

## 5 DISCUSION

### 5.1 Vidrios Opacificados por Fosfatos

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

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

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

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

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

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

El incremento en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{CaO}$  en fusiones realizadas en horno piloto provocan un aumento en la cantidad de fase opacificante y en la opacidad hasta valores de 0.8. Sin embargo, se determinó que esto también aumenta la temperatura de separación de fases, provocando el crecimiento acelerado y la cristalización de la fase opacificante desde la etapa de refinación y posteriormente en la etapa de acondicionamiento térmico. Keul et al [20] hacen referencia a este caso, sin embargo lo asocian solo a contenidos mayores de 2% de  $\text{CaO}$ . Los resultados obtenidos muestran que ambos agentes opacificantes,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{CaO}$  incrementan la temperatura de separación de fases hasta en  $100^\circ\text{C}$  lo cual es desfavorable Tabla 4-2, por otra parte el incremento en  $\text{Na}_2\text{O}$  ayuda a disminuirla aunque provoca un incremento en el coeficiente de expansión térmica.

Los defectos encontrados en los artículos de la producción industrial con la fórmula P7 que contiene 3.51% $\text{CaO}$  y 3.55%  $\text{P}_2\text{O}_5$  se explican al determinar que para esta fórmula la temperatura de separación de fases es de  $1420^\circ\text{C}$ , al comprender que las corrientes de vidrio son mayores en el horno industrial respecto al horno piloto (vidrio estático) y a suponer que existe mayor degradación de los refractarios. Esto en conjunto, provoca condiciones ideales para el crecimiento descontrolado y la cristalización indeseable de la fase opacificante en los compuestos  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  y  $\text{NaCaPO}_4$ , Figura 4-26.

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

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

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

En el caso del vidrio Termocrisa se determinó que la nata que se forma en la interfase vidrio/aire durante la etapa de acondicionamiento térmico es cristobalita, Figura 4-27. Esta se origina por el enriquecimiento en SiO<sub>2</sub> de la superficie, provocado por la pérdida de elementos volátiles tales como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y óxidos de elementos alcalinos. Por otra parte en la bibliografía no se hace referencia a la nata que se forma en la superficie de los vidrios opacificados por fosfatos.

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

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

Es importante hacer cambios en la fórmula del vidrio Termocrisa para evaluar la factibilidad de transformación de un vidrio que opacifica en el alimentador a un vidrio que opacifica durante el formado, tomando como base las patentes más recientes y las condiciones de proceso actuales. Los cambios en la fórmula serían agregar BaO, ZnO y  $Al_2O_3$  para obtener un vidrio de mejor calidad en su superficie, libre de natas, con una dispersión fina de la fase opacificante lo cual le daría la posibilidad de aumentar su resistencia mecánica por el proceso de templado.

## 5.2 Fórmula Milenia

Los vidrios opacificados por fluoruros inicialmente contenían solo cuatro componentes: F,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Con el paso del tiempo se incorporaron otros elementos para satisfacer la necesidad de contar con: vidrios de mayor opacidad, de opacificación espontánea, de mayor resistencia química y de mejores condiciones de procesamiento, hasta lograr modificar el tono y color.

Para el desarrollo de la fórmula Milenia se hicieron diversas formulaciones, Tabla 3-3 y Tabla 3-4, a las que se les determinó su comportamiento TTO y sus propiedades. De esta forma se obtuvo una composición de vidrio que se aproxima a los vidrios patentados por Dumbaugh Jr. [4], solo que la fórmula seleccionada para la producción industrial tenía un bajo contenido de alúmina de 1.5% en contraste con el rango de concentración de 3-7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicado dicha patente. Cabe señalar que el incremento en alúmina en la carga incrementa significativamente el costo de la fórmula.

Se realizó la producción de artículos con la fórmula W1 Tabla 3-4, sin embargo los artículos fabricados tenían baja resistencia mecánica. La técnica de fractografía y la caracterización de los puntos de inicio de falla mediante MED-EDS fueron determinantes para establecer el origen del problema. En el inicio de la fractura se localizaban partículas de  $\text{SiO}_2$  que se encontraban sobre la superficie de los artículos. La morfología dendrítica que presentaban descartaba la posibilidad de que fueran partículas de arena sílice que no se hubieran integrado al vidrio. Otro aspecto importante era que artículos formados con prensa manual a partir de vidrio que se extraía del refinador tenían excelentes valores de resistencia mecánica. Dado lo anterior se concluyó que los artículos presentaban en la superficie desvitrificaciones de  $\text{SiO}_2$  y que aparecían en la superficie de los artículos porque provenían del vidrio que se localiza en la interfase vidrio-refractario, Figura 4-41.

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

Había que dar solución a este problema o se debía detener la producción de artículos. Se decidió incrementar paulatinamente la temperatura del acondicionador térmico para evitar la formación de la desvitrificación de  $\text{SiO}_2$  hasta lograr alcanzar los niveles de resistencia mecánica requeridos. Sin embargo, la viscosidad del vidrio se redujo significativamente complicando el formado adecuado de las velas.

Por otra parte, la tendencia a la cristalización disminuye al aumentar la complejidad química del vidrio, de tal forma que adiciones de hasta 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reducen considerablemente el riesgo de desvitrificaciones [17], Figura 4-34 y Figura 4-35, así como adiciones de  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  dificultan la cristalización [17]. Dado lo anterior se procedió a incrementar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en forma gradual hasta un nivel máximo de 3.5% y controlar la viscosidad del vidrio incrementando el contenido de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y reduciendo la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  y F, dando origen a la fórmula Milenia.

Los artículos fabricados con la fórmula milenia de composición calculada **72.06% $\text{SiO}_2$ , 3.5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7.28% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 9.01% $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.75% $\text{CaO}$ , 0.9% $\text{ZnO}$ , 4.9%F, 0.25% $\text{K}_2\text{O}$**  opacifican térmicamente, tal como ocurre con los vidrios de Dumbaugh Jr. [4]. Sin embargo, se encontró que la fórmula Milenia opacifica hasta valores máximos de 0.8 bajo tratamientos isotérmicos a  $620^\circ\text{C}$  por al menos 10 minutos, Figura 4-42, debido a la precipitación de NaF en forma de partículas de hasta 300 nm de diámetro. El tratamiento térmico para que esta fórmula opacifique está fuera del rango de temperaturas ( $675\text{-}725^\circ\text{C}$ ) indicados en la patente.

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

Otro defecto que apareció durante la producción de este vidrio era el de la tonalidad café que se producía en los artículos al pasar por las quemadoras, las cuales generalmente crean una flama reductora sobre la superficie del vidrio. Durante esta investigación no se encontró referencia respecto al mecanismo de interacción entre la flama reductora o carburizante sobre la superficie del vidrio opacificado con fluoruros. Por otra parte el análisis por MEB-EDS se limita a la detección de elementos cuando la concentración es mayor a 0.1% en peso. Luego entonces, para establecer un diagnóstico de lo que ocurre en la superficie es necesario utilizar técnicas de análisis de mayor resolución. Sin embargo, fue evidente que el uso de la flama oxidante eliminaba por completo el problema. Existe la posibilidad de que la flama reductora modifique el estado redox de la superficie del vidrio de tal forma que la combinación entre el efecto reductor de los gases de CO, H<sub>2</sub>, la presencia de SO<sub>2</sub> en los gases de combustión y el cambio de valencia de los iones cromóforos de Fe que hay en el vidrio produzcan un cambio de tono como el indicado por Barlier et al. