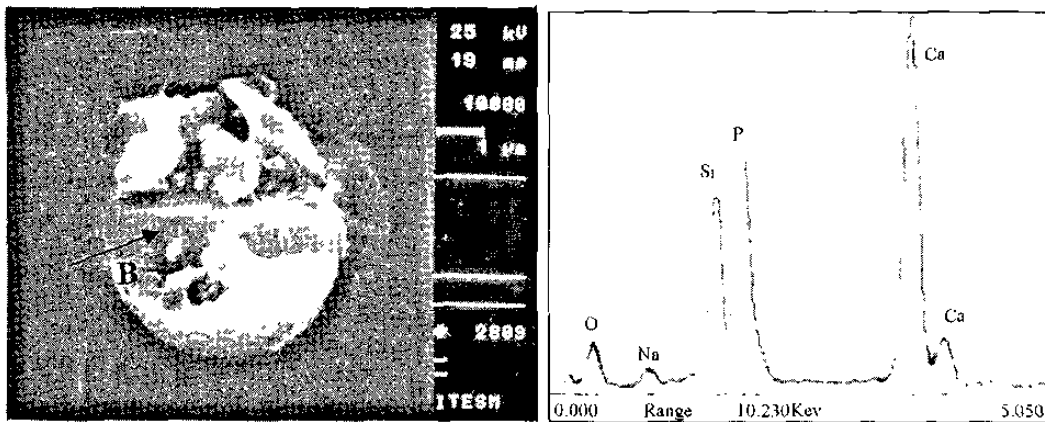


Figura 4-6 Espectro de composición de la fase opacificante, MEB-EDS. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

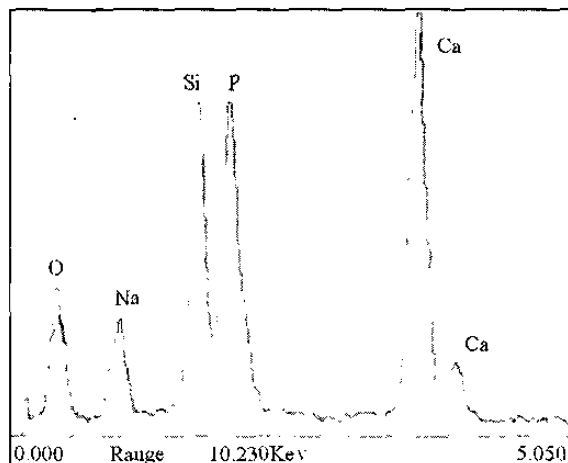


Figura 4-7 Elementos de composición del cristal que se encuentra en el punto B que se indica en la Figura 4-6.

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.

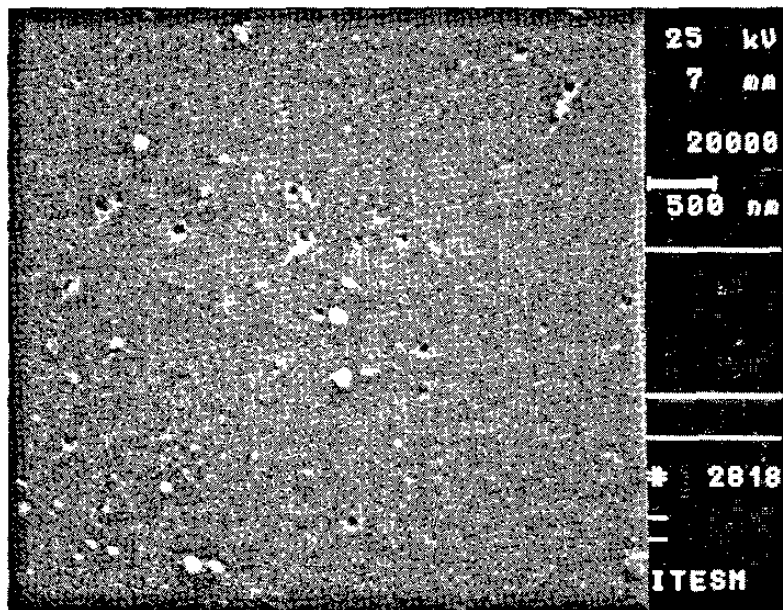


Figura 4-8 Fase secundaria de alrededor de 100 nm de diámetro, dispersada en la matriz vítrea del vidrio Termocrista. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido.

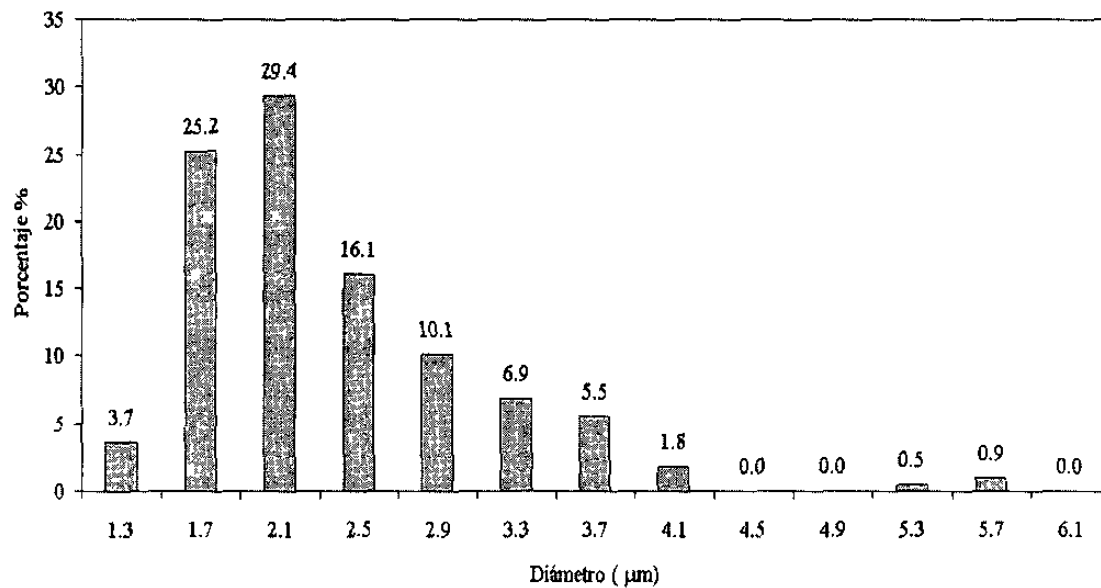


Figura 4-9 Distribución del diámetro de las partículas determinada mediante el análisis de las imágenes obtenidas por MEB-IER.



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.

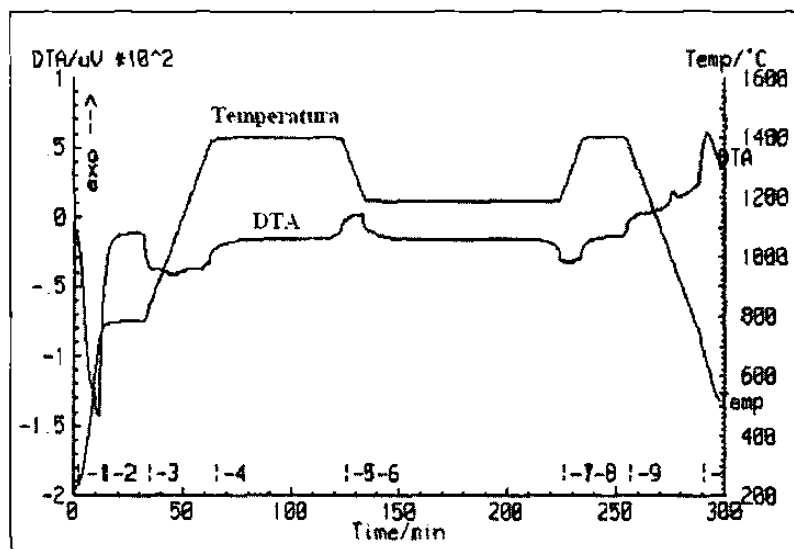


Figura 4-11 Historia térmica y línea DTA del vidrio Termocrisa.

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.

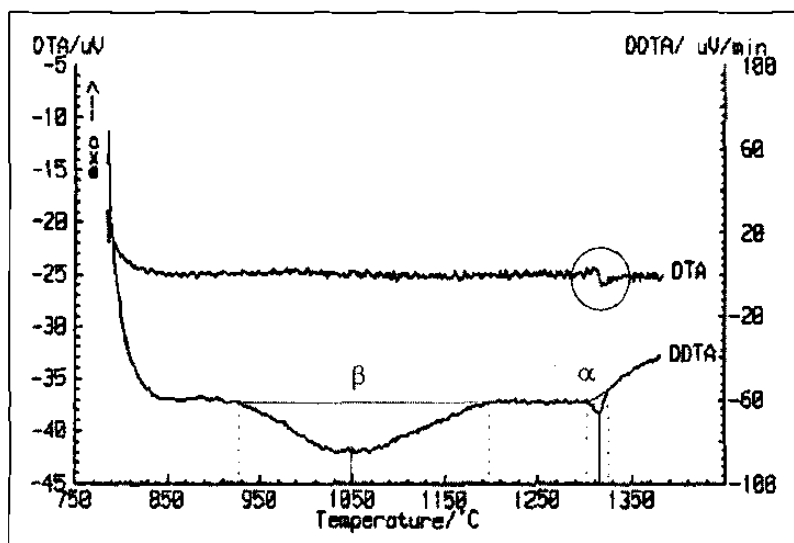


Figura 4-12 ATD del vidrio Termocrisa, calentamiento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 1417°C .

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.

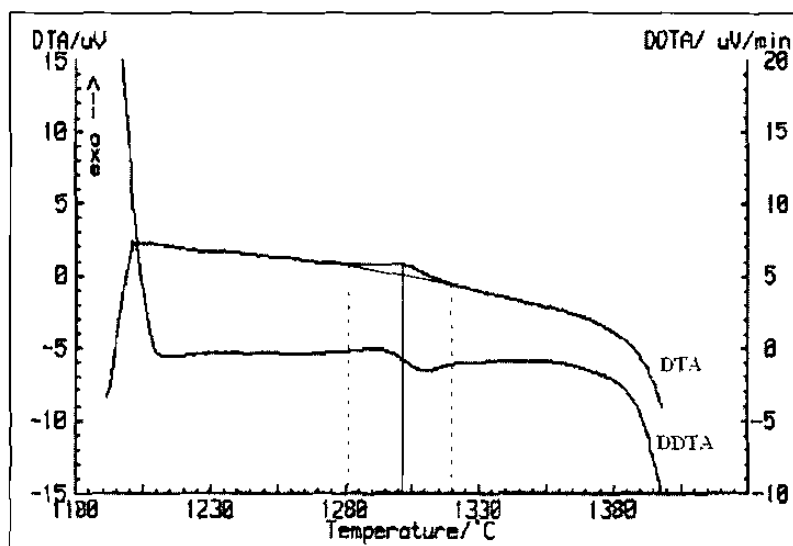


Figura 4-13 ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a 20°C/min desde 1417°C hasta 1200°C.

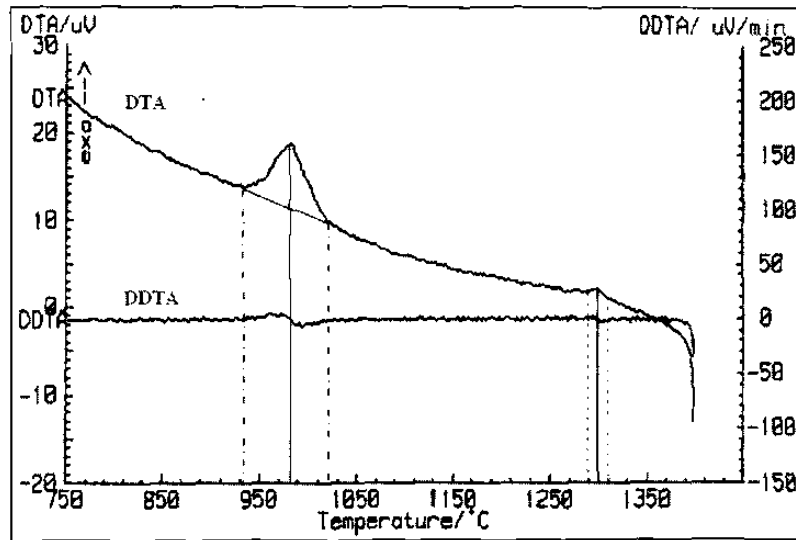


Figura 4-14 ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 1417°C hasta 750°C .

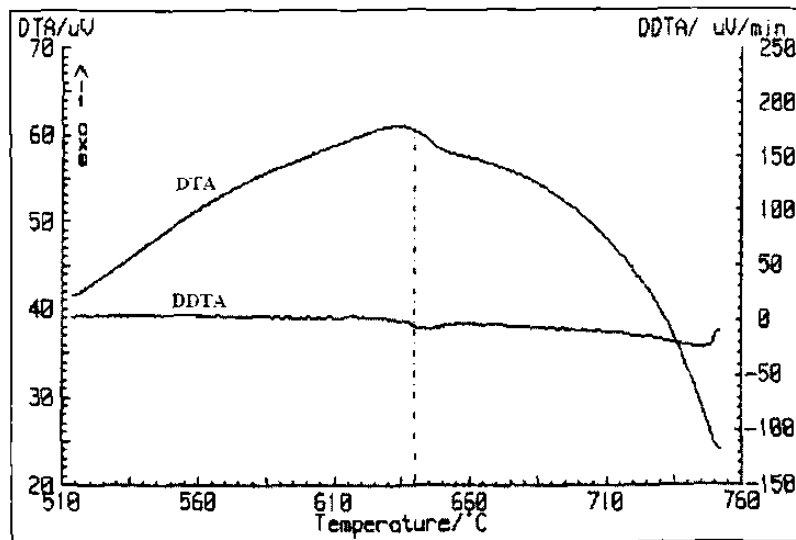


Figura 4-15 ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 750°C .

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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

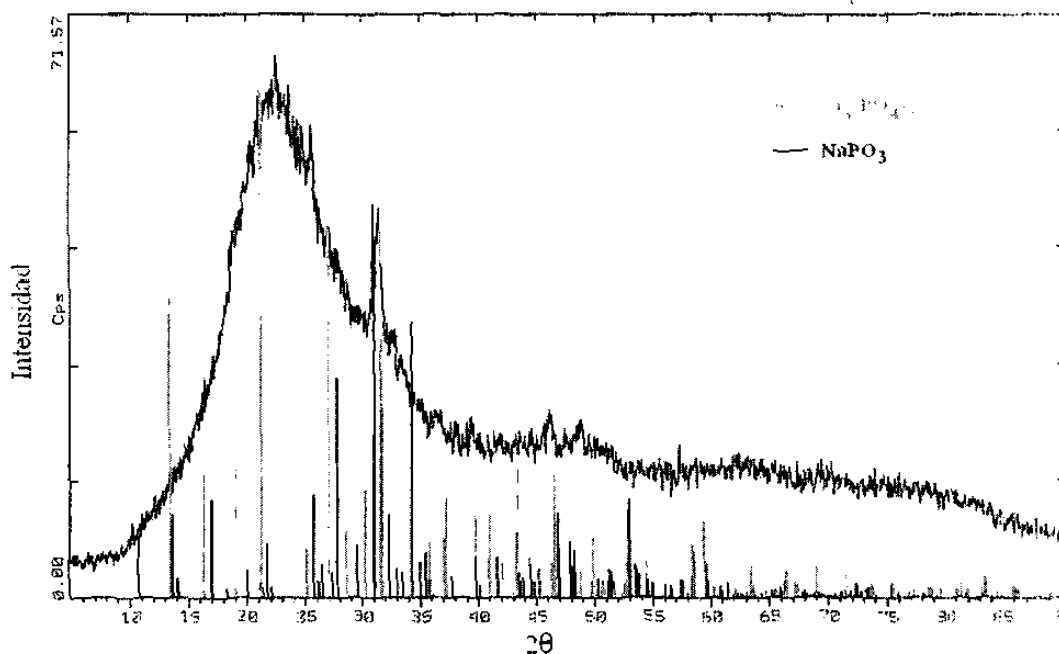


Figura 4-16 Patrón de Difracción de Rayos-X del vidrio Termocrisa que indica las reflexiones correspondientes a los compuestos $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y NaPO_3 .

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.

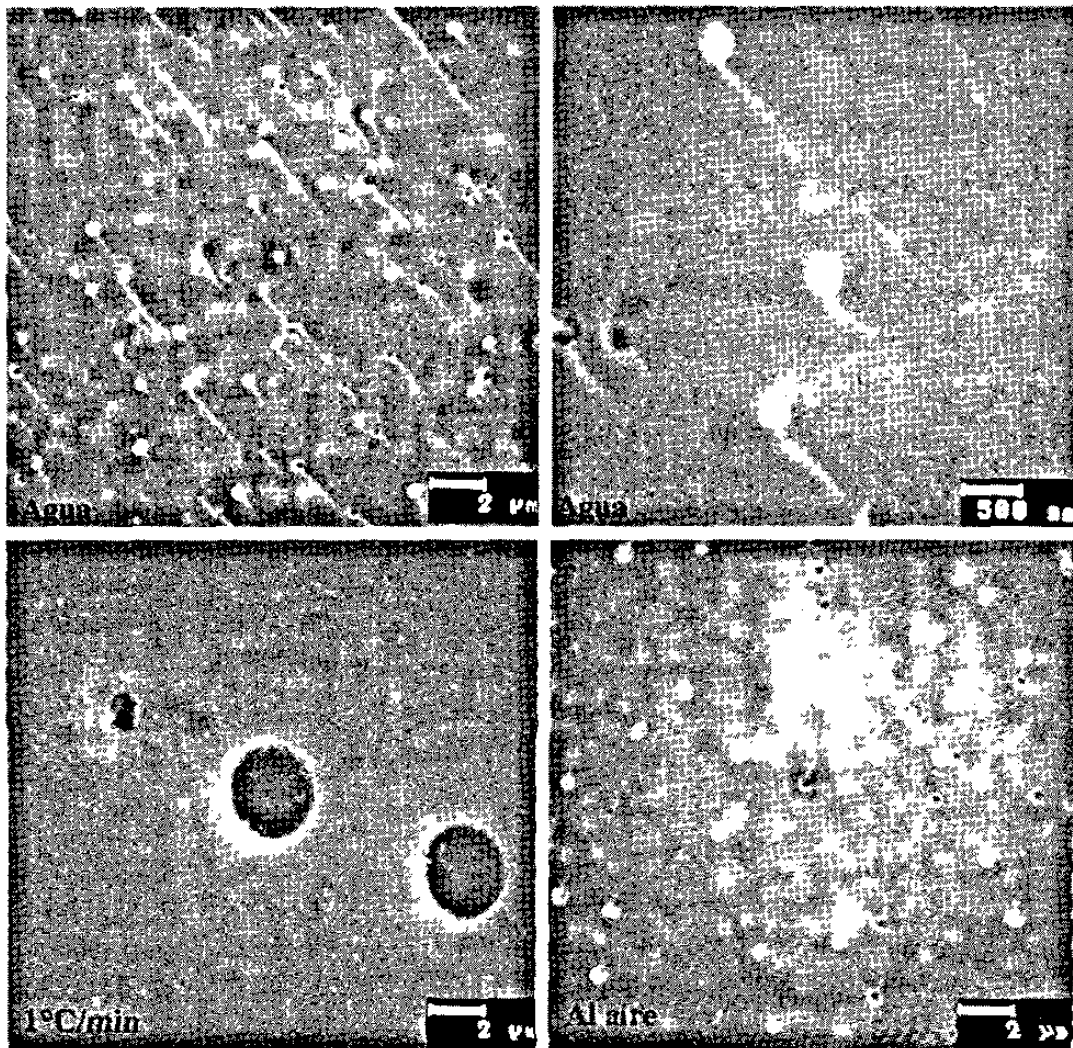


Figura 4-17 Microestructura del vidrio Termocrisa bajo diferente enfriamiento, MEB-IES, 1°C/min (ataque al 1%, aire y agua desde 1350°C (sin ataque)).

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.

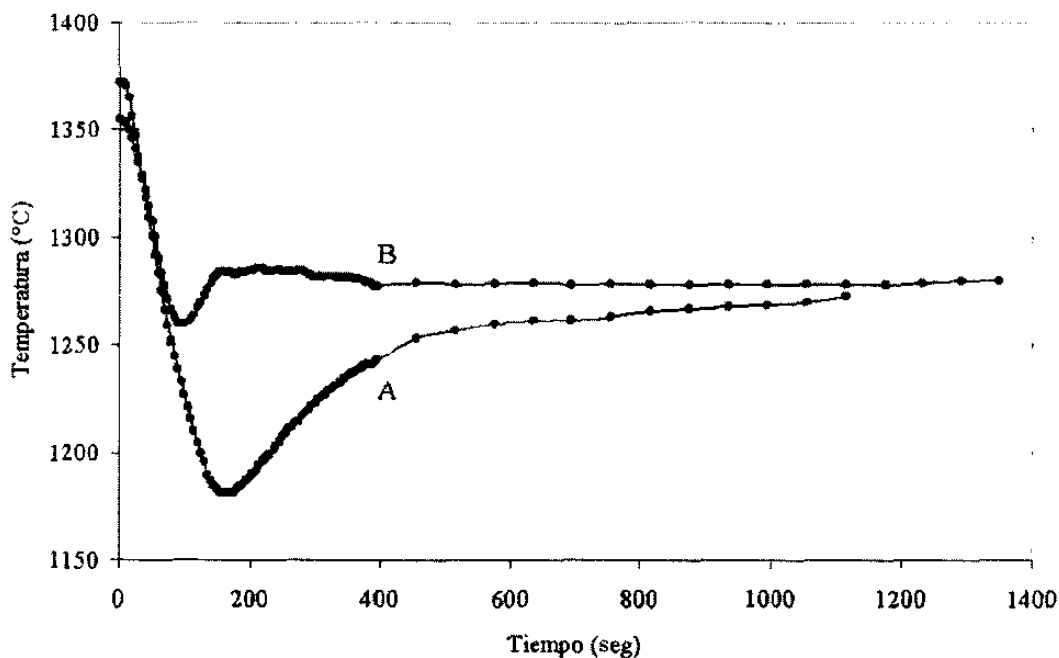


Figura 4-18 Gráficas que muestran la historia térmica que siguió el vidrio Termocrisa para el estudio de la dispersión de la fase opacificante por la rapidez de enfriamiento.

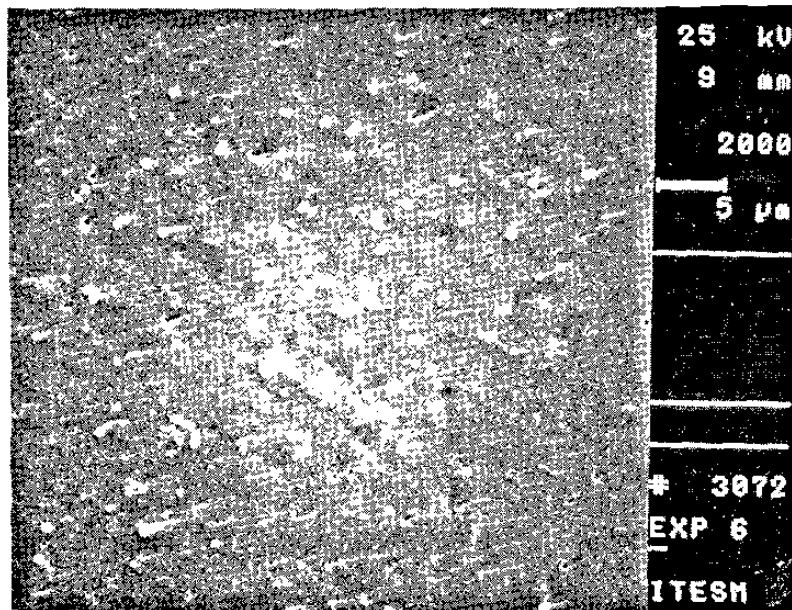


Figura 4-19 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

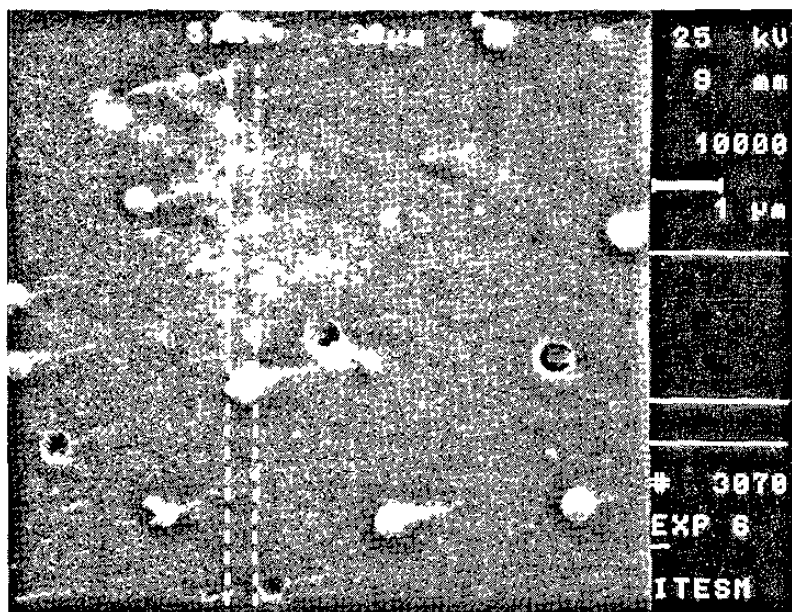


Figura 4-20 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

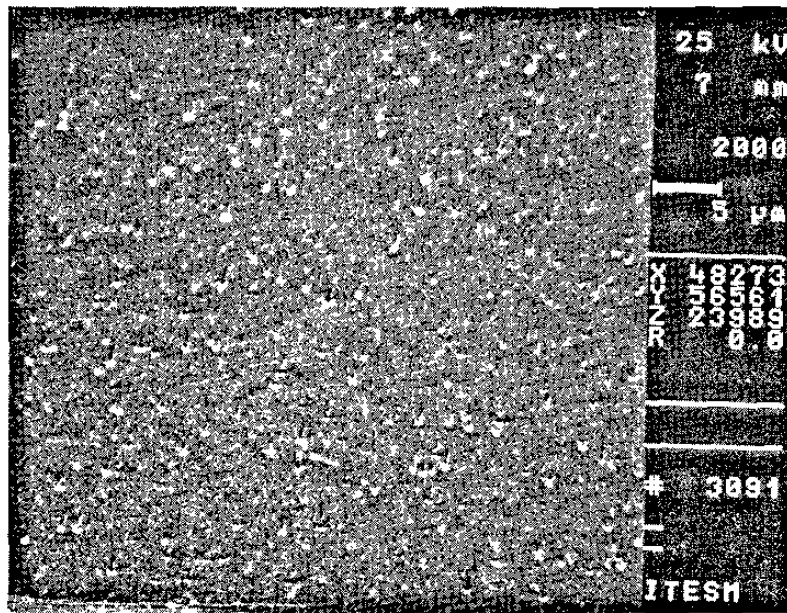


Figura 4-21 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a $85^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

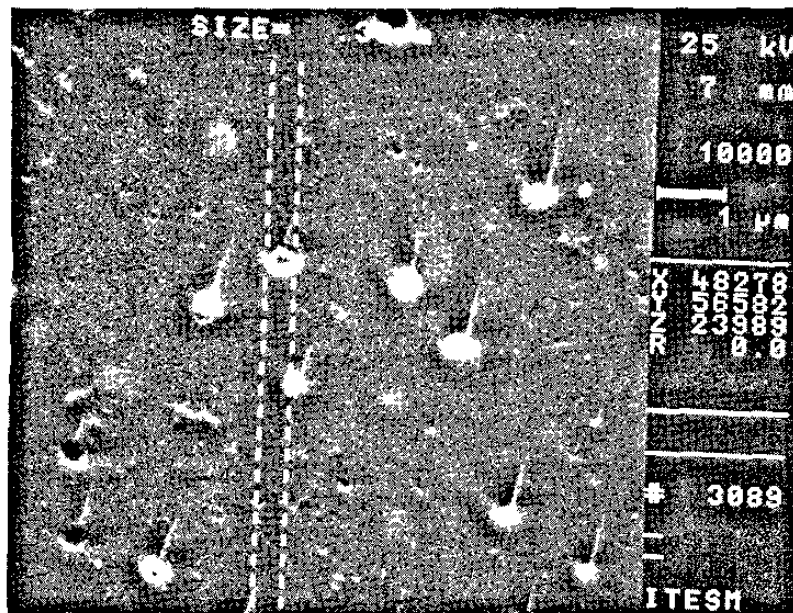


Figura 4-22 Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa enfriado a $85^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a través del rango de transformación, MEB-IES, sin ataque.

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.

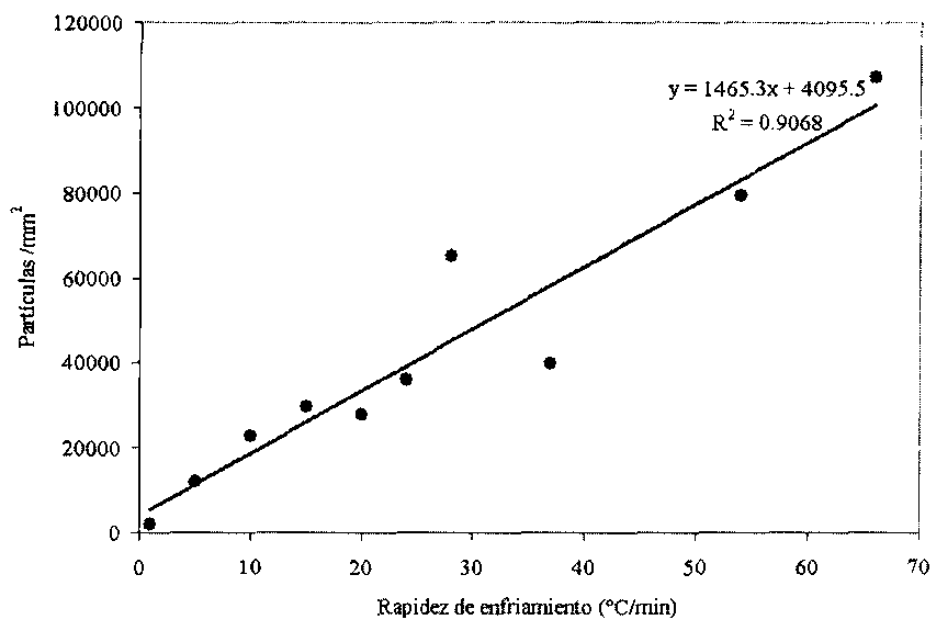


Figura 4-23 Efecto de la rapidez de enfriamiento en el número de partículas de la fase opacificante por mm^2 de sección transversal del vidrio.

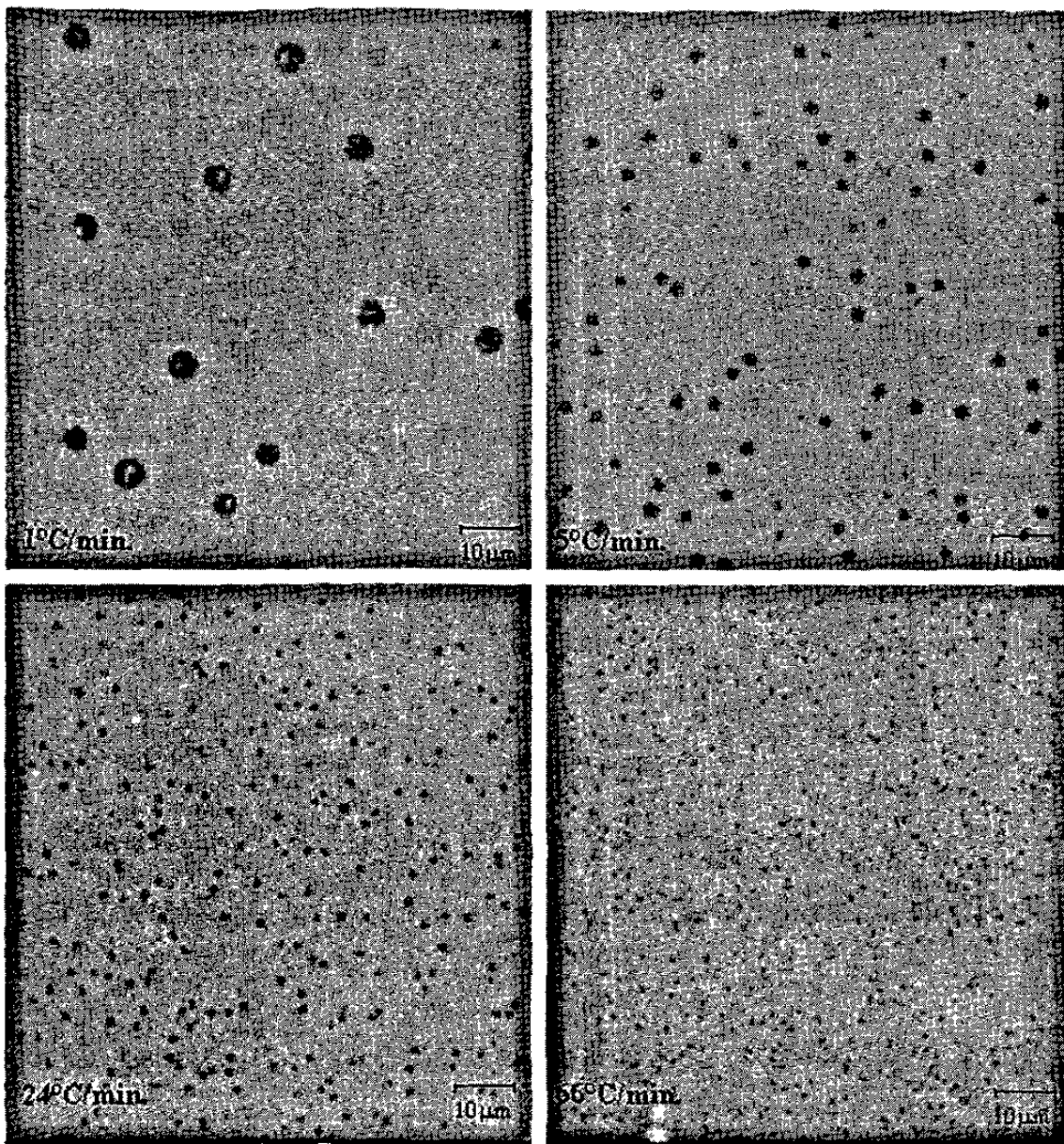


Figura 4-24 Dispersión de las partículas de la fase opacificante en función de la rapidez de enfriamiento a través del rango de transformación.

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).

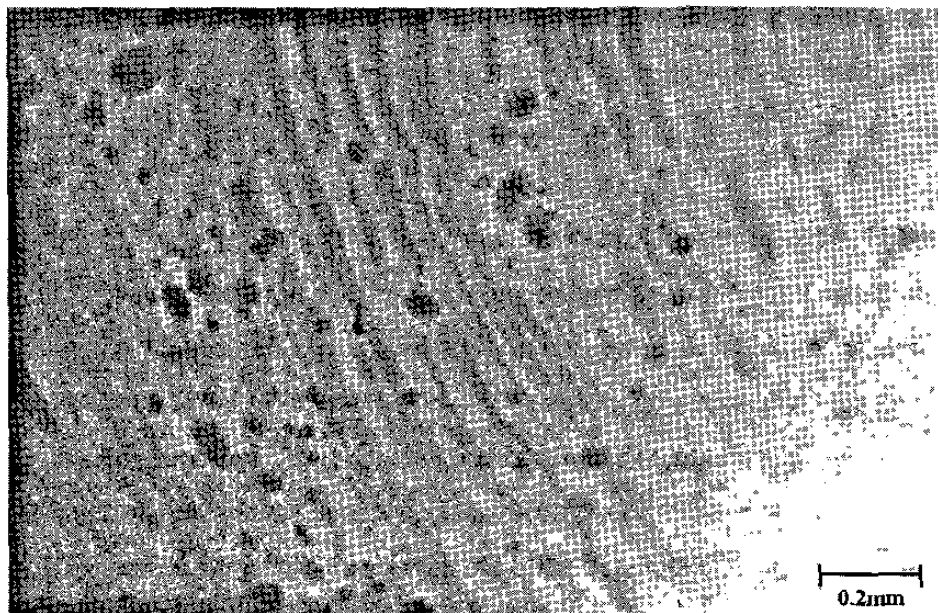


Figura 4-25 Fase opacificante en vidrio con 3.5%CaO y 3.55% P_2O_5 producido a escala industrial. Defecto observable a simple vista y que aparece en todos los artículos.

Microscopio estereográfico.

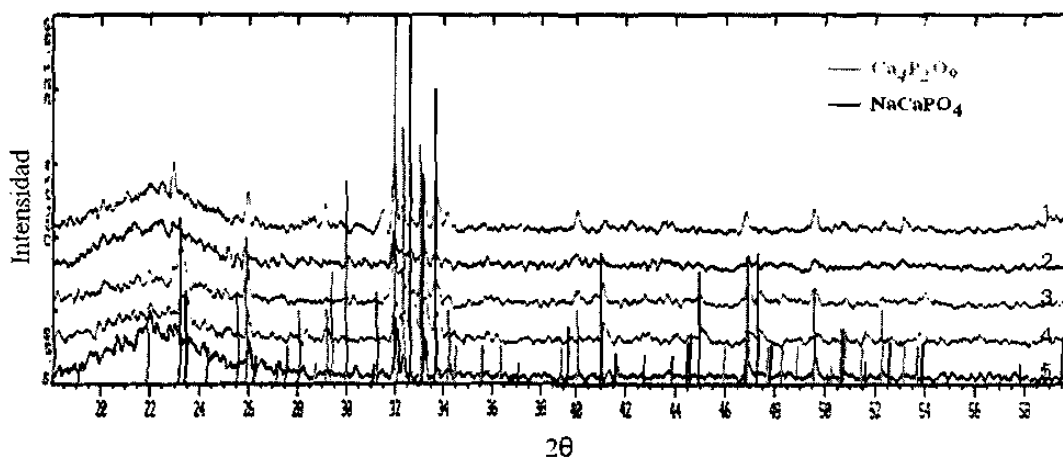


Figura 4-26 Patrón de difracción de rayos-X de muestras de vidrio con 3.55% P_2O_5 y 3.5%CaO, obtenidos a nivel piloto (1, 2, 5) e industrial (3, 4). Se detectan los compuestos $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ y NaCaPO_4 .

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.

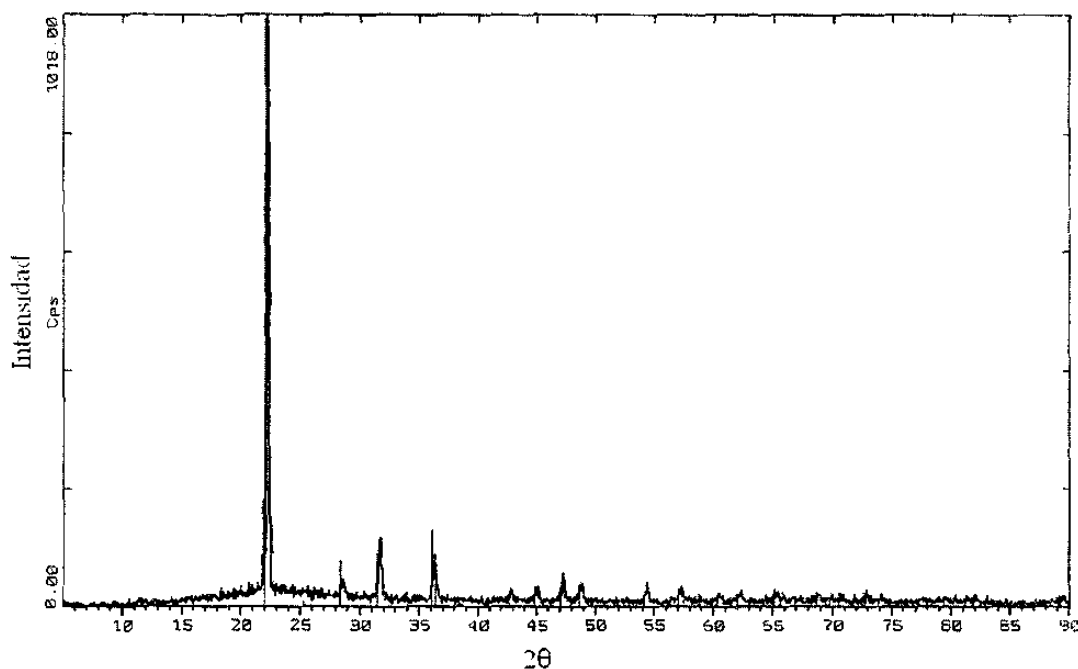


Figura 4-27 Patrón de difracción de rayos-X de la nata que se desarrolla en la interfase vidrio/aire durante la fabricación del vidrio Termocrisa.

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.

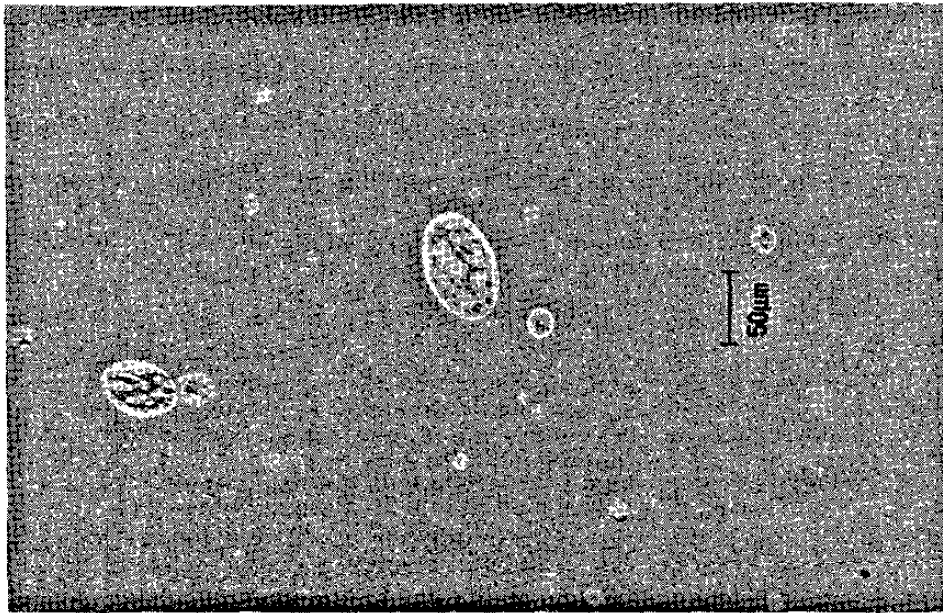


Figura 4-29 Fase opacificante que ha crecido a un tamaño que provoca defectos visibles en la superficie de los artículos de vidrio Termocrisa, MO, sin ataque.

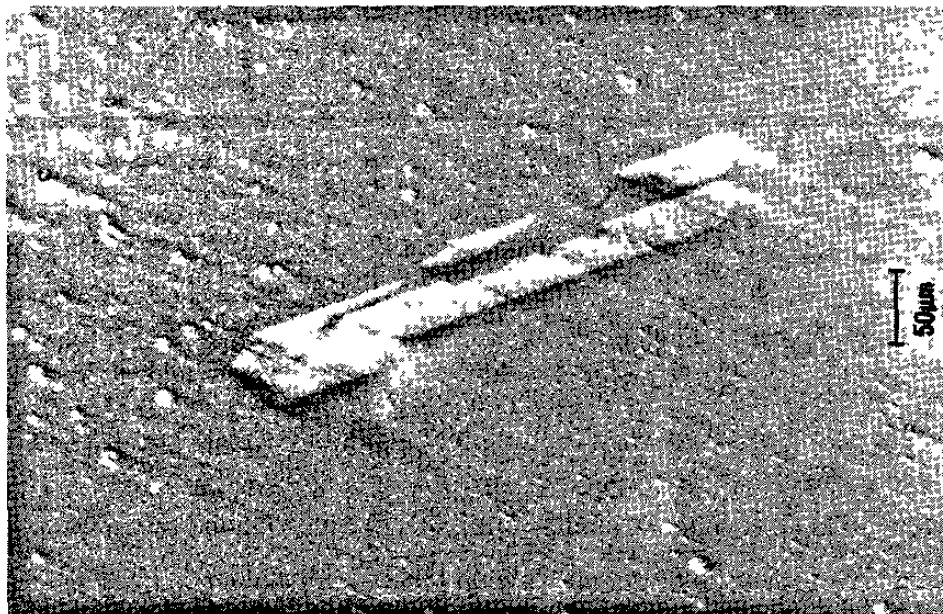


Figura 4-30 Fase cristalina que se desarrolla en la interfase vidrio Termocrisa-refractario, MO, sin ataque.

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.

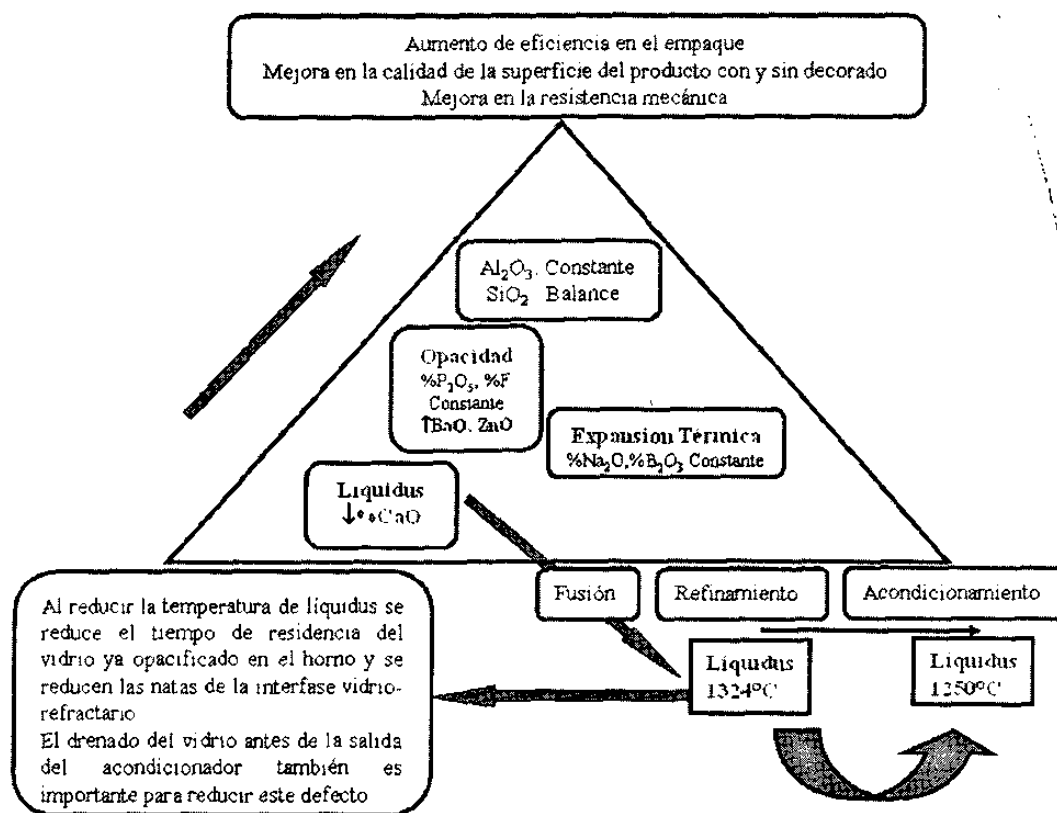


Figura 4-31 Estrategia y beneficios que se obtienen al reducir la temperatura de separación de fases en el vidrio Termocrisa.

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.

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 10,000X. Se pueden observar precipitados de un diámetro menor a 300 nm.

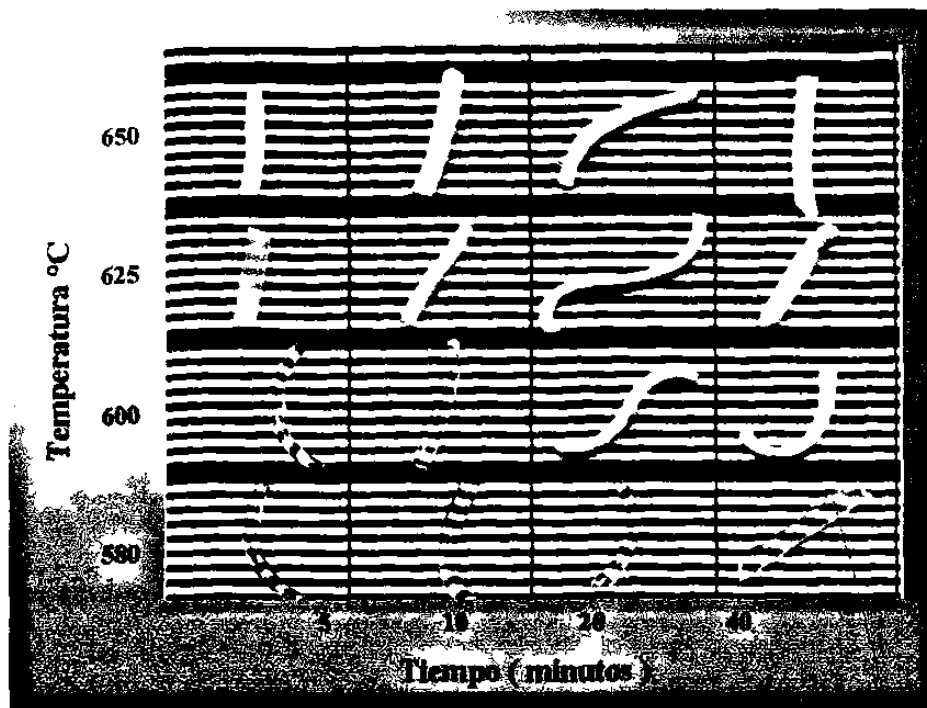


Figura 4-32 Comportamiento cualitativo TTO para vidrio de la fórmula W.

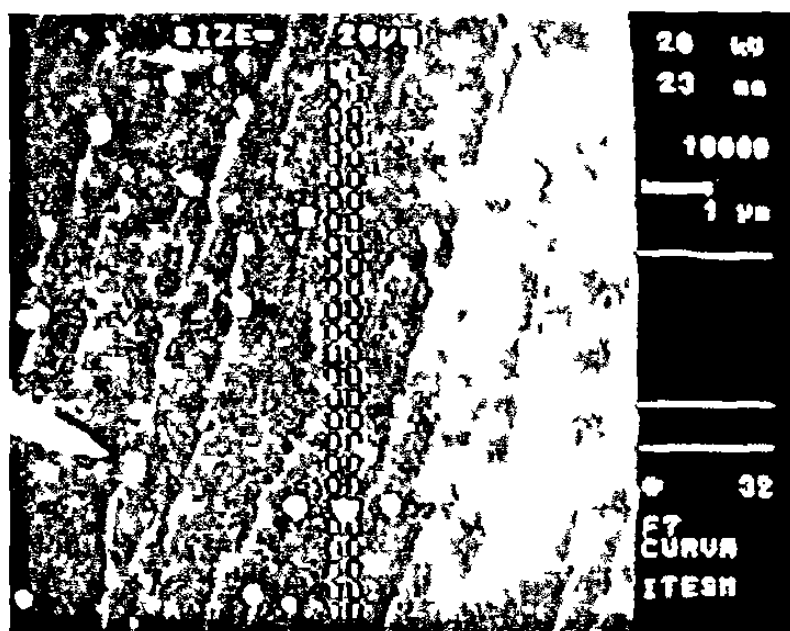


Figura 4-33 Imagen MEB-IES de la superficie de fractura de vidrios de la fórmula W1 que fueron tratados a 650°C por 20 minutos. Sin ataque.

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 .

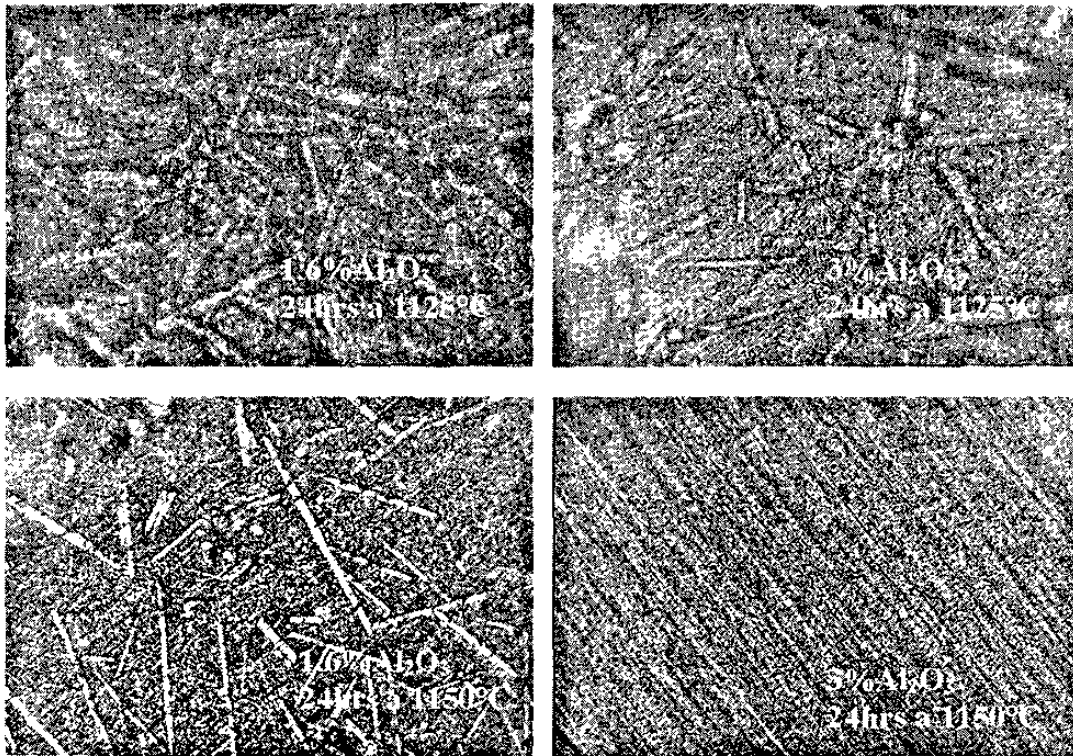


Figura 4-34 Desvitrificación de las fórmulas con 1.6% y 3% de alúmina a 1125 y 1150°C. MO, ataque en solución al 5%HF por 2 minutos en ultrasonido.

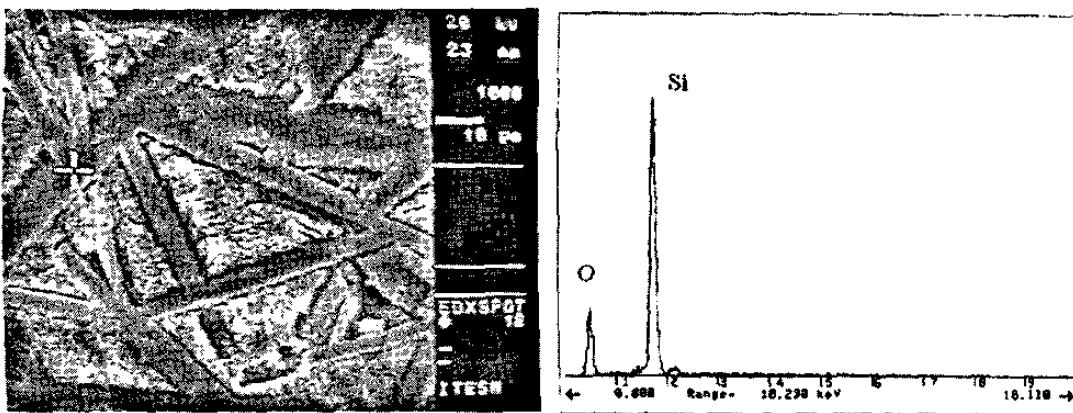


Figura 4-35 Cristales de SiO_2 formados en vidrios de la fórmula W1 después del tratamiento a 1125°C por 24hrs. MEB-IES, ataque en solución al 5%HF por 2 minutos en ultrasonido.

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 presada 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.

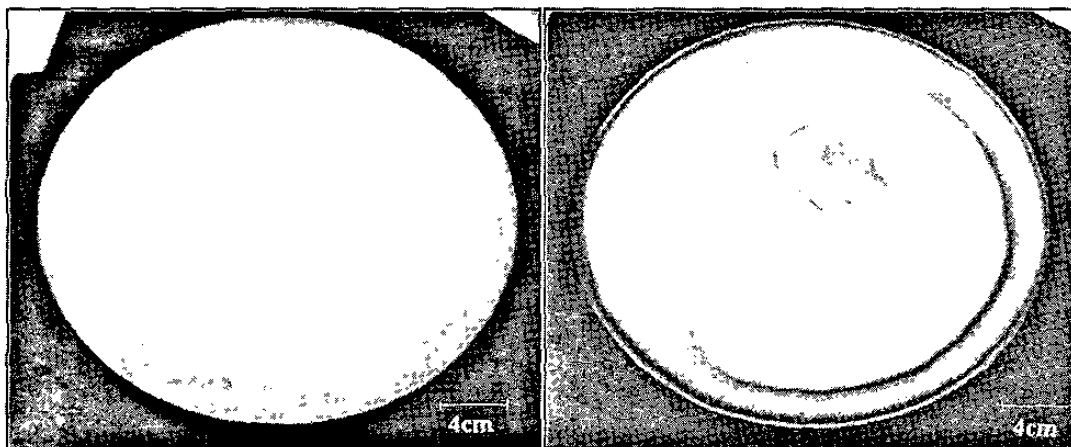


Figura 4-36 Efecto de la etapa de quemadoras en la pérdida de opacidad espontánea.

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.

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.

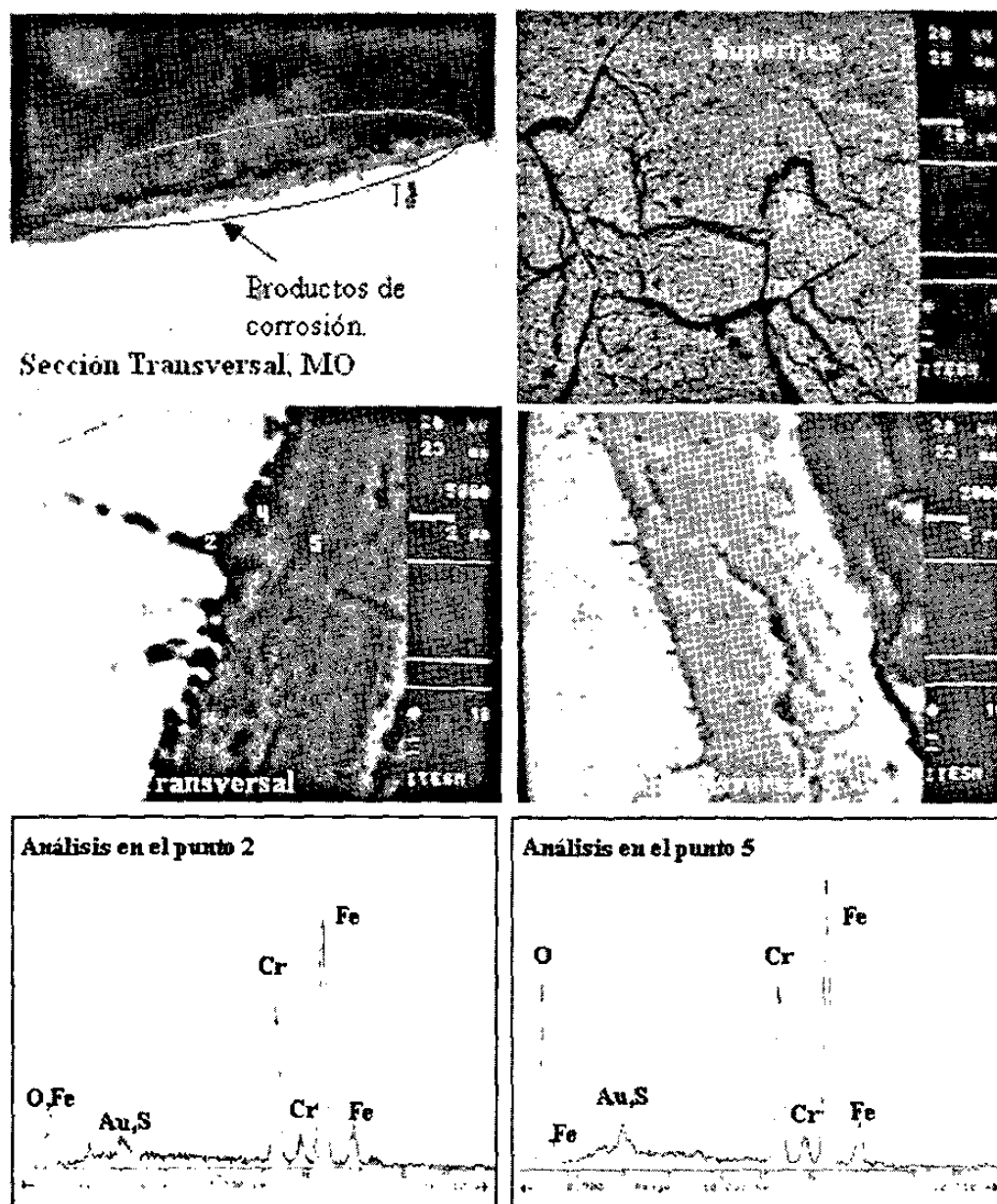


Figura 4-37 Aspectos microestructurales y análisis de los compuestos de corrosión del molde después de operación. Sin ataque.

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.

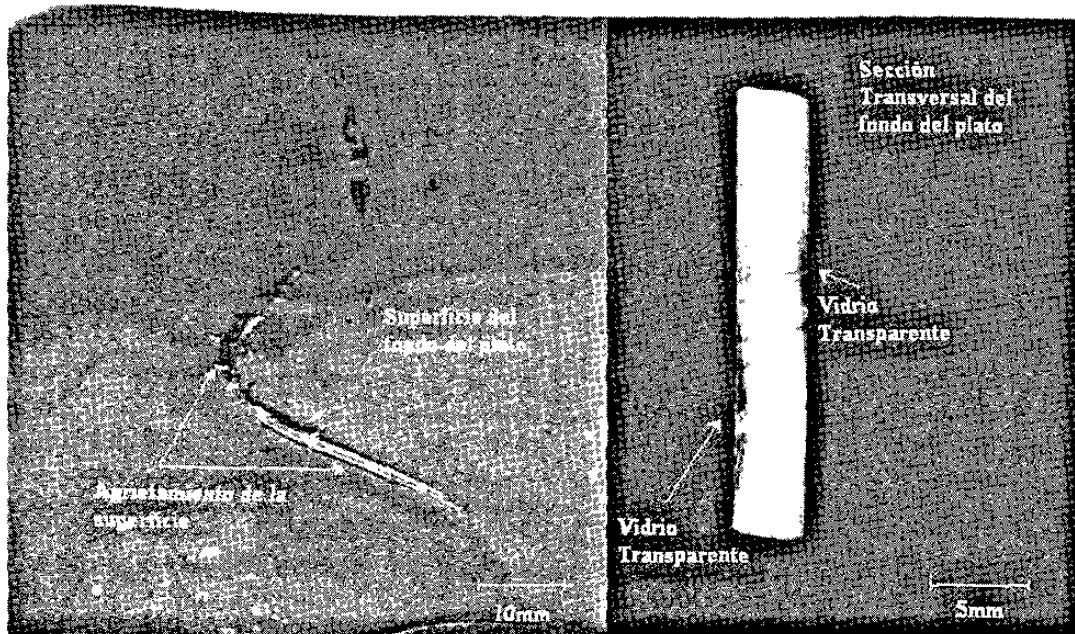


Figura 4-38 Vista superior y en sección transversal del defecto que consistía en agrietamiento y desprendimiento de vidrio de la superficie de los artículos de la fórmula Milenia.

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.

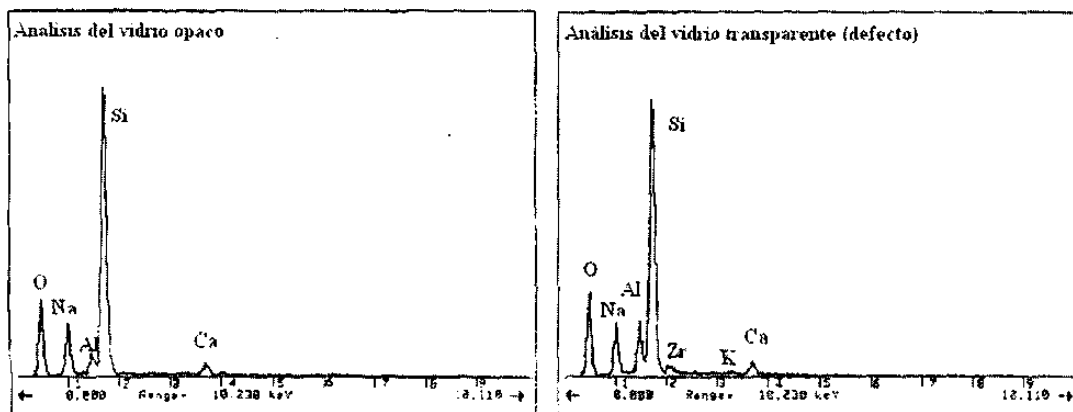


Figura 4-39 Espectro de composición del vidrio ópalo y del vidrio transparente que origina la fractura espontánea. Se detecta más Al y Zr en el vidrio transparente.

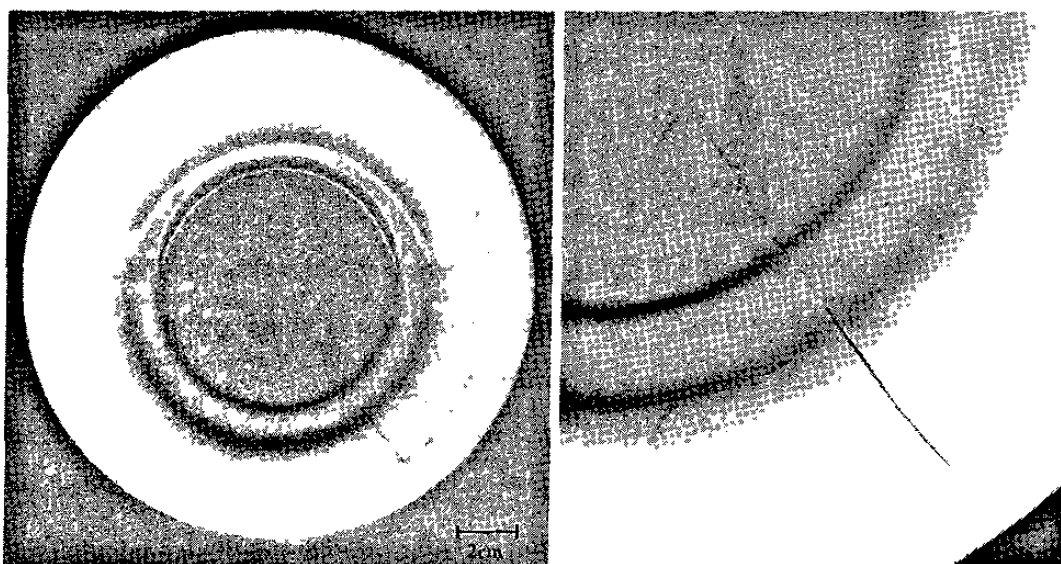


Figura 4-40 Plato que contiene una banda transparente desde el centro del artículo. Este plato salió del horno de recocido con la fractura que se observa en la imagen.

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.

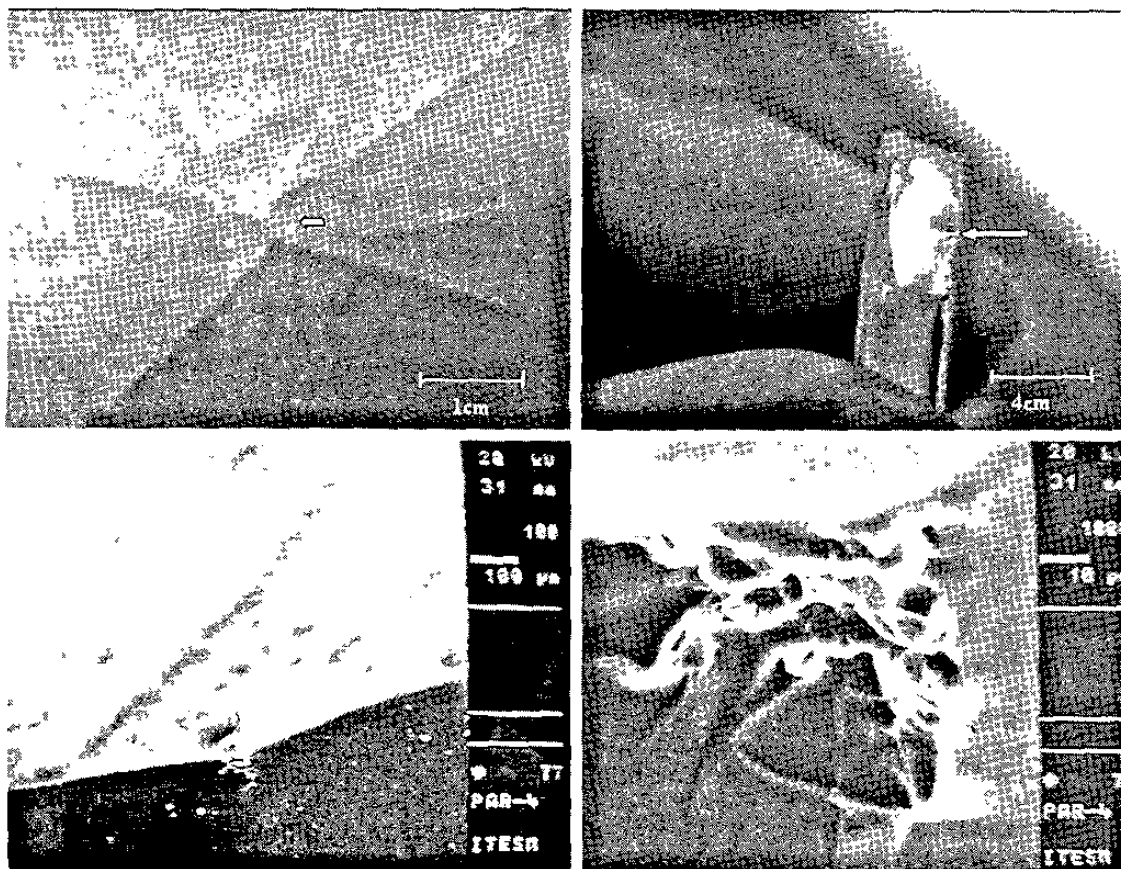


Figura 4-41 Fractografía de artículos de baja resistencia mecánica mostrando desvitrificaciones de SiO_2 en la superficie inferior del artículo como origen de la fractura durante la prueba de impacto. Sin ataque.

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 .

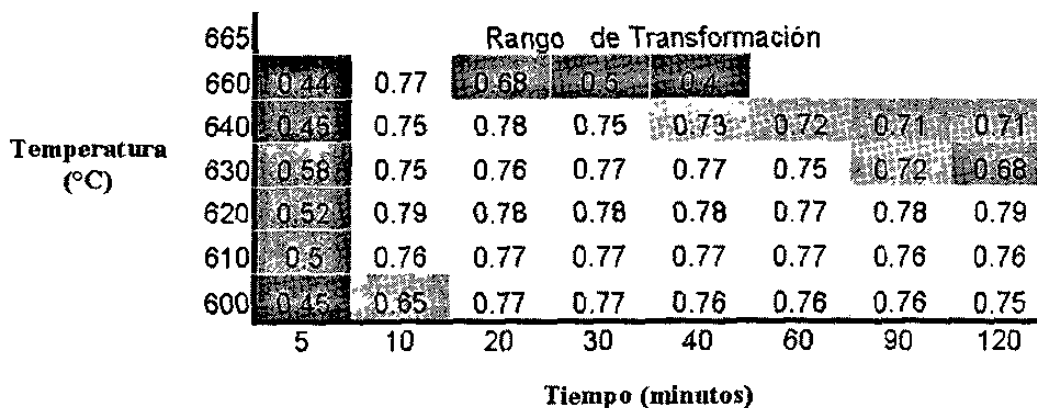


Figura 4-42 Medidas de opacidad para tratamientos térmicos isotérmicos en artículos de vidrio obtenidos industrialmente a partir de la fórmula Milenia.

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.

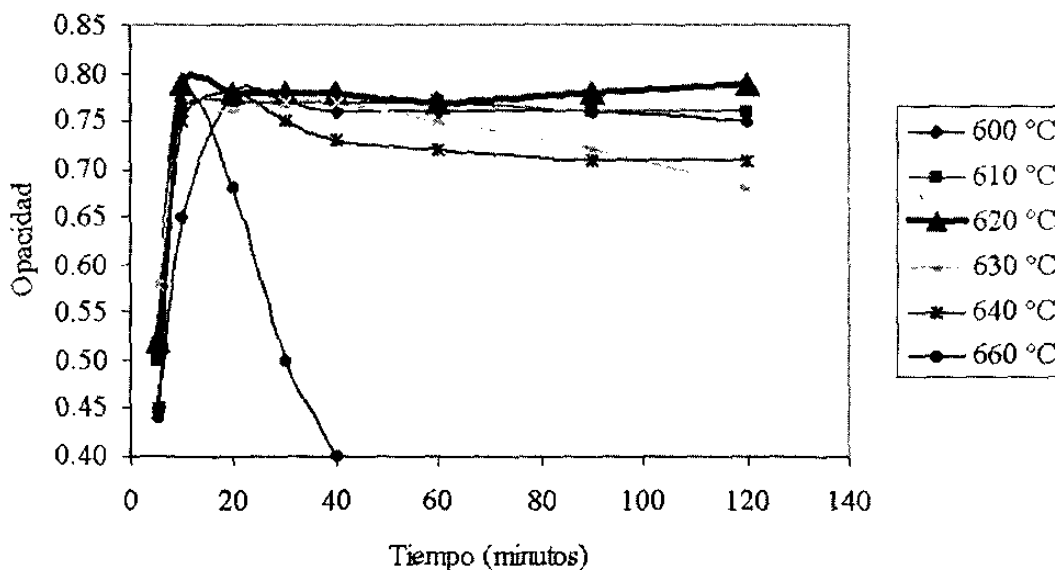


Figura 4-43 Opacidad en función de tratamientos isotérmicos en muestras de vidrio de artículos de la fórmula Milenia.

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 ésta 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:

- a) Al contacto con las manos se siente una sustancia gelatinosa que provoca olor a vinagre.
- b) Algunas partes de los artículos pierden el brillo.
- c) 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.

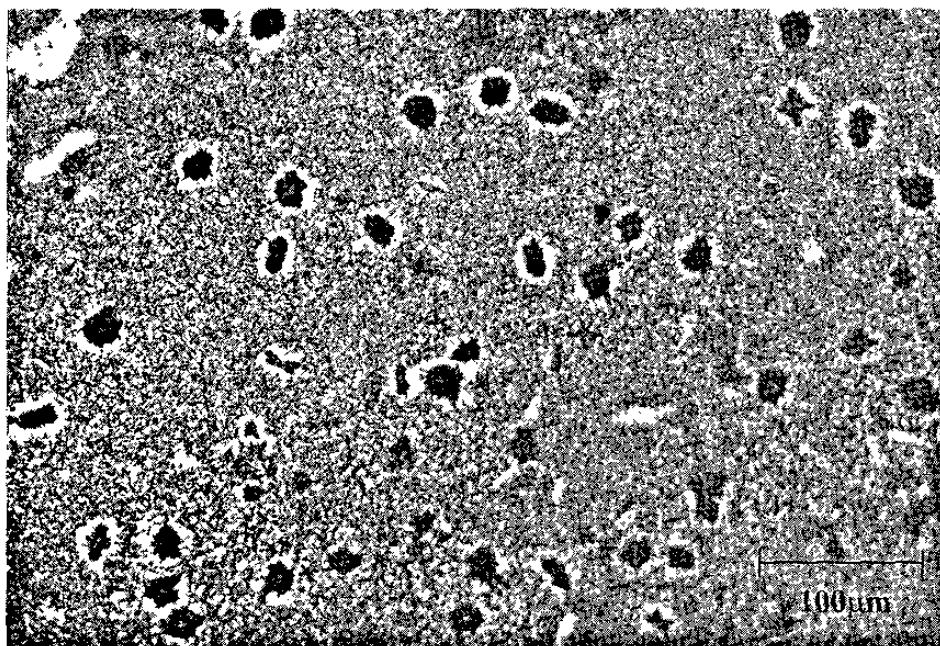


Figura 4-44 Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de siete meses en almacén, observados por MO.

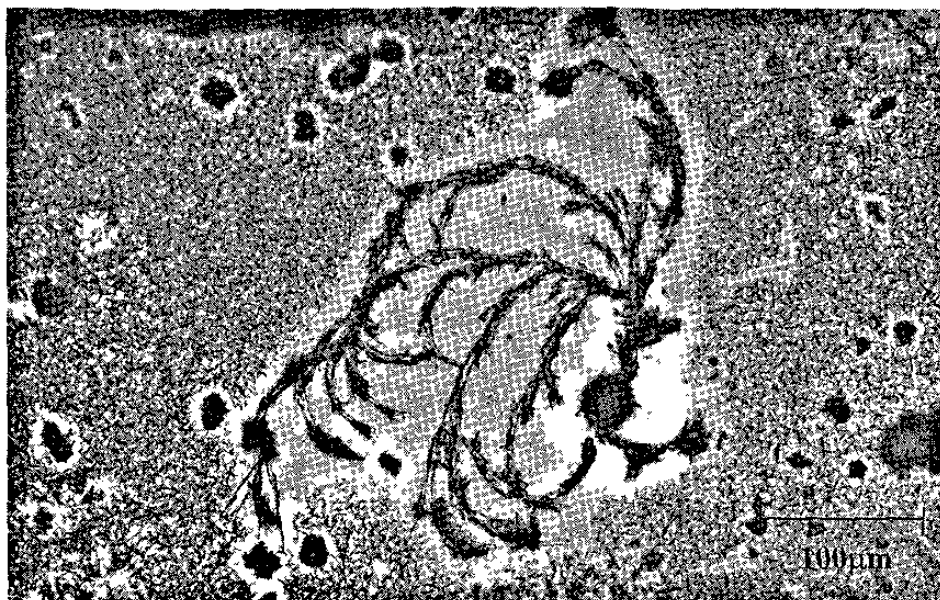


Figura 4-45 Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de 7 meses en almacén, observados por MO.

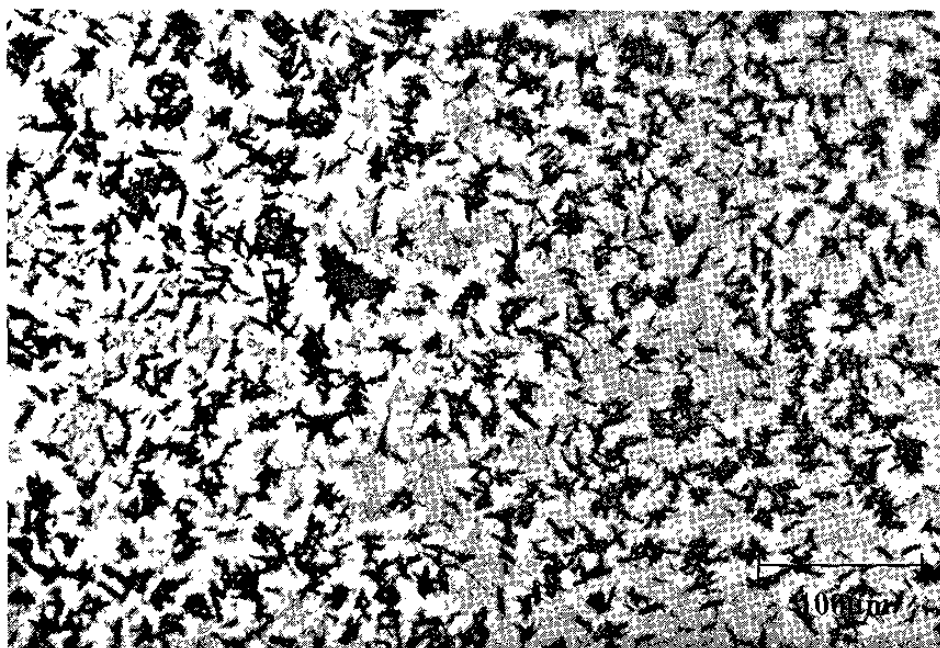


Figura 4-46 Características morfológicas de la superficie de artículos de opacidad espontánea después de 7 meses en almacén, observados por MO.

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.

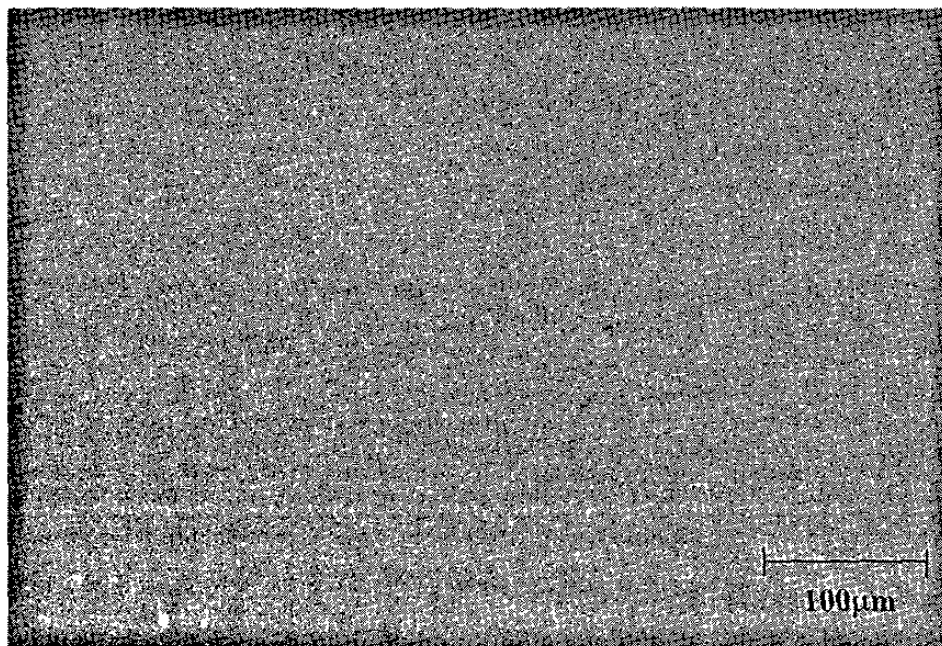


Figura 4-47 Superficie lavada de artículos de opacidad espontánea después de siete meses en almacén, por MO.

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.

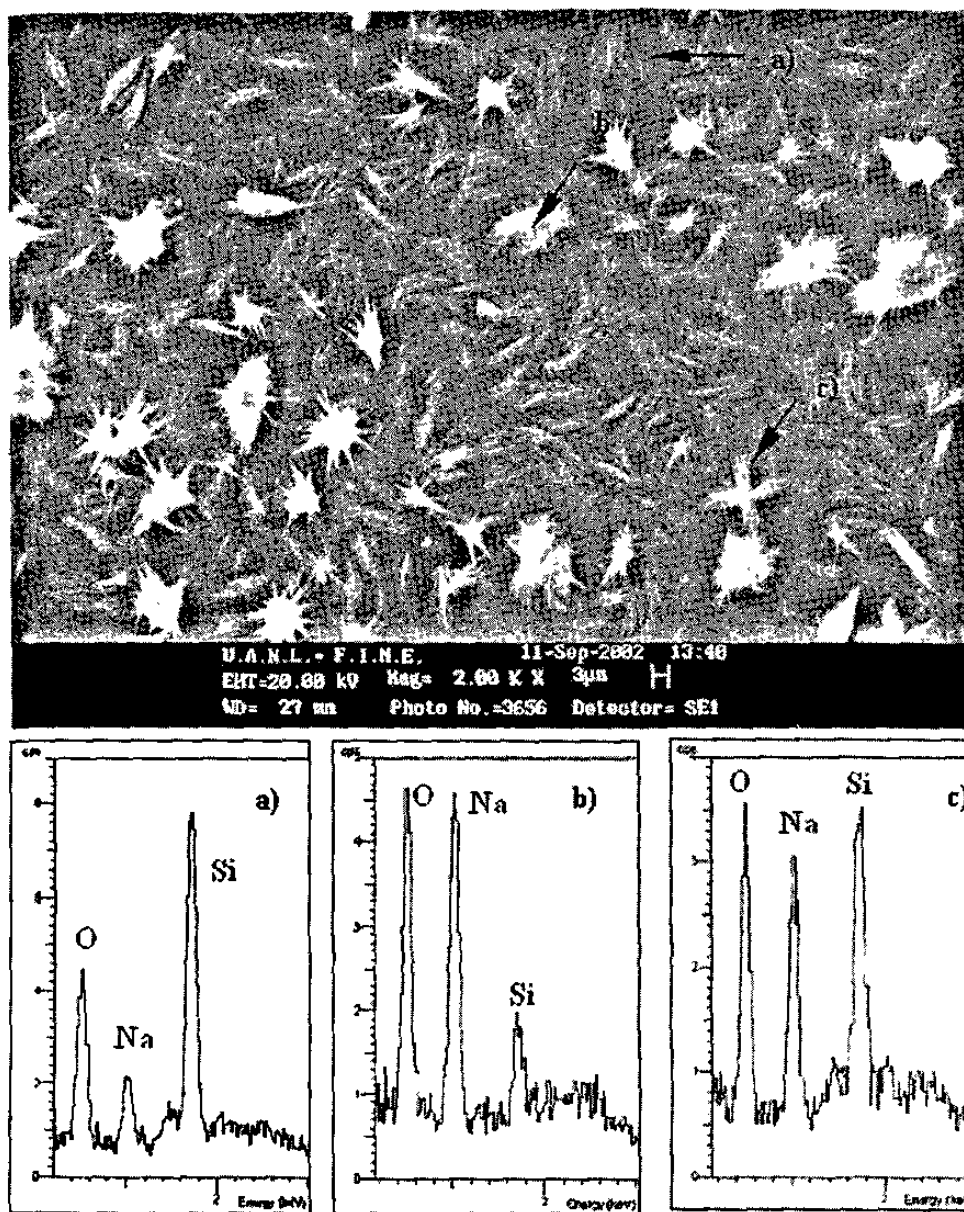


Figura 4-48 Características morfológicas por MEB-IES y espectros de composición por EDS de los compuestos formados en la superficie del vidrio después de siete meses de interacción con el ambiente.

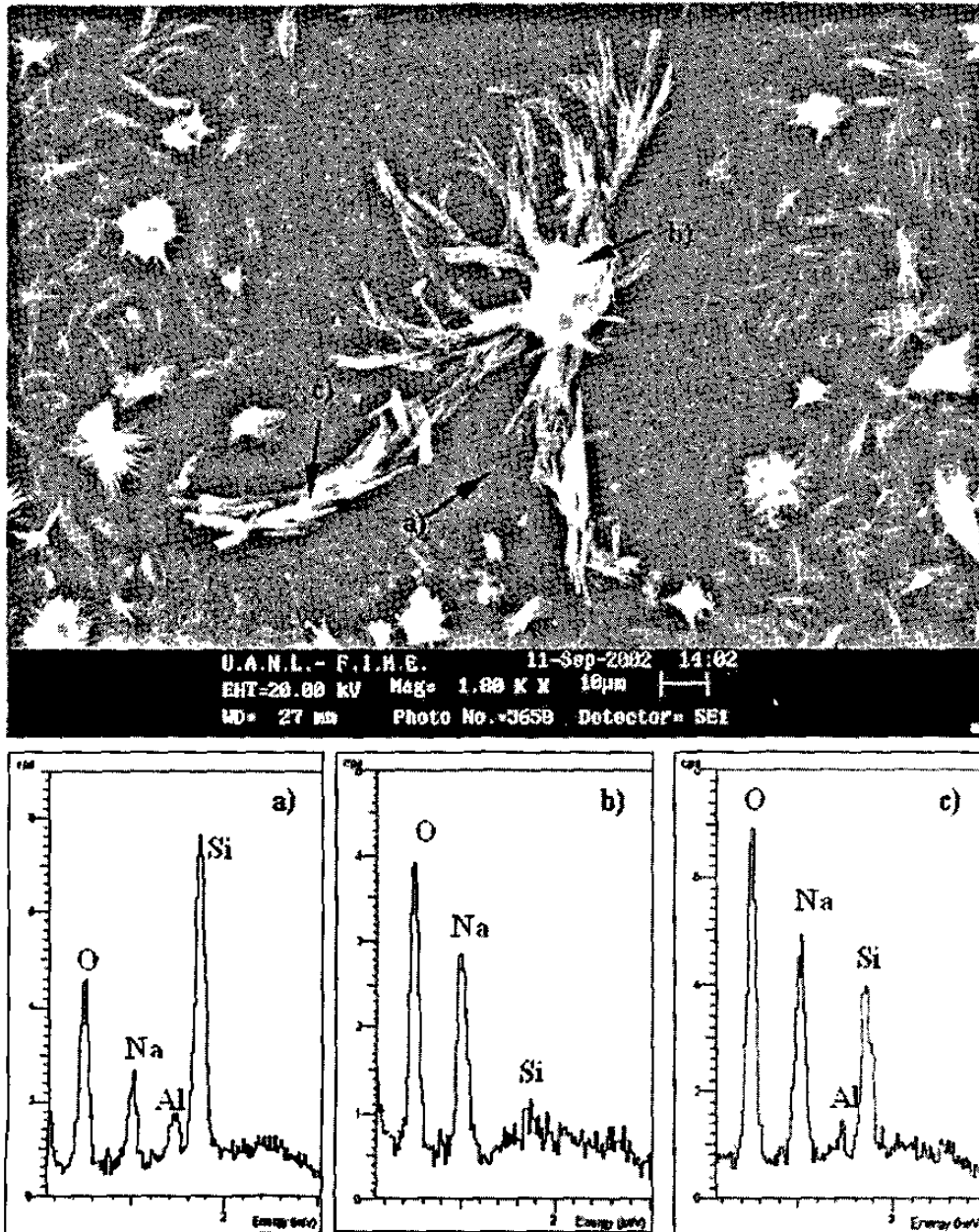


Figura 4-49 Características morfológicas por MEB-IES y espectros de composición por EDS de los compuestos formados en la superficie del vidrio después de siete meses de interacción con el ambiente.

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.

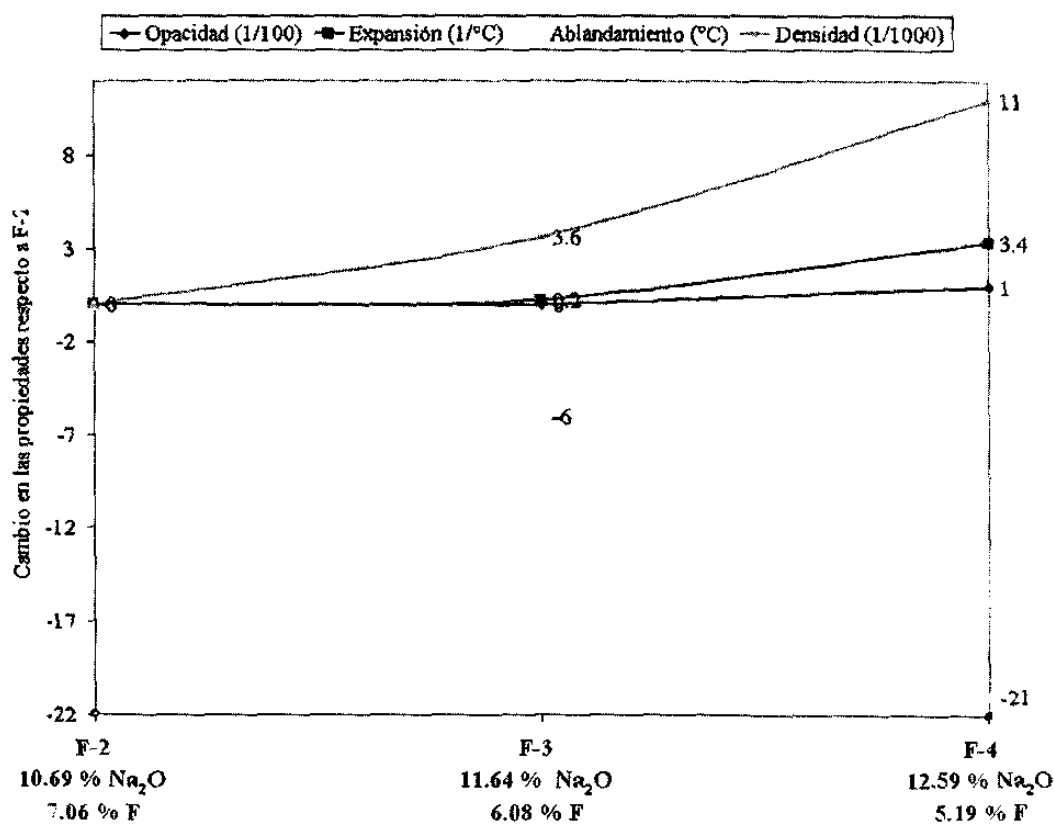


Figura 4-50 Variación de las propiedades de los vidrios de las fórmulas F3, F4 respecto a las propiedades de la fórmula F2.

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.

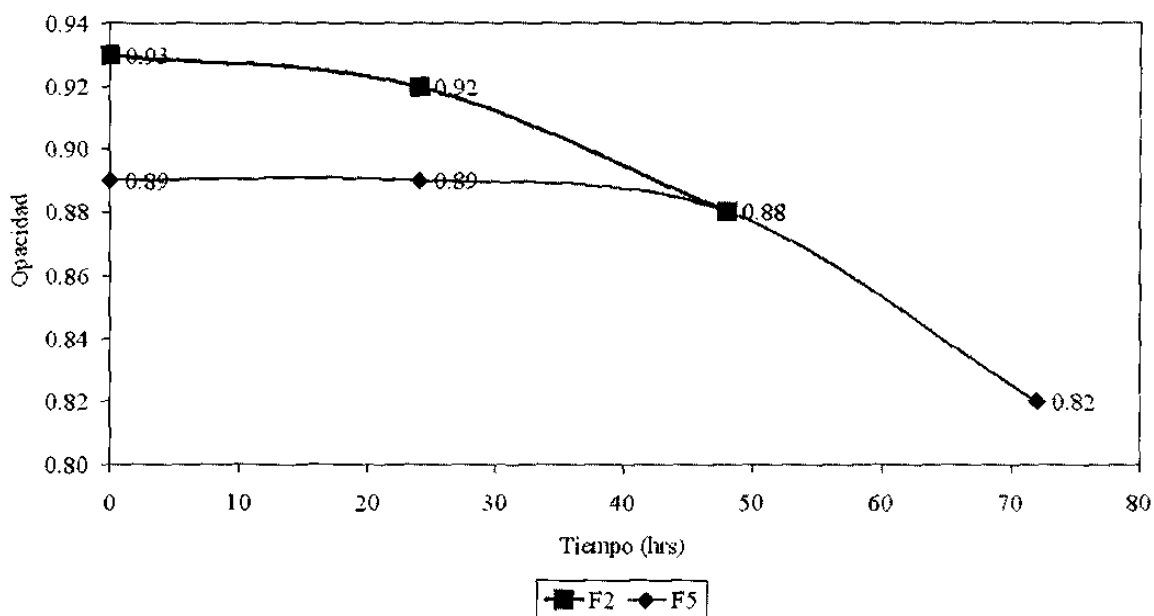


Figura 4-51 Cambio en la opacidad en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C .

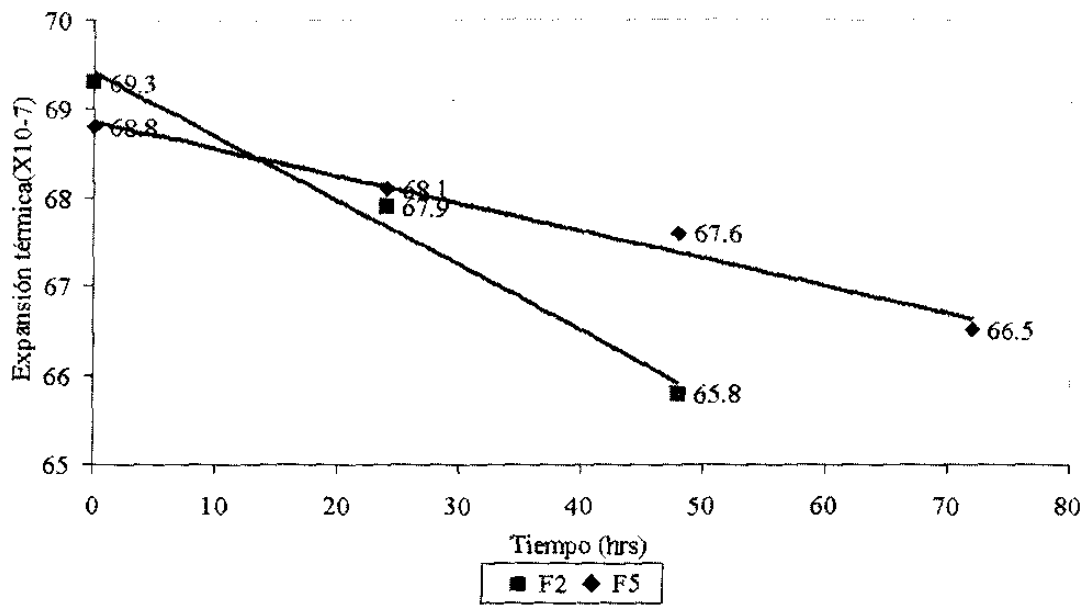


Figura 4-52 Cambio en el coeficiente de expansión térmica en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.

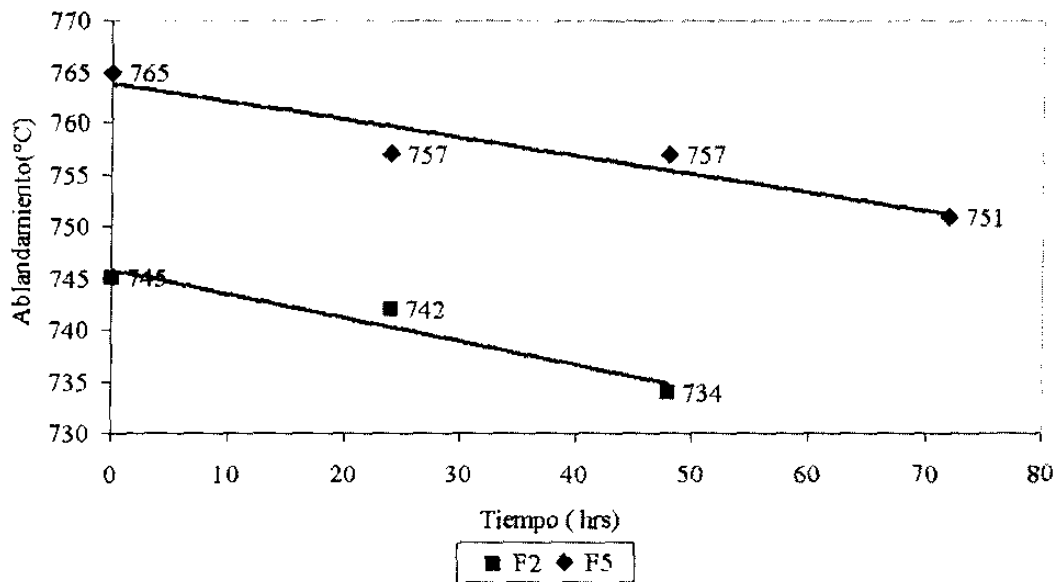


Figura 4-53 Cambio en la temperatura de ablandamiento en función del tiempo de residencia en el horno piloto a 1200°C.

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.

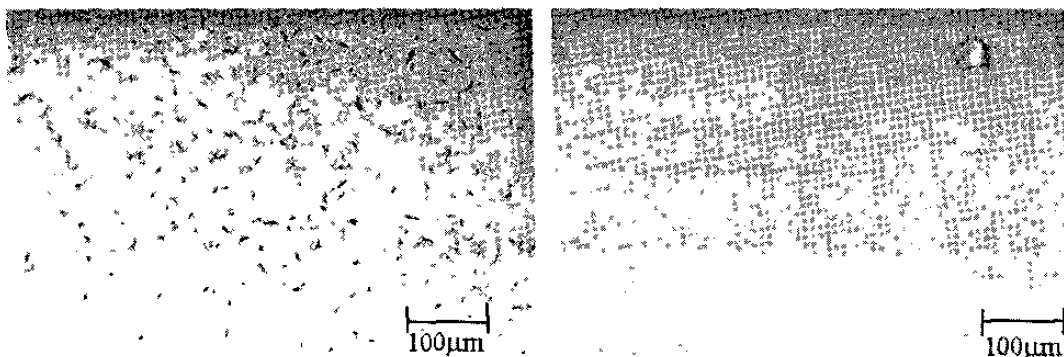


Figura 4-54 Imágenes por MO de la superficie interior de esferas de vidrio de las fórmulas F5(izquierda) y F4(derecha) obtenidas por el proceso de soplado.

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.

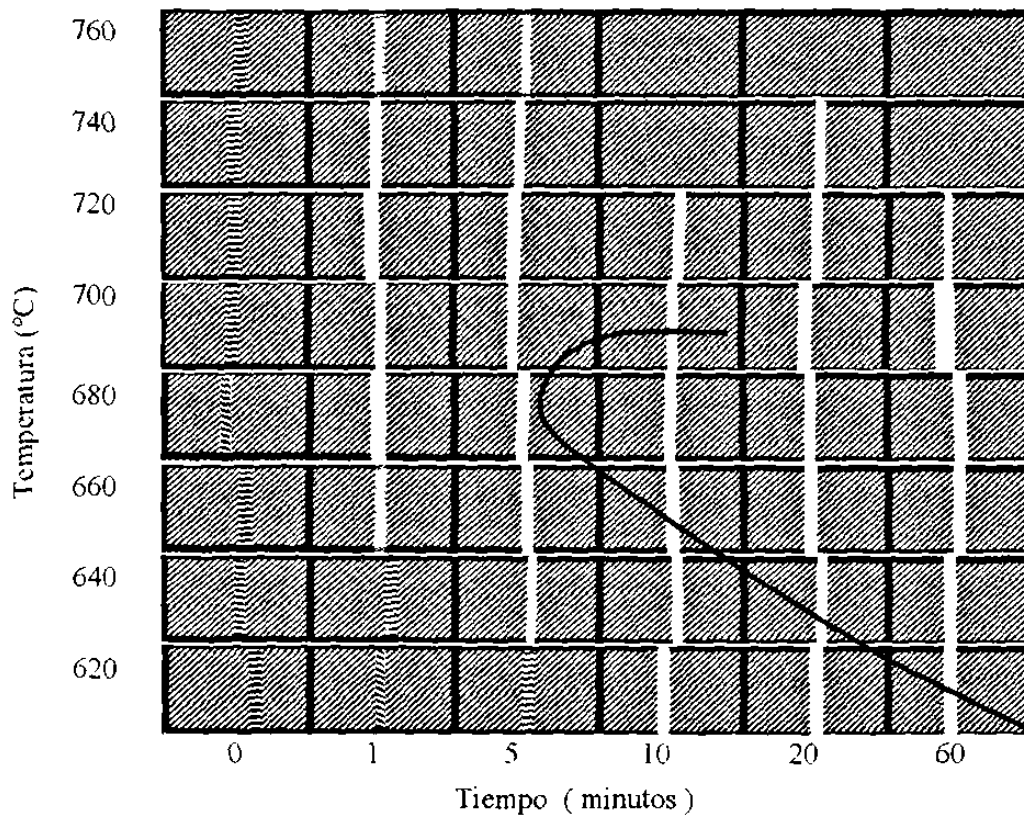


Figura 4-55 Comportamiento cualitativo TTO de fibras de vidrio de la fórmula F4.

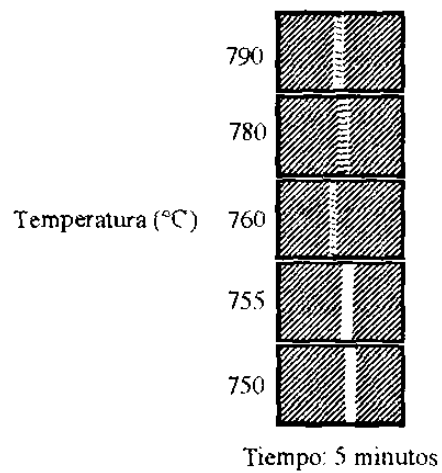


Figura 4-56 Pérdida de la opacidad en fibras de vidrio de la fórmula F4 en función de la temperatura a tiempo constante de 5 minutos.

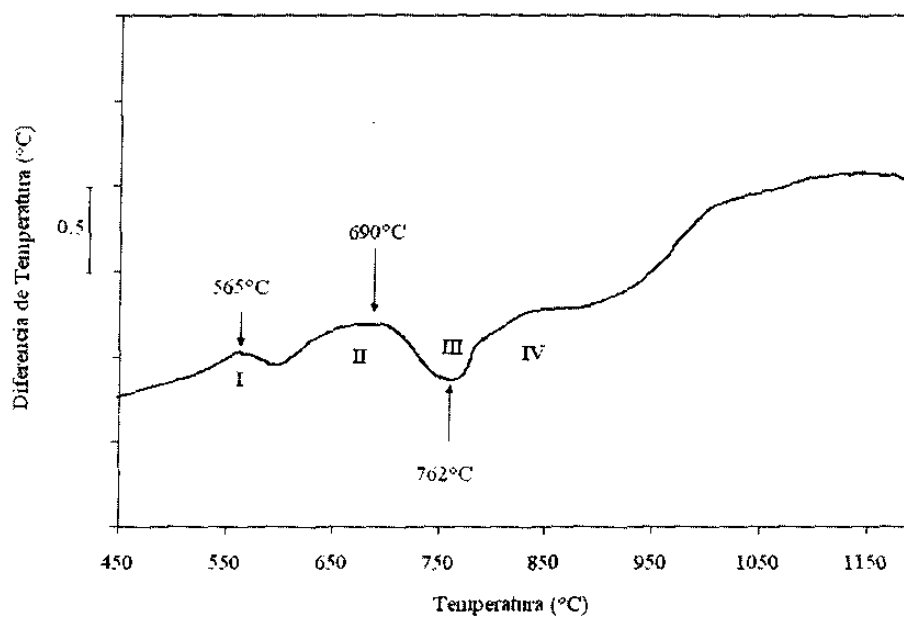


Figura 4-57 ATD de vidrio transparente (templado) de la fórmula F4 bajo calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

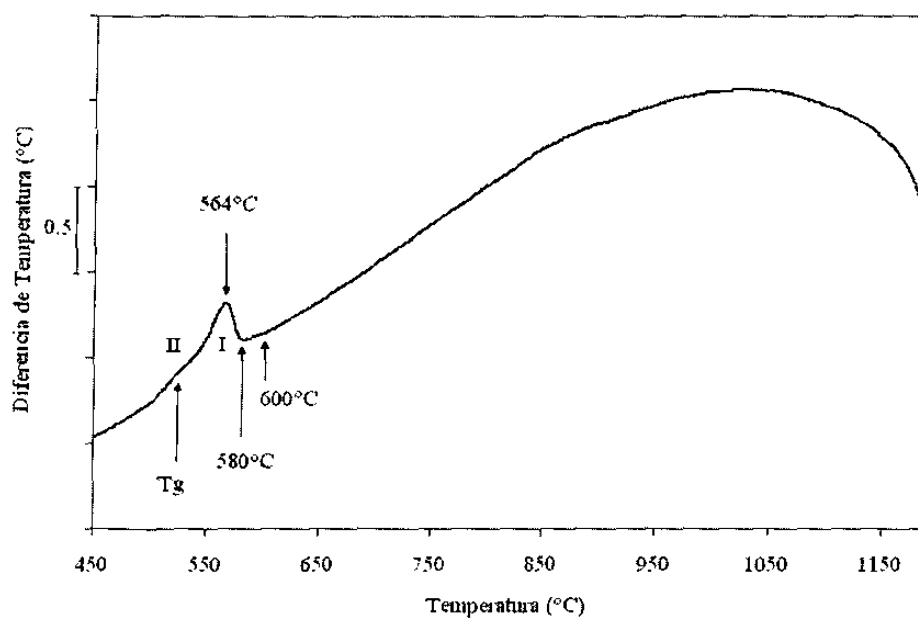


Figura 4-58 ATD de vidrio transparente (templado) de la fórmula F4 bajo enfriamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde una temperatura de 1200°C .

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.

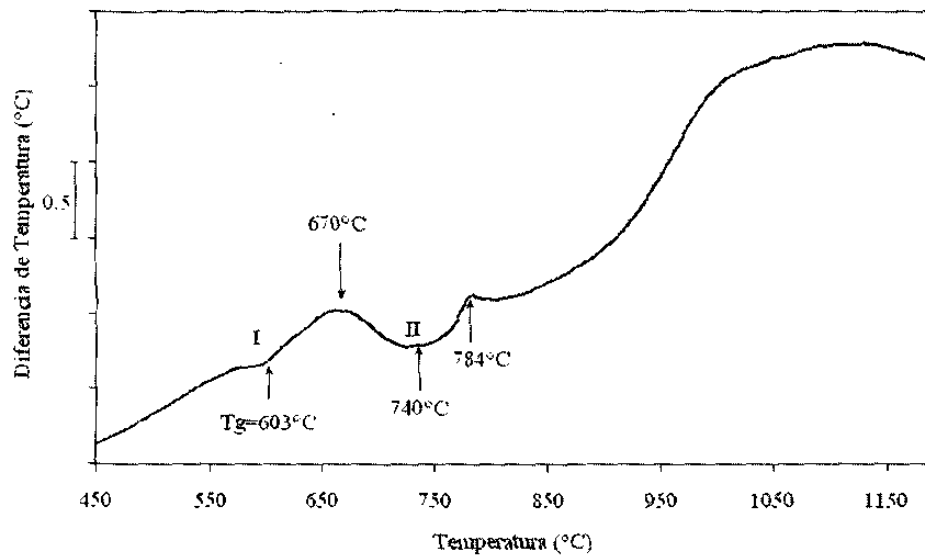


Figura 4-59 ATD de vidrio opaco de la fórmula F4 bajo calentamiento a 10°C/min.

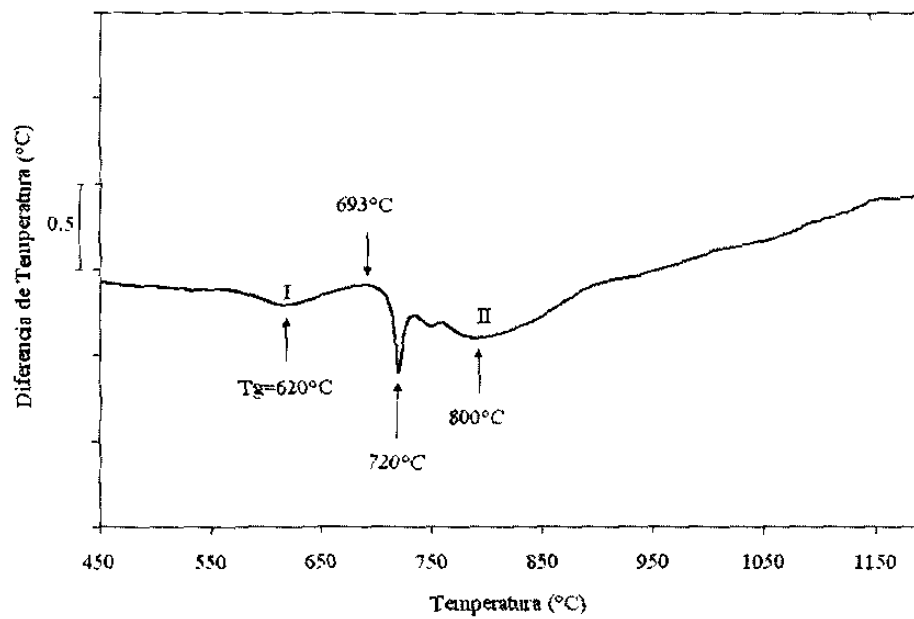


Figura 4-60 ATD de vidrio opaco de la fórmula F5 bajo calentamiento a 10°C/min.

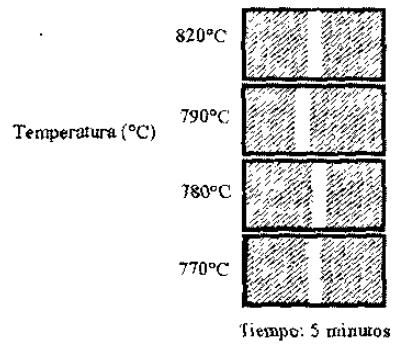


Figura 4-61 Fibras de vidrio de la fórmula F5 en función de la temperatura de tratamiento a tiempo constante de 5 minutos.

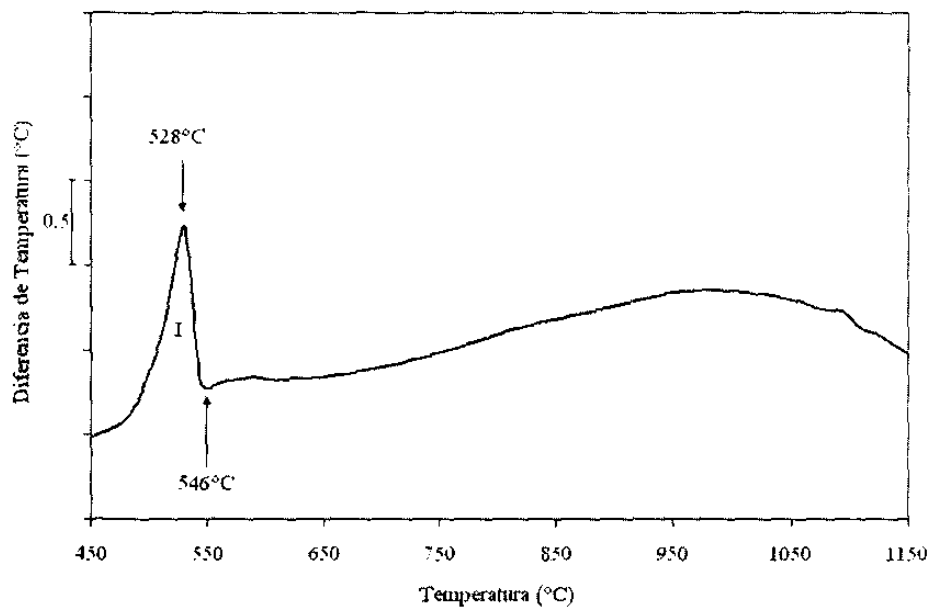


Figura 4-62 ATD de vidrio opaco de la fórmula F5 bajo enfriamiento a 10°C/min desde una temperatura de 1200°C.

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.

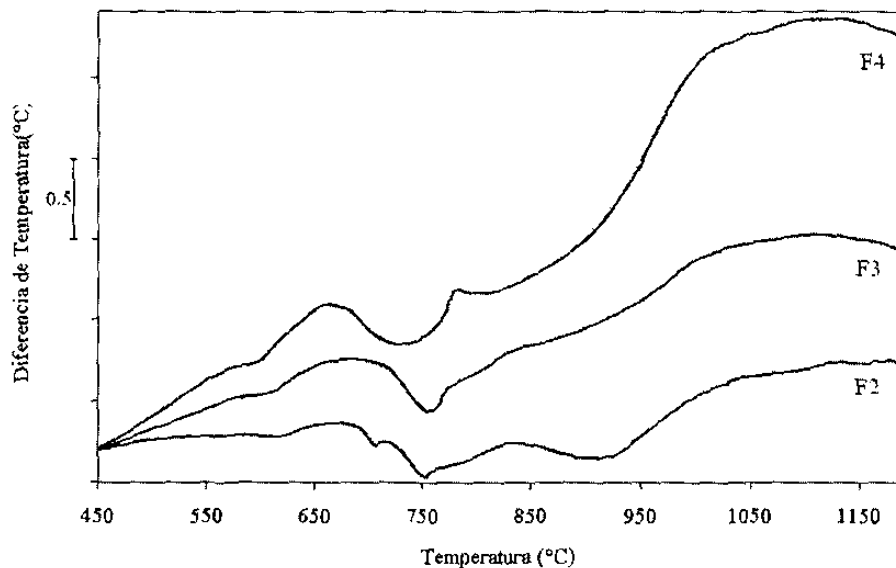


Figura 4-63 ATD de muestras de vidrio de las fórmulas F2, F3 y F4 desde su condición opaca, calentadas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

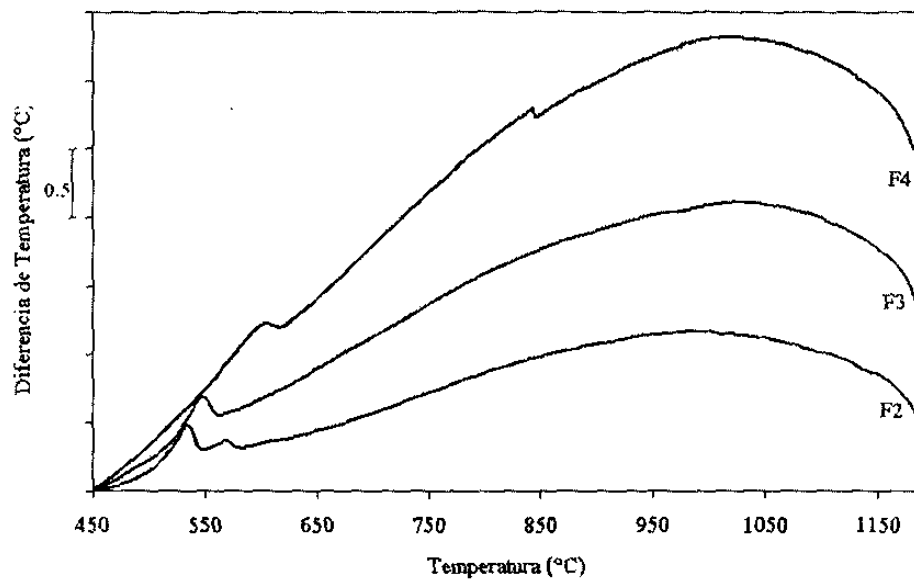


Figura 4-64 ATD de muestras de vidrio de las fórmulas F2, F3 y F4 desde su condición opaca, enfriadas a 10°C/min.

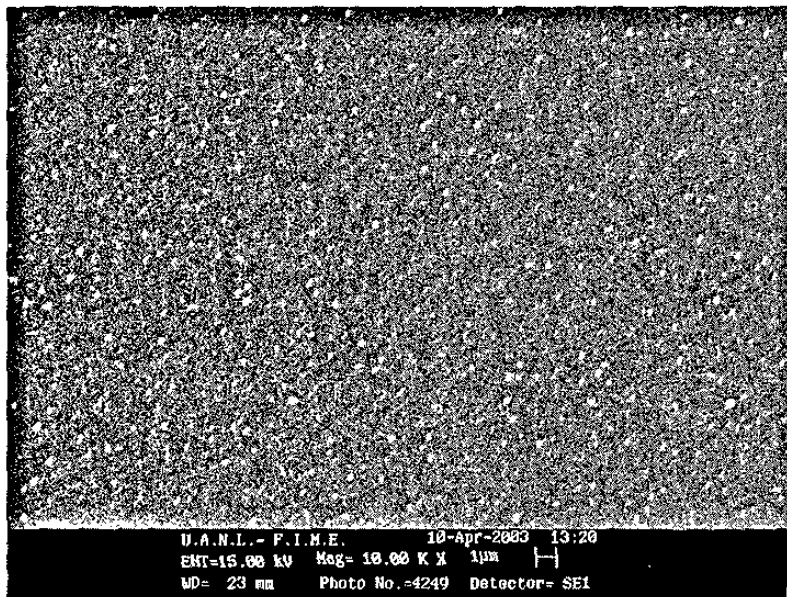


Figura 4-65 Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

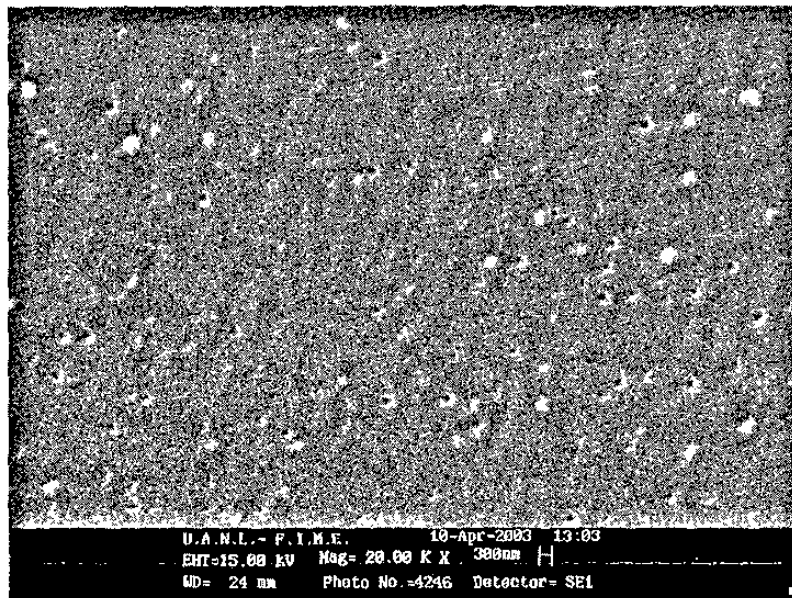


Figura 4-66 Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

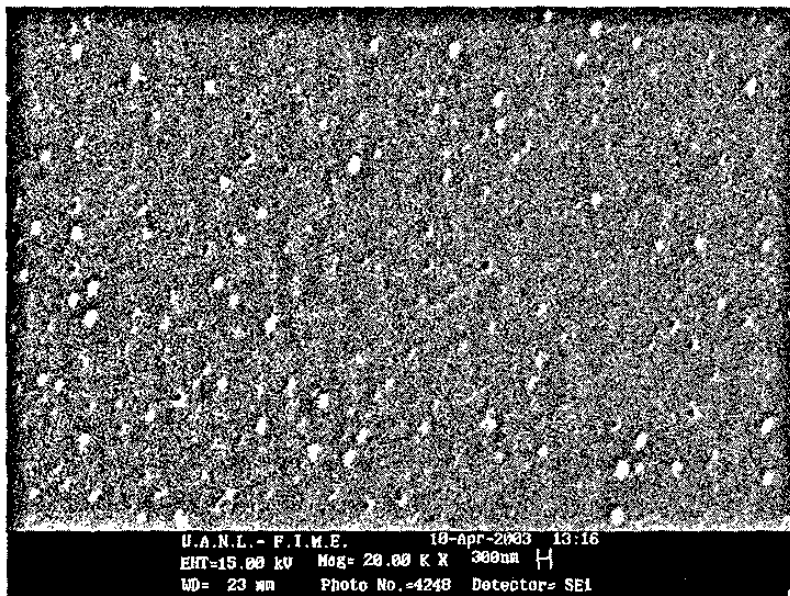


Figura 4-67 Partículas de la fase opacificante desarrollada por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 60 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

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 .

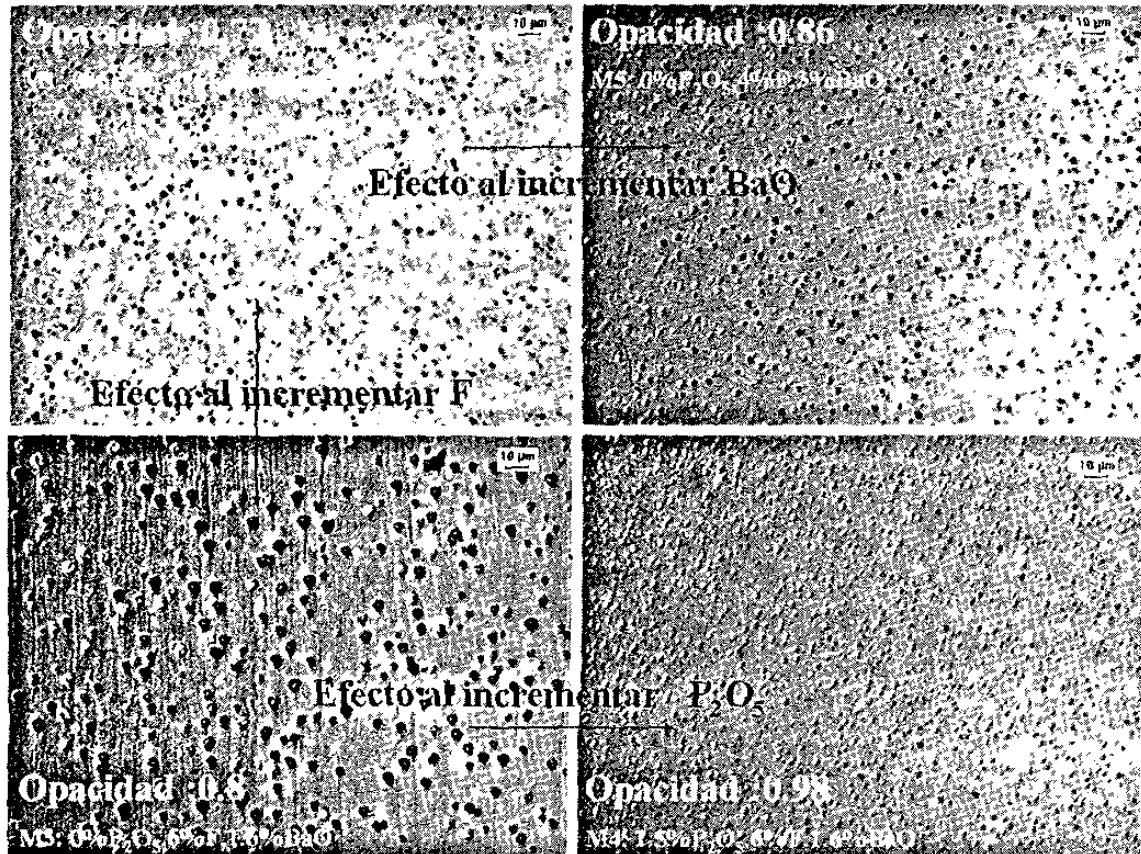


Figura 4-68 Imágenes por MO del efecto del incremento en F, BaO y P_2O_5 en el tamaño y dispersión de la fase opacificante bajo enfriamiento lento en horno.

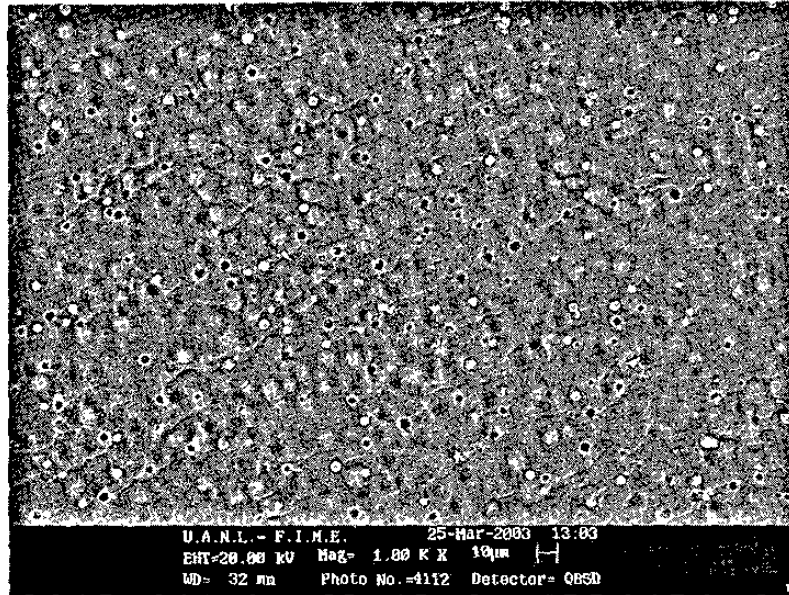


Figura 4-69 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.

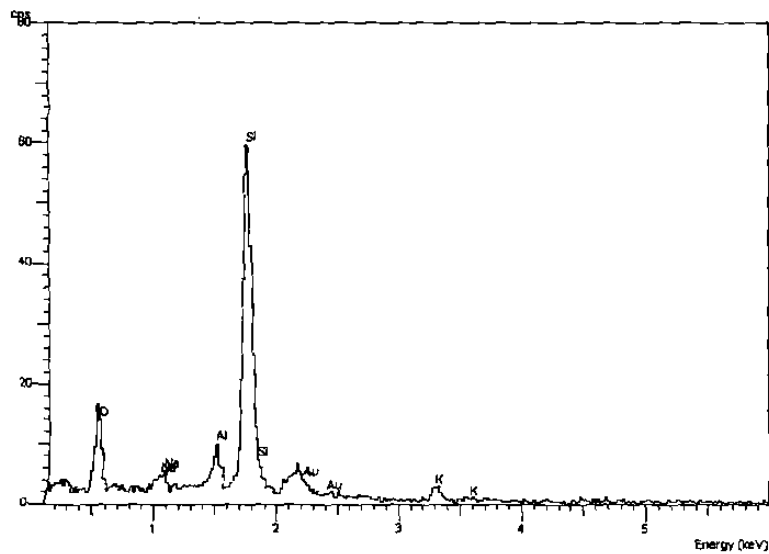


Figura 4-70 Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la Fórmula M3 obtenida bajo enfriamiento lento en horno. No se detectan F, Ca y Ba.

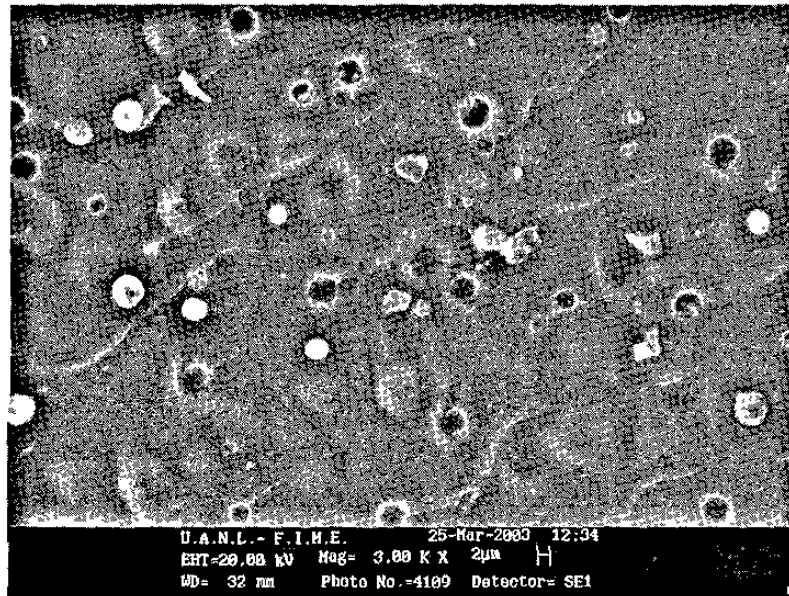


Figura 4-71 Las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M3 enfriado lentamente en horno alcanzan un diámetro de hasta 5 μm . MEB-IES superficie de fractura, sin ataque.

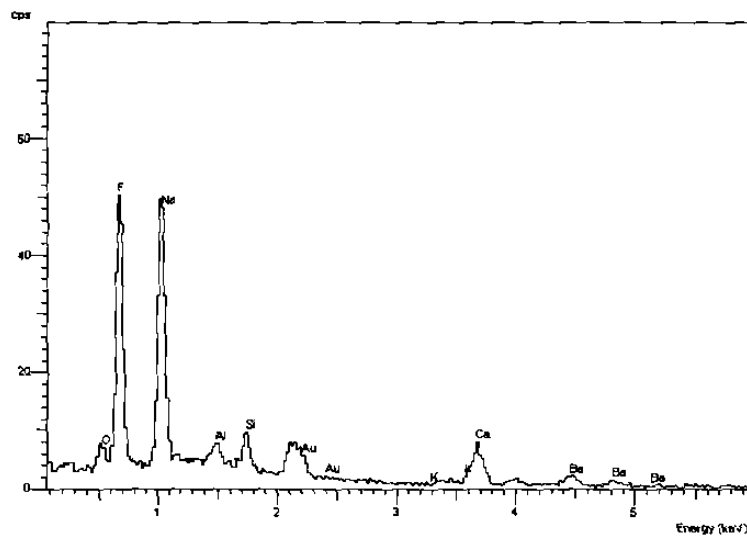


Figura 4-72 Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. Las partículas contienen principalmente F, Na, Ca y Ba.

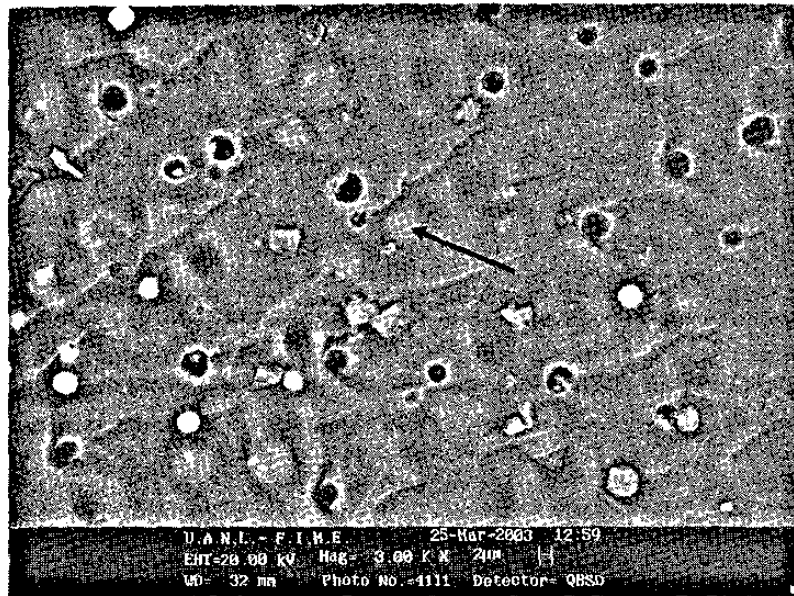


Figura 4-73 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en el horno. En la figura se indica una segunda fase de mayor tamaño. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.

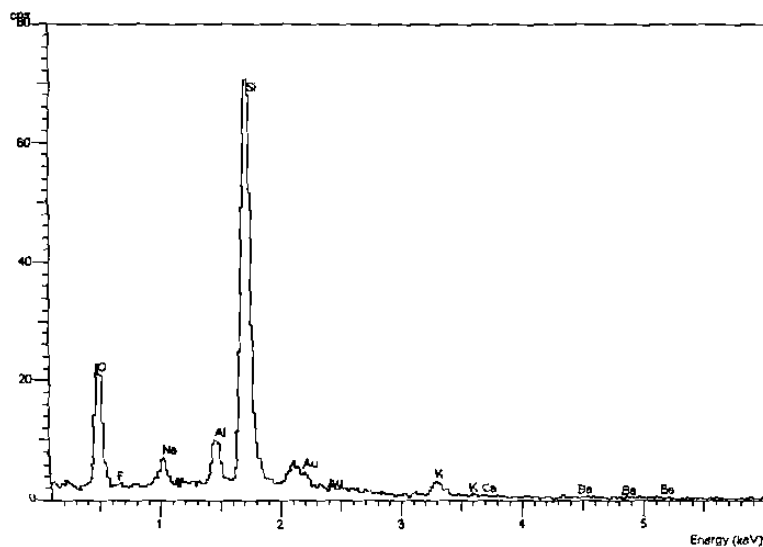


Figura 4-74 Espectro de composición por EDS de las fases indicadas en la figura anterior, encontradas en el vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. El espectro de composición es similar al de la matriz.

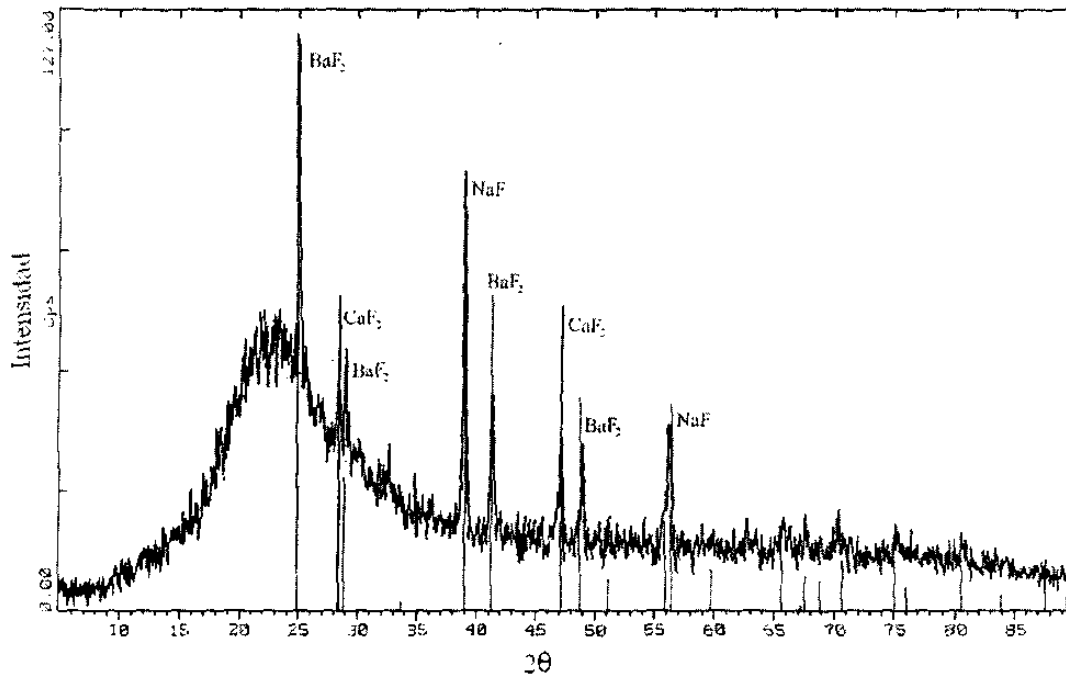


Figura 4-75 Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de vidrio de la fórmula M3 enfriada lentamente en el horno. Se detectan cristales de NaF , BaF_2 y CaF_2 .

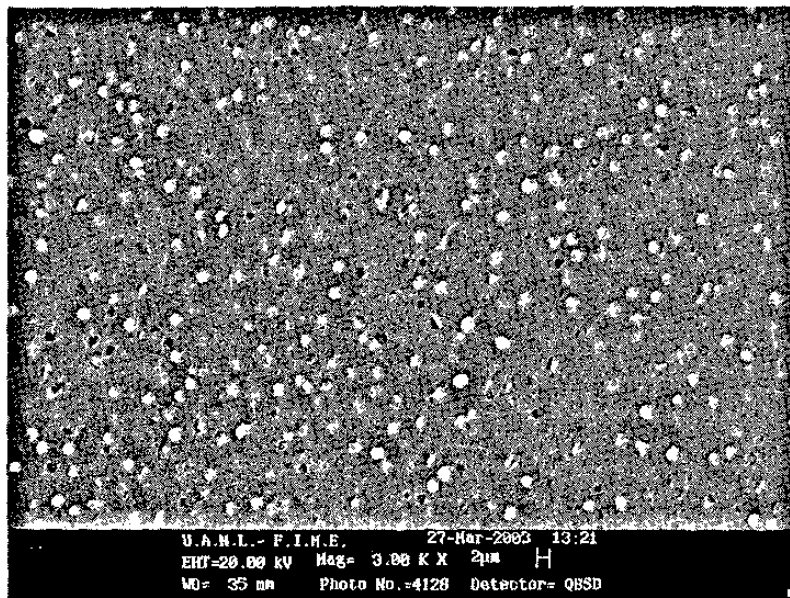


Figura 4-76 Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M6, bajo enfriamiento lento en el horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.

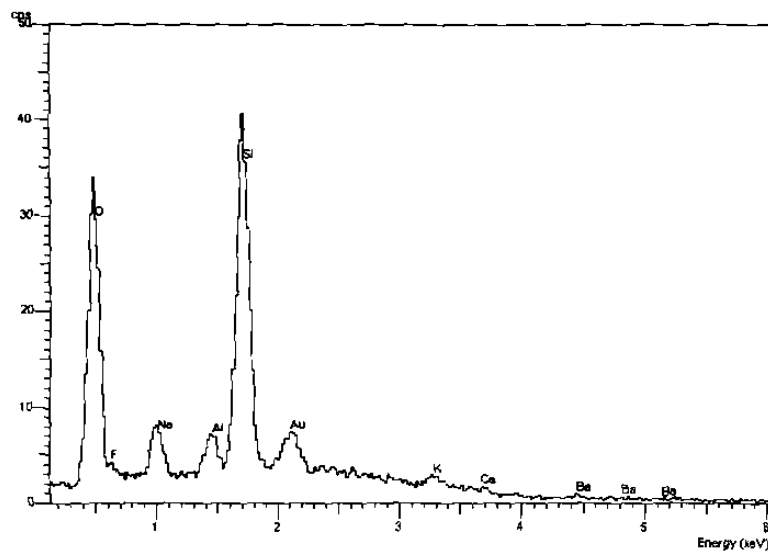


Figura 4-77 Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la Fórmula M6 obtenida bajo enfriamiento lento en el horno. No se detectan F, Ca y Ba.

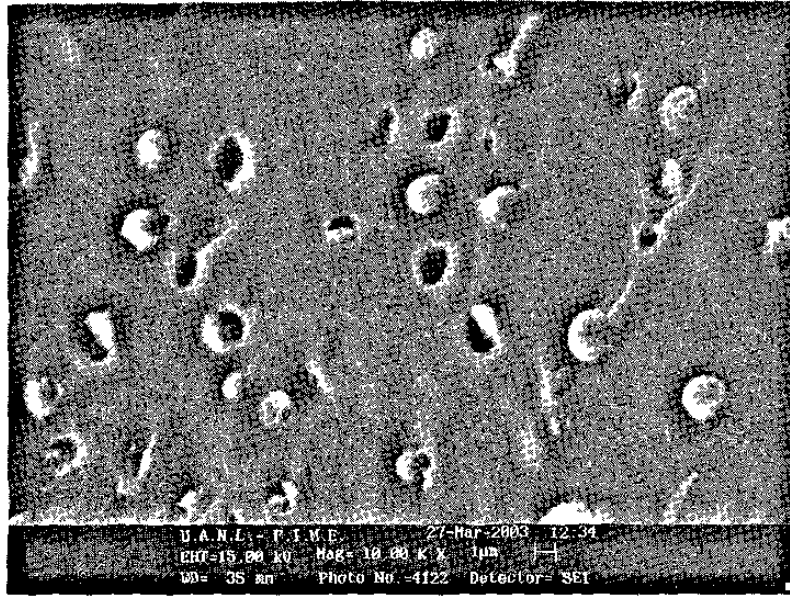


Figura 4-78 Partículas opacificantes de hasta $2\ \mu\text{m}$ de diámetro en el vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque.

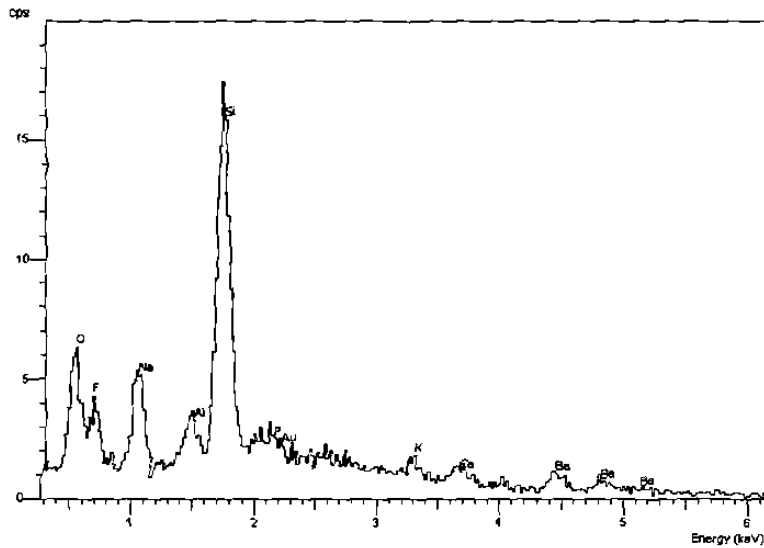


Figura 4-79 Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. En ellas se concentran los agentes opacificantes F, Na, Ca, Ba, P; además de detectarse Si, O, K y Al.

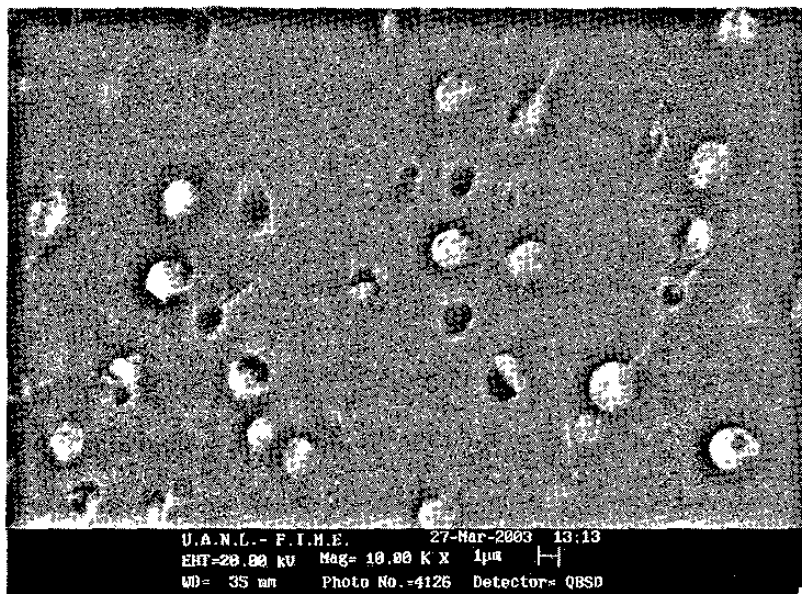


Figura 4-80 Partículas opacificantes de hasta 2 μm de diámetro en el vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque.

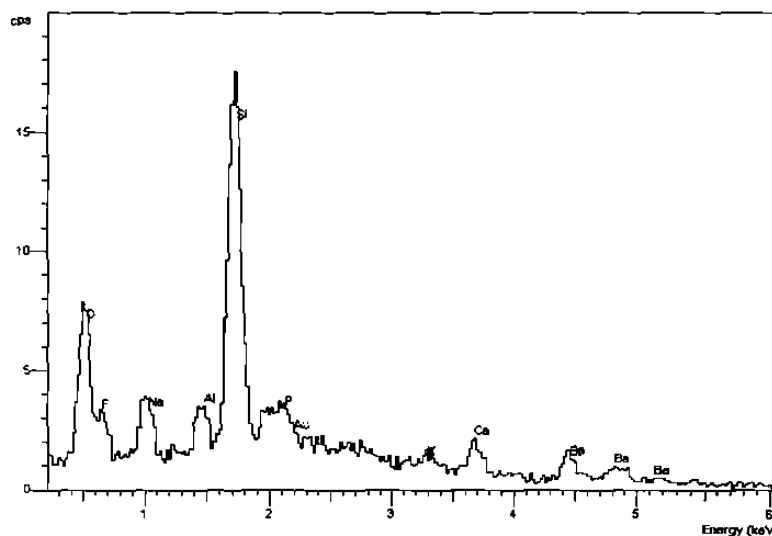


Figura 4-81 Espectro de composición EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M6 enfriado lentamente en horno. En ellas se concentran los agentes opacificantes F, Na, Ca, Ba, P; además de detectarse Si, O y Al.

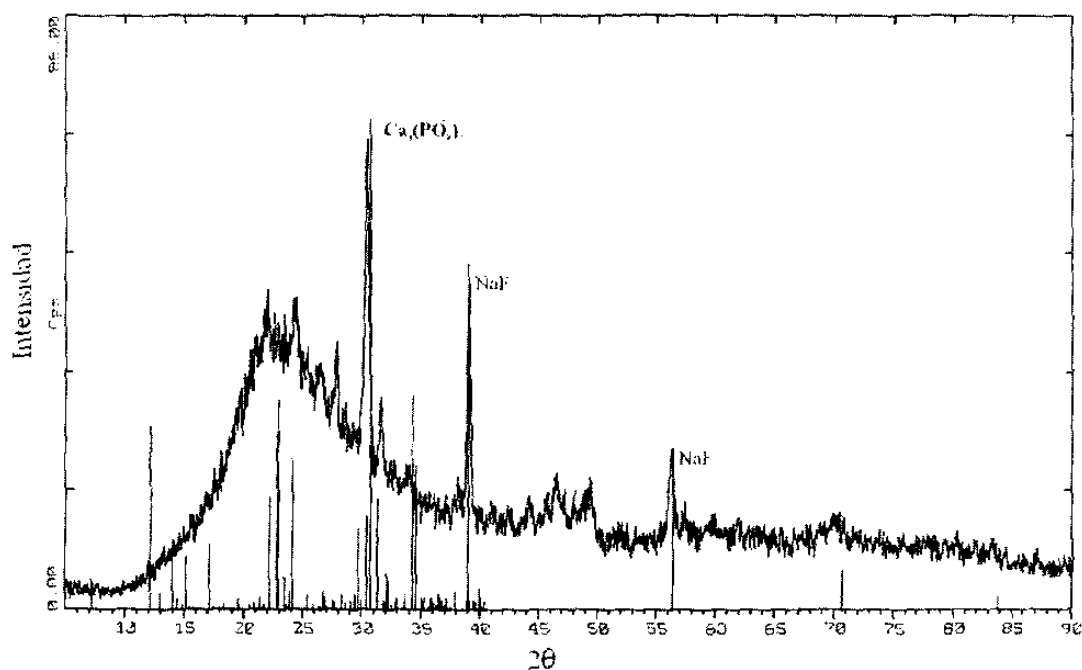


Figura 4-82 Patrón de difracción de Rayos-X de la muestra M6 enfriada lentamente en horno. Los picos espectrales corresponden a la detección de cristales de NaF y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

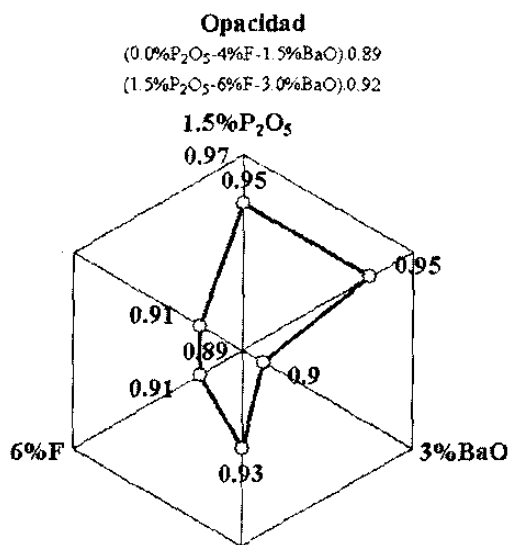


Figura 4-83 Efecto del incremento en P₂O₅, F y BaO en la opacidad de los vidrios de las fórmulas M respecto a la fórmula M1 que contiene 0%P₂O₅, 4%F y 1.5%BaO.

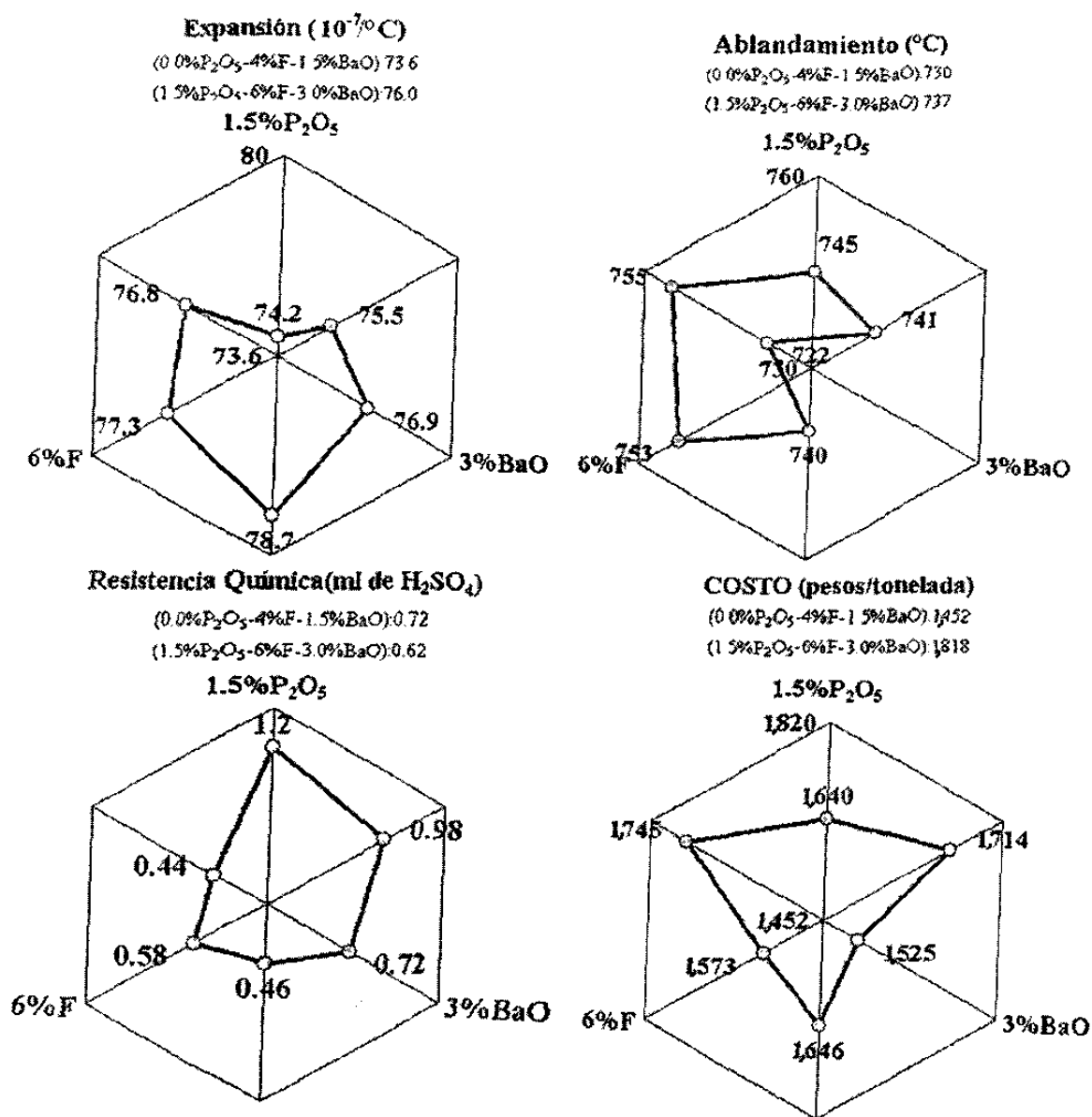


Figura 4-84 Efecto del incremento en P_2O_5 , F y BaO en las propiedades de los vidrios de las fórmulas M respecto a las propiedades de la fórmula M1 que contiene 0% P_2O_5 , 4%F y 1.5%BaO.

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.

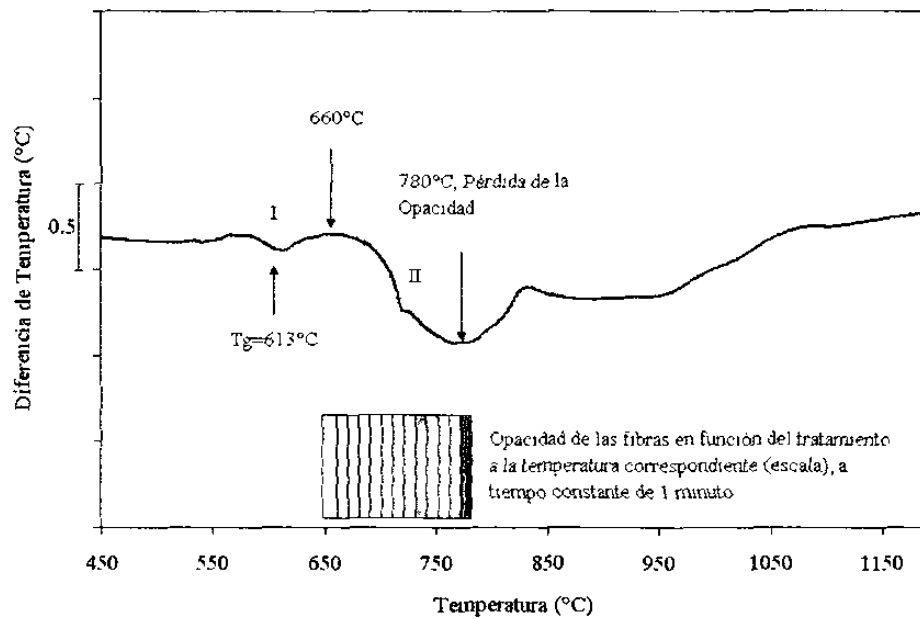


Figura 4-85 ATD del vidrio de la fórmula M3 mostrando que la opacidad se pierde alrededor de los 780°C, en el mínimo de la zona II.

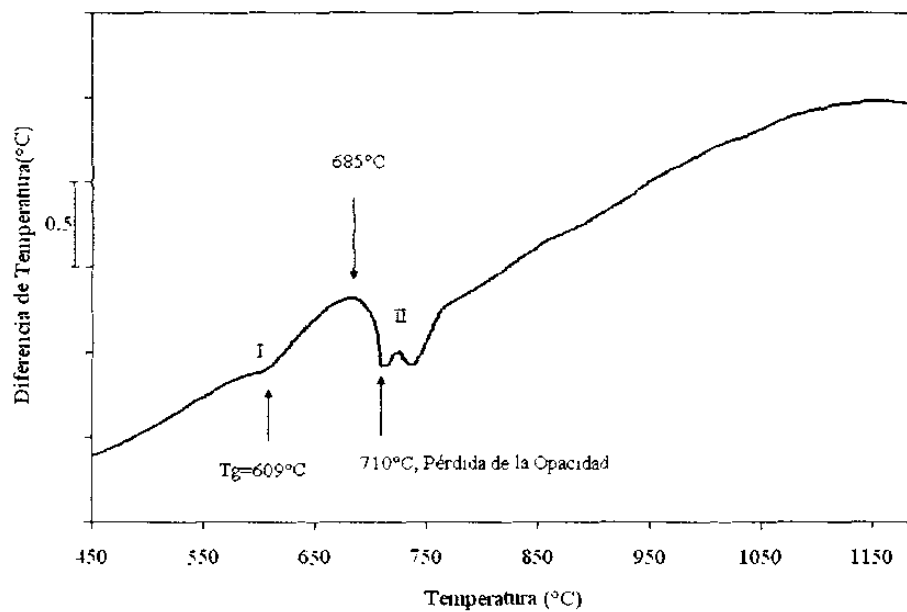


Figura 4-86 ATD del vidrio de la fórmula M6 mostrando que la opacidad se pierde alrededor de los 710°C.

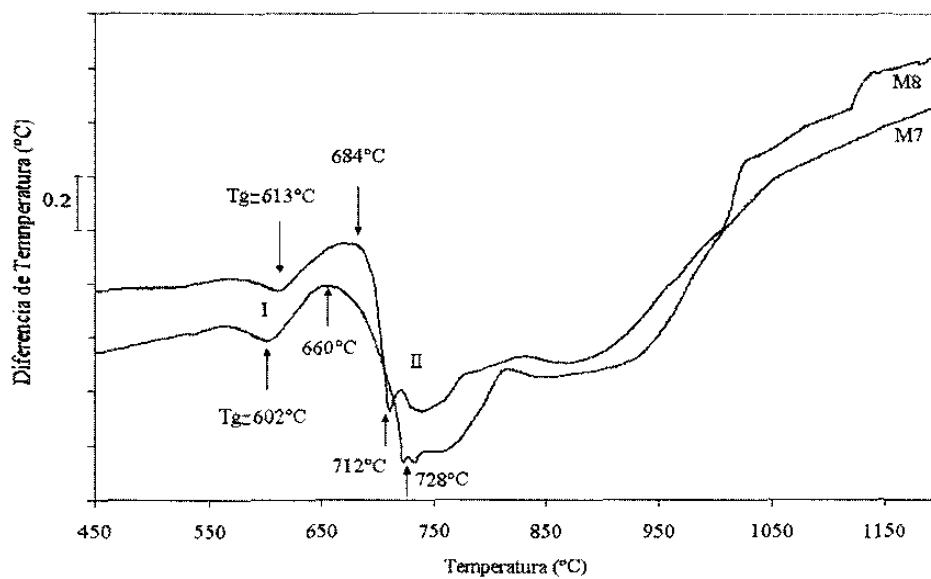


Figura 4-87 ATD de vidrios de las fórmulas M7 y M8 durante el calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

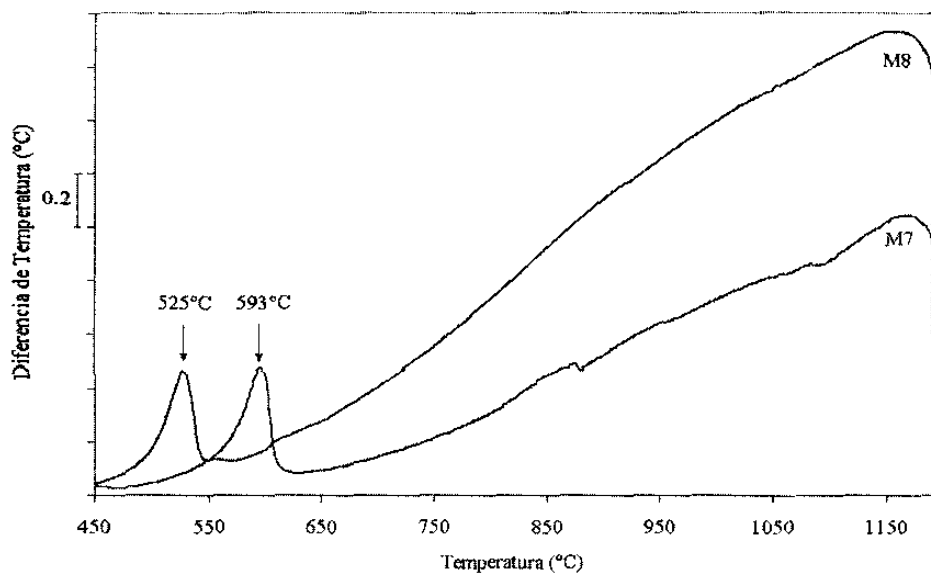


Figura 4-88 ATD de vidrios de las fórmulas M7 y M8 durante el enfriamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

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.

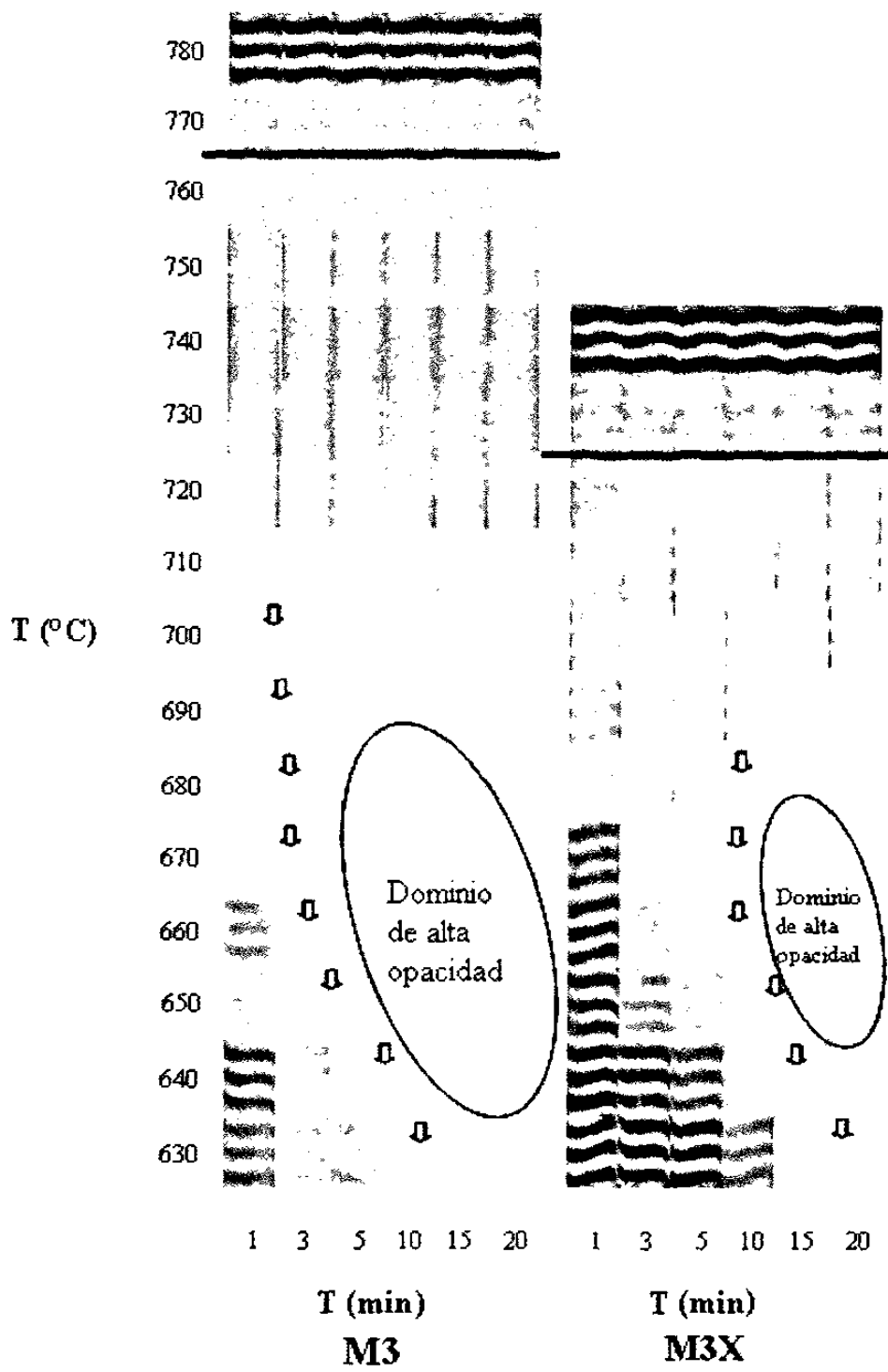


Figura 4-89 Comportamiento TTO de vidrios de las fórmulas M3 y M3X.

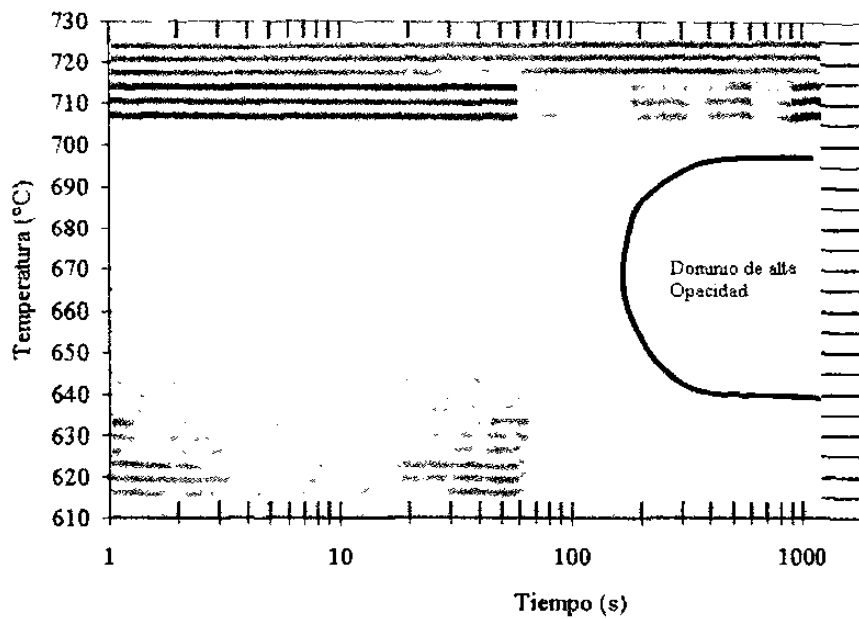


Figura 4-90 Comportamiento cualitativo TTO del vidrio de la Fórmula M6.

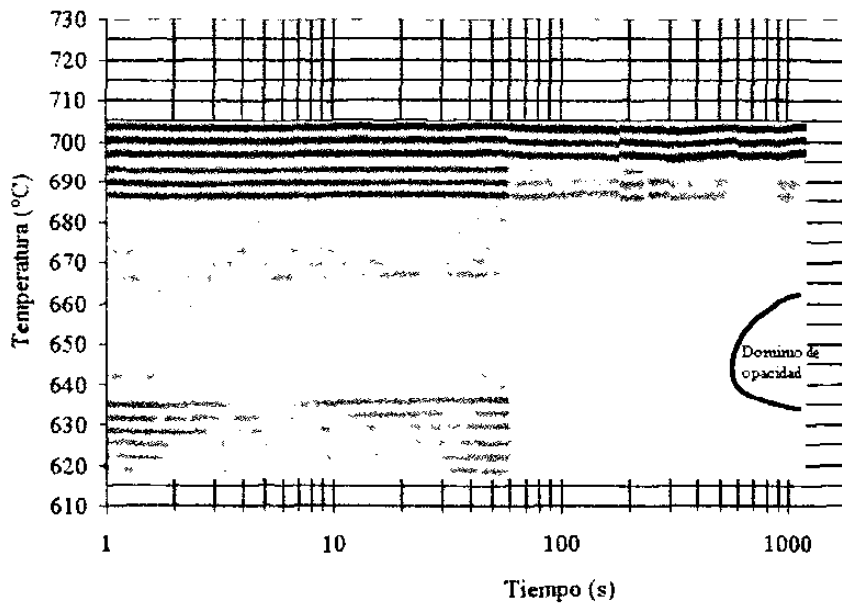


Figura 4-91 Comportamiento cualitativo TTO del vidrio de la Fórmula M6X.

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.

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)			
			#	4%F	#	5%F
%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 .

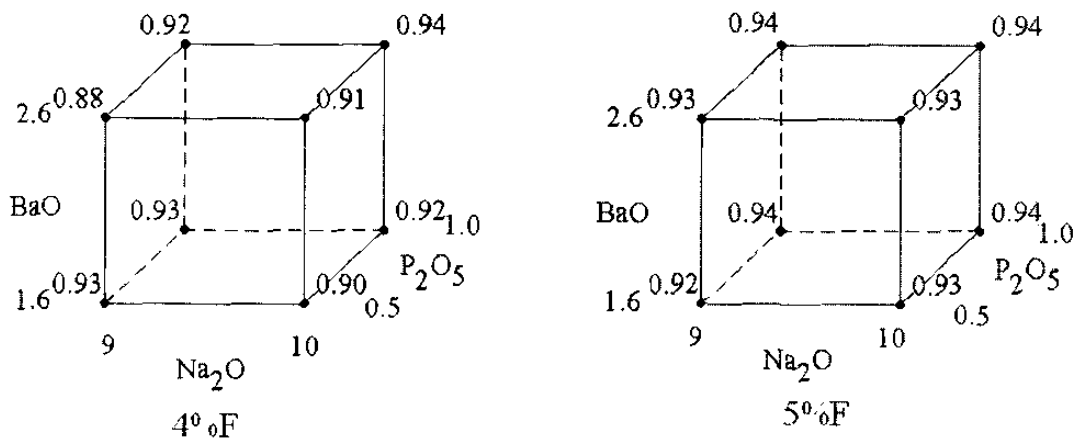


Figura 4-92 Representación gráfica de las medidas de opacidad de las fórmulas M3X.

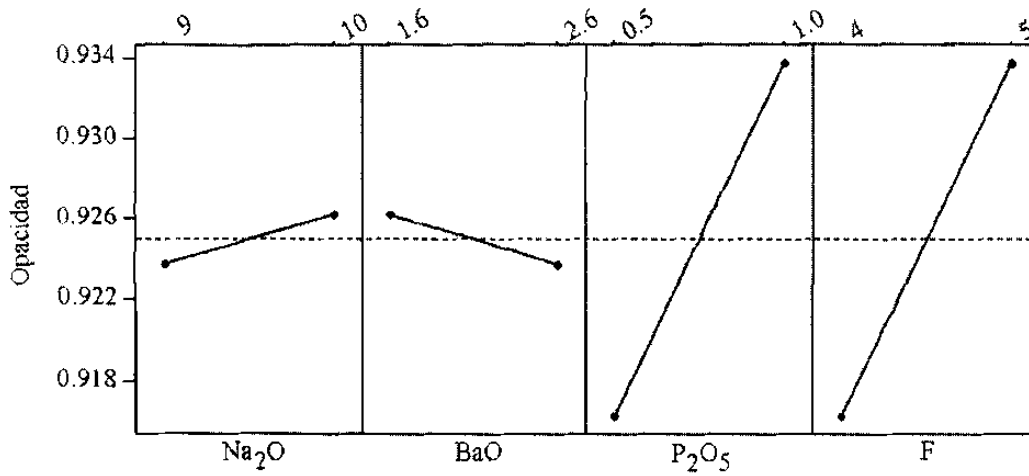


Figura 4-93 Efecto principal de los elementos Na₂O, BaO, P₂O₅ y F en la opacidad de vidrios de la fórmula M3X.

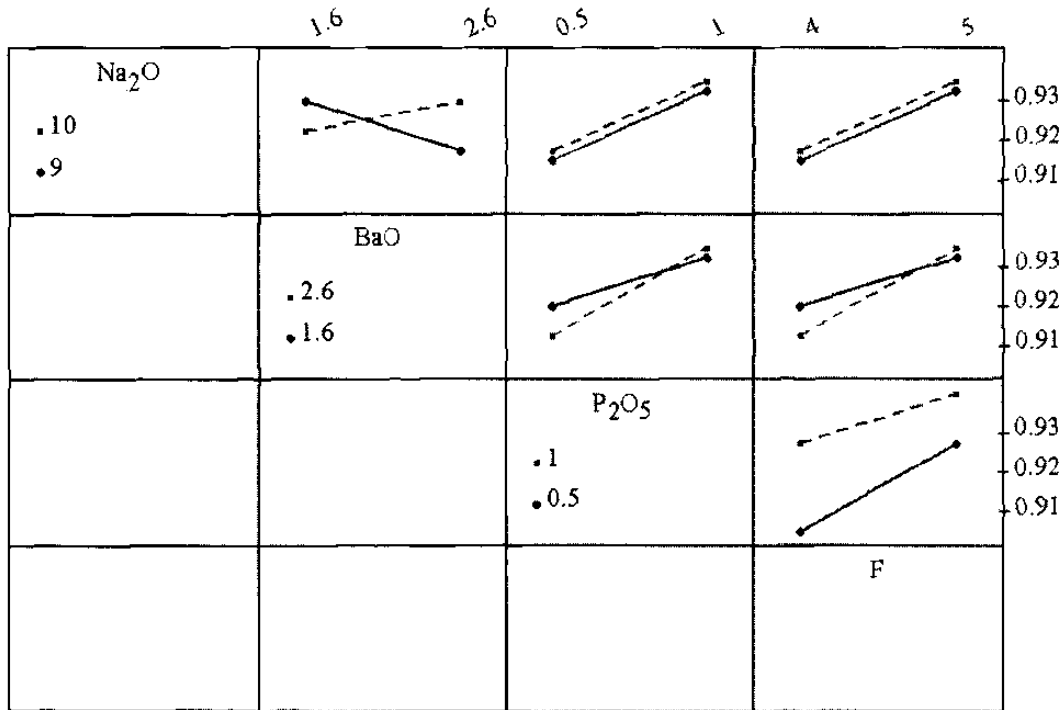


Figura 4-94 Representación gráfica de las interacciones del Na₂O, BaO, P₂O₅ y F respecto a la opacidad.

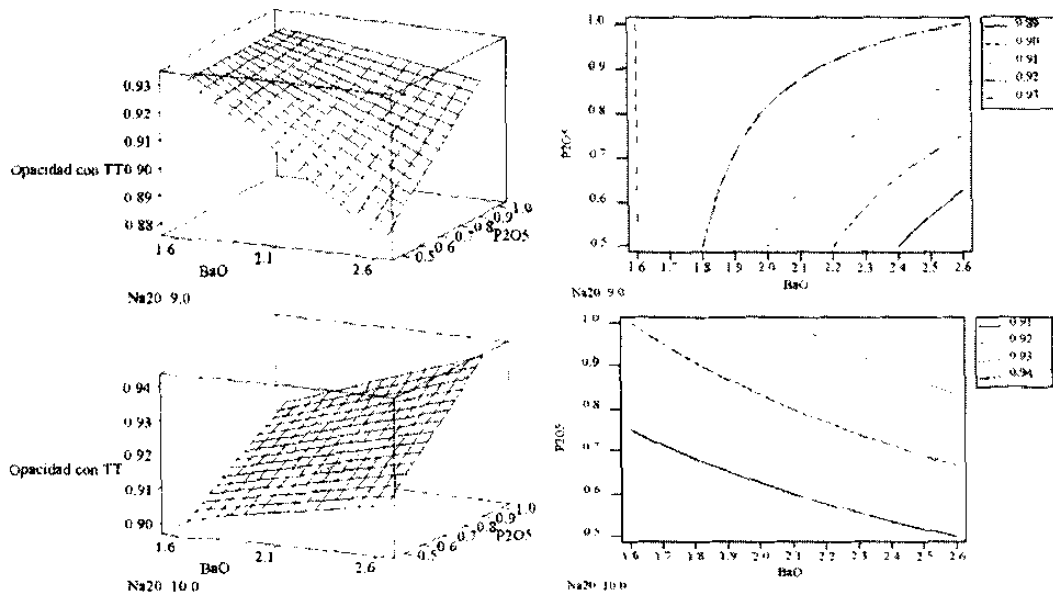


Figura 4-95 Superficies de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de BaO y P₂O₅, para 9 y 10% de Na₂O y 4%F.

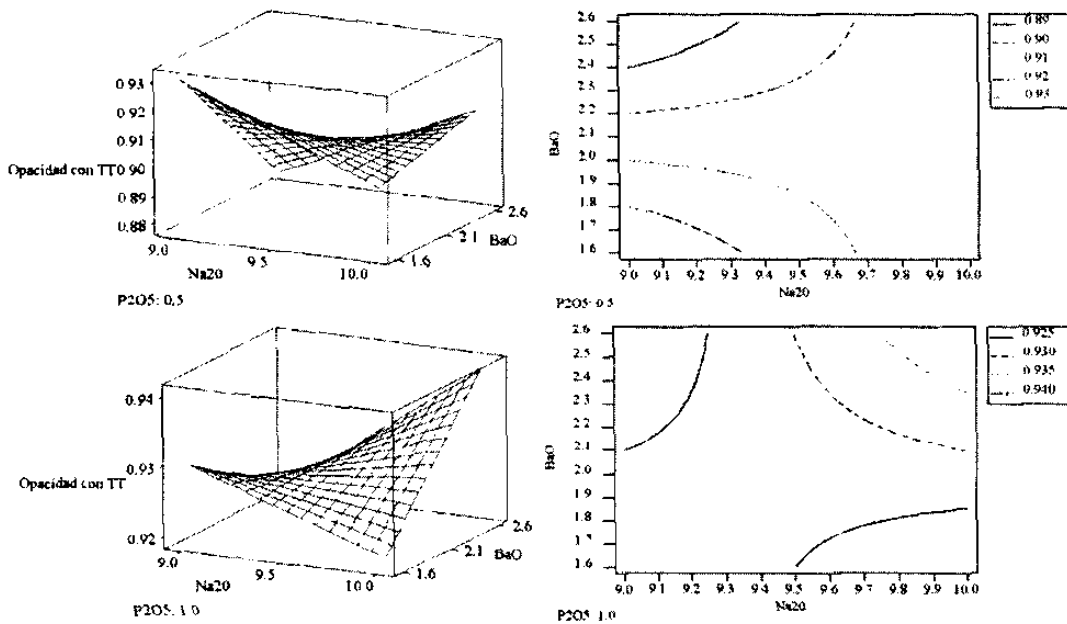


Figura 4-96 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de Na₂O y BaO. Para 0.5 y 1% de P₂O₅ y 4% de F.

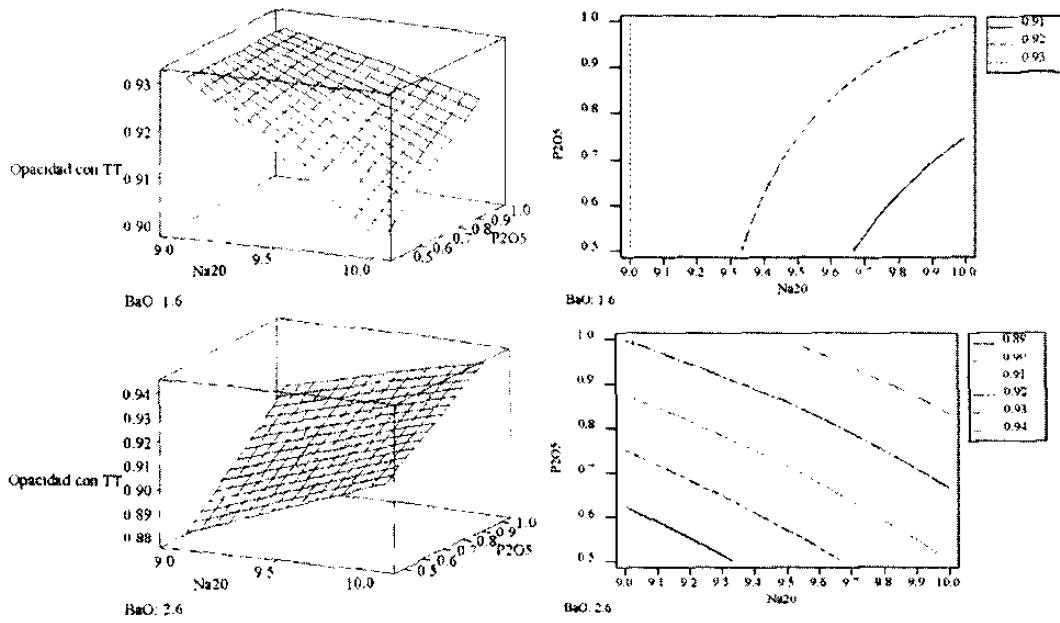


Figura 4-97 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de Na₂O y P₂O₅. Para 1.6%, 2.6% de BaO y 4% de F.

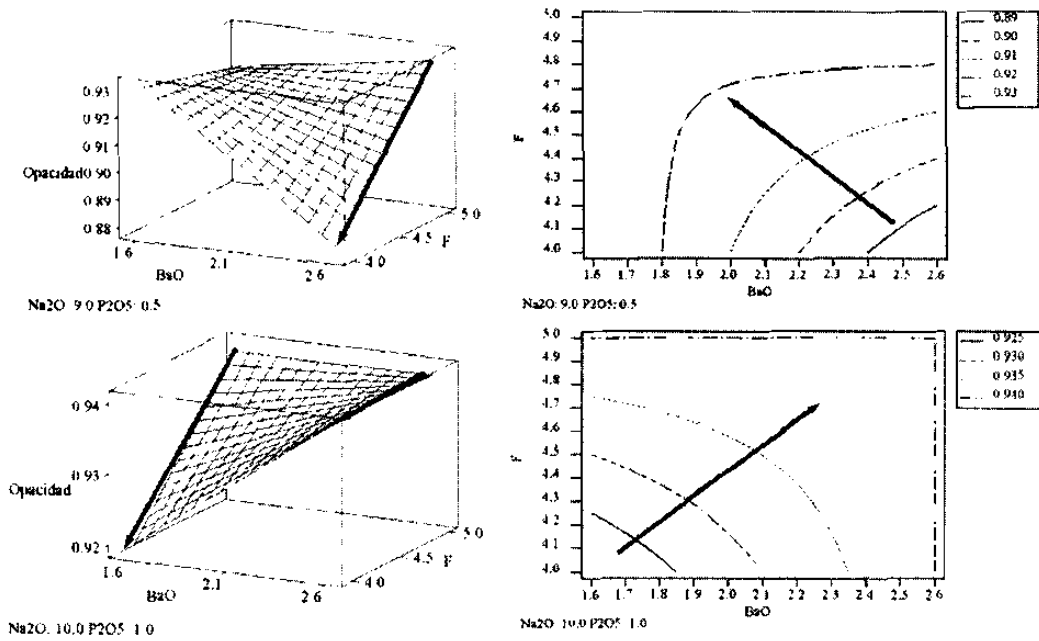


Figura 4-98 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de F y BaO. A concentración constante de 9%Na₂O-0.5%P₂O₅ y 10%Na₂O-1%P₂O₅.

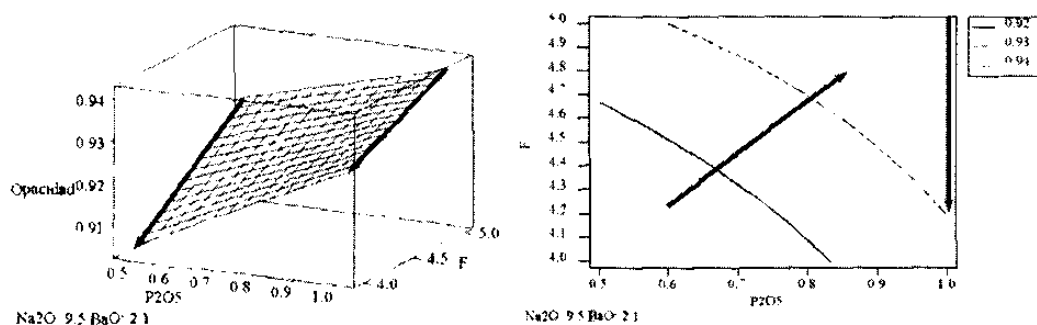


Figura 4-99 Superficie de respuesta y líneas de iso-opacidad en función del contenido de F y BaO. Para 9.5% de Na₂O y 2.1% de BaO.

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			Enfriamiento a 10°C/min		
	Transformación endotérmica, pérdida de opacidad.			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

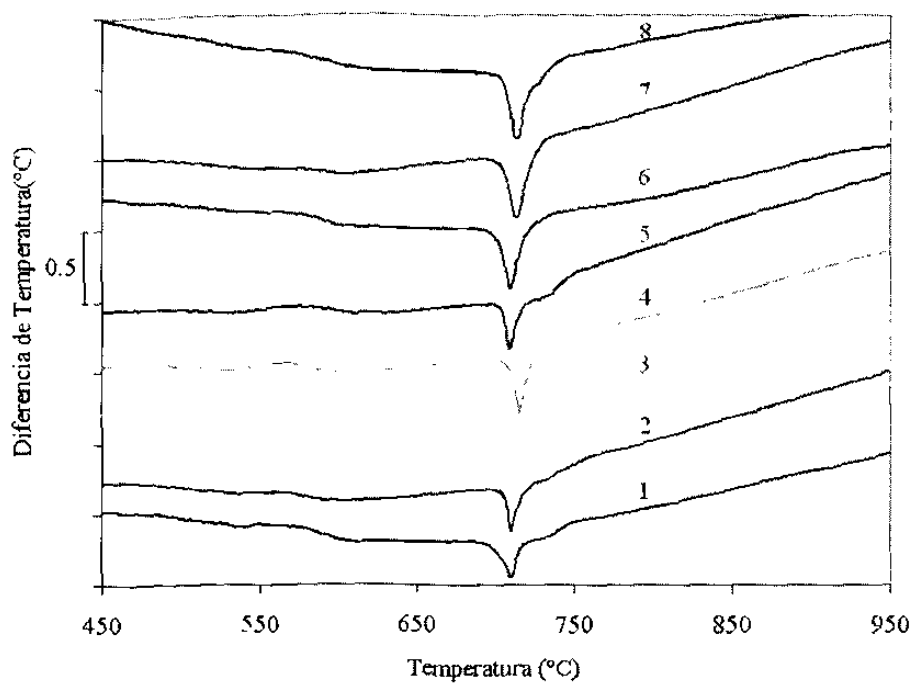


Figura 4-100 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

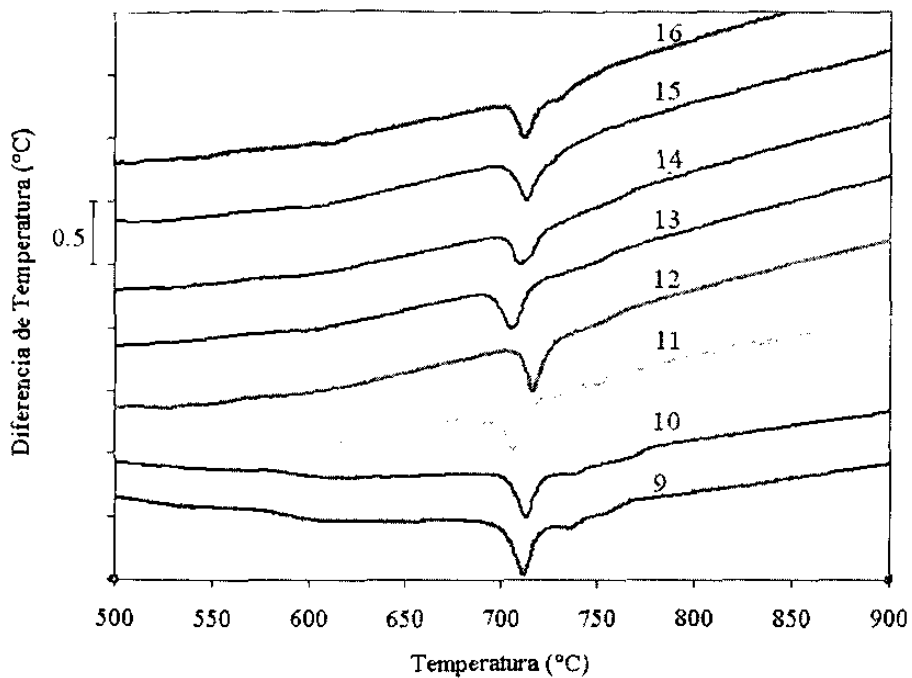


Figura 4-101 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

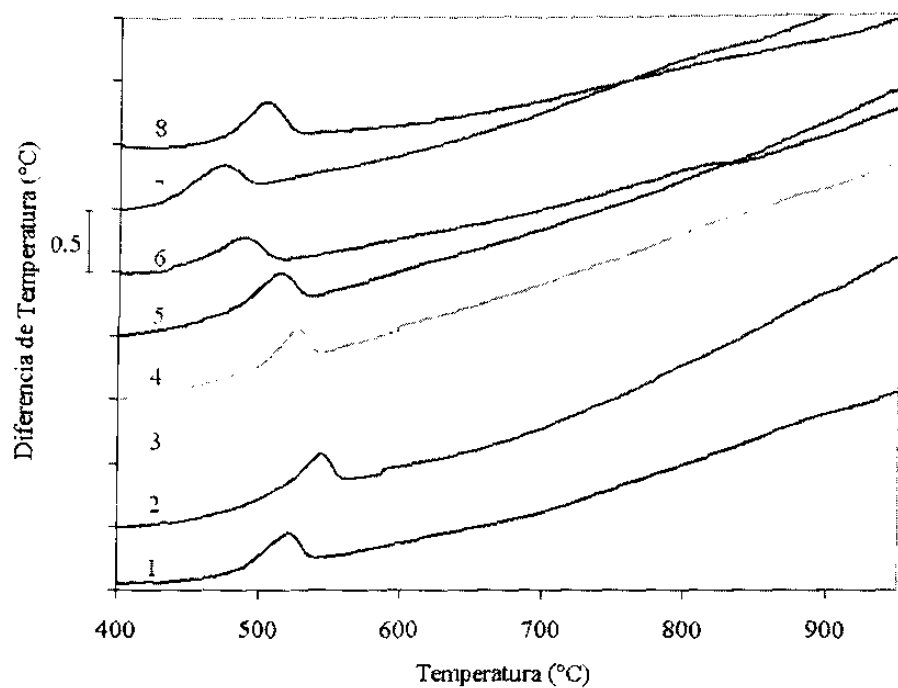


Figura 4-102 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-1 hasta M3X-8, bajo enfriamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

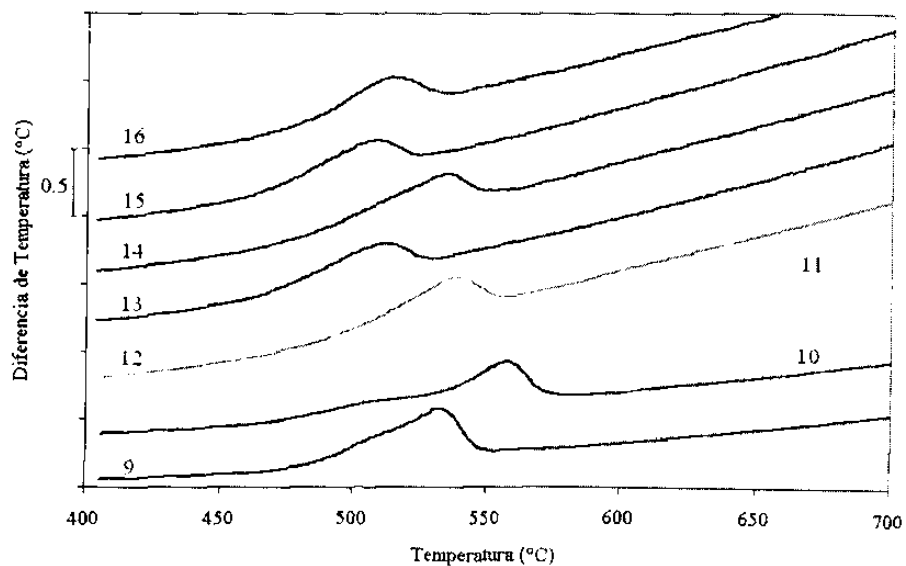


Figura 4-103 ATD de los vidrios de las fórmulas M3X-8 hasta M3X-16, bajo enfriamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

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

Óxidos 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, 34in/min, 72in/zona, 11zonas

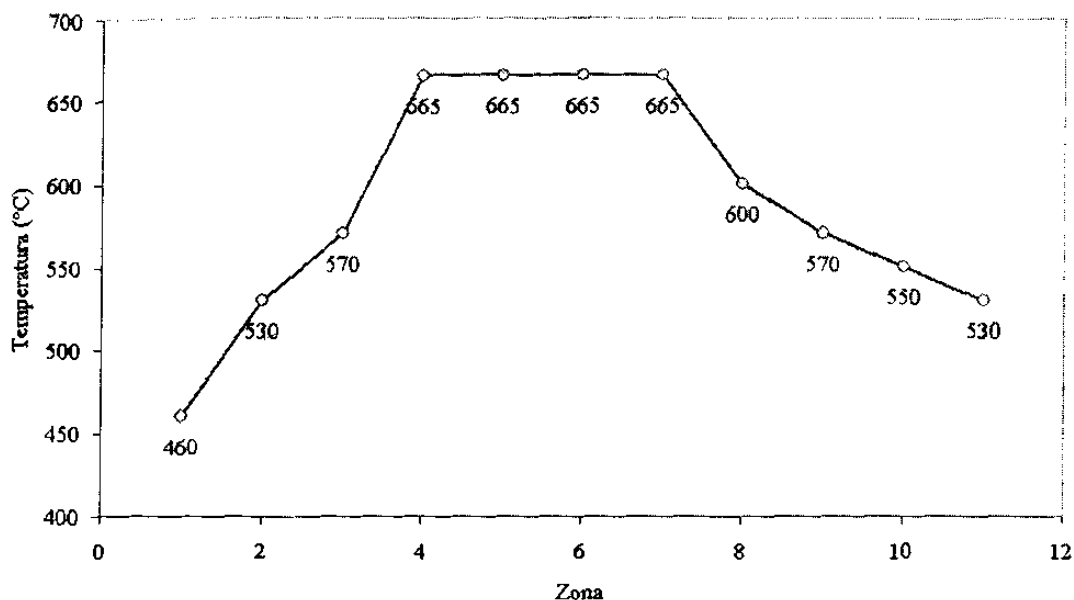


Figura 4-104 Curva de decorado estándar, horno de recocido para vidrio Termocrisa.

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

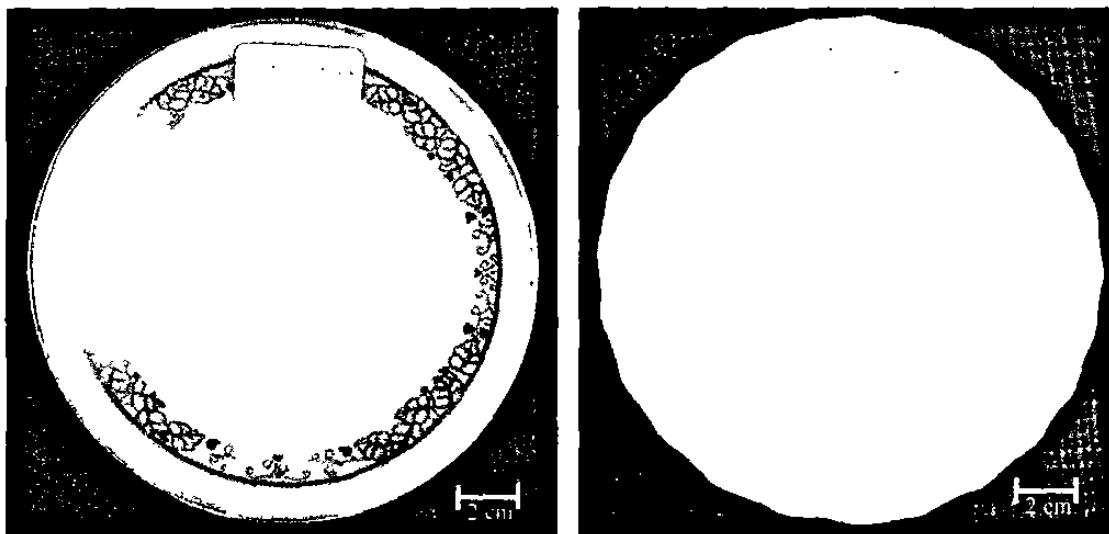


Figura 4-105 Comparación entre platos producidos con vidrio Termocrisa y fórmulas M3X después del tratamiento térmico en horno de decorado a 665°C por 12 minutos.

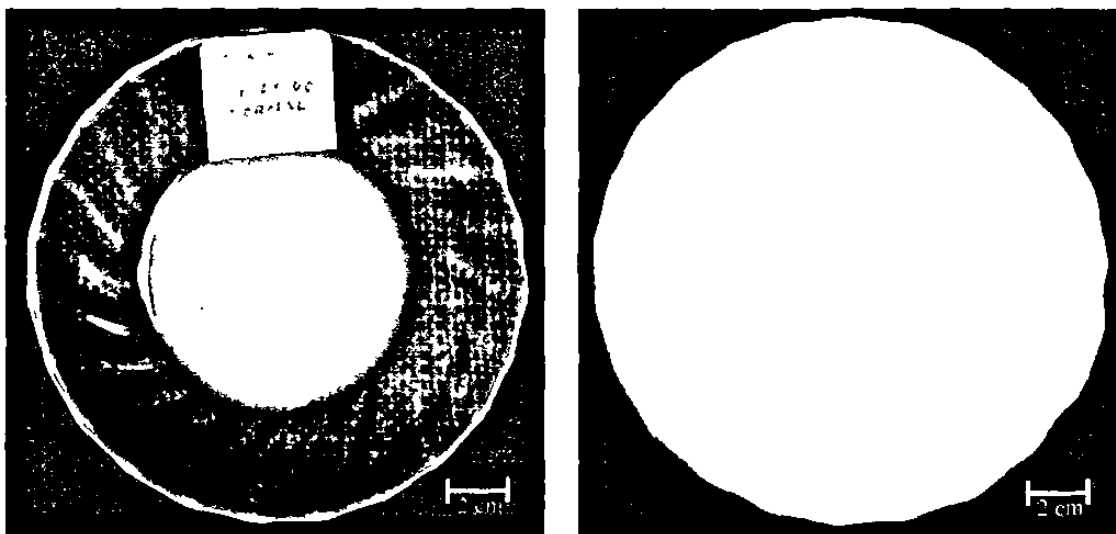


Figura 4-106 Comparación entre platos producidos con la fórmula M3X-8 antes y después del tratamiento térmico en horno de decorado a 665°C por 12 minutos.

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.

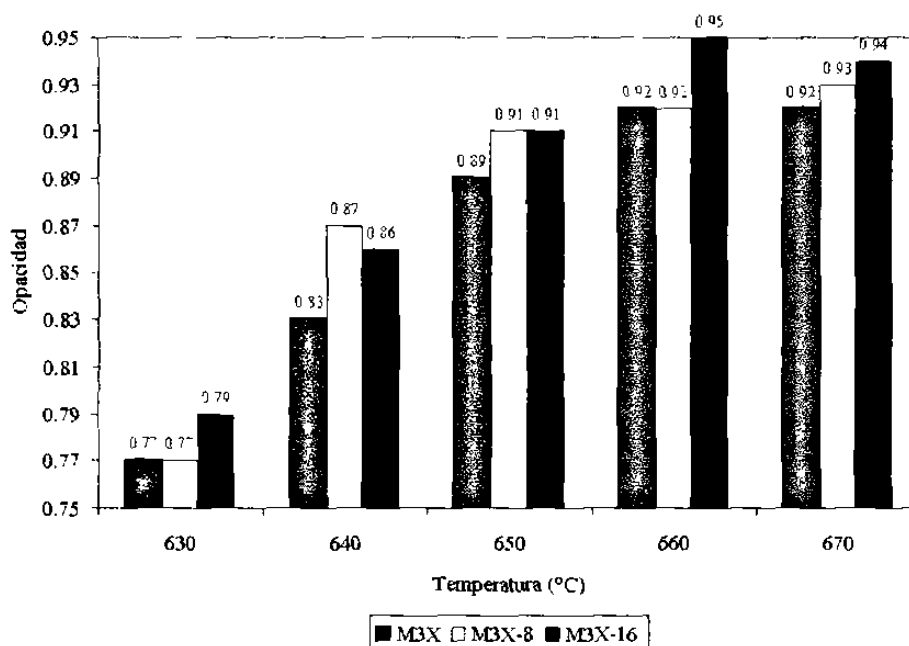


Figura 4-107 Opacidad obtenida en vidrios de las fórmulas M3X, M3X-8 y M3X-16 bajo tratamientos térmicos isotérmicos por 10 minutos.

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.

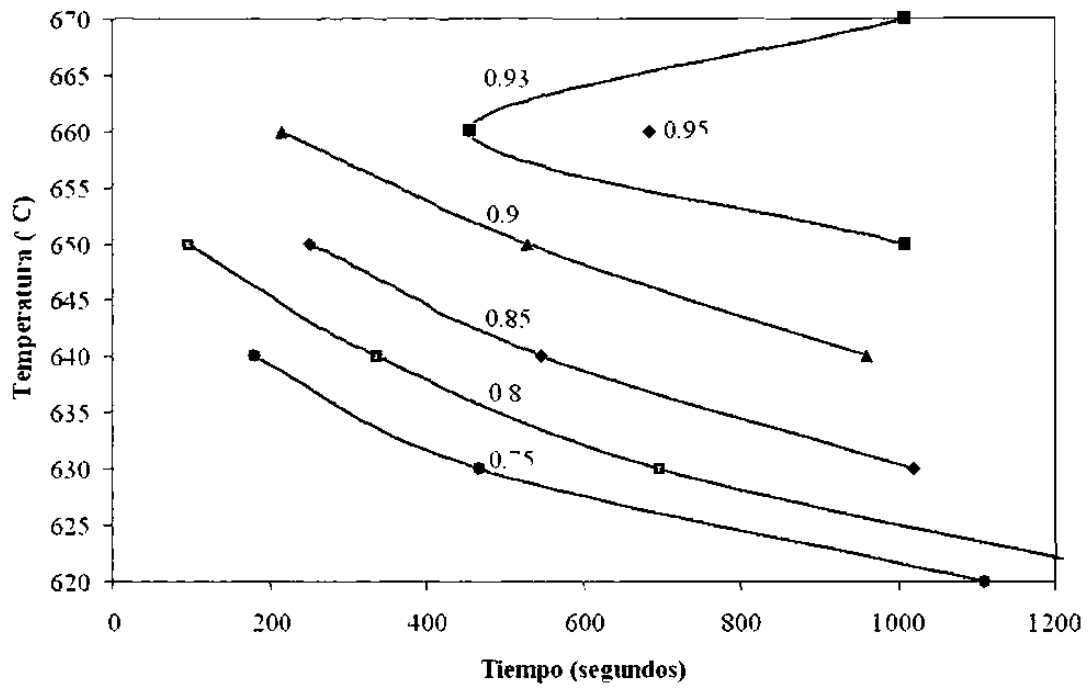


Figura 4-108 Comportamiento Tiempo-Temperatura-Opacificación del vidrio de la fórmula M3X-16.

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 empaquetaron 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 empaquetando 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.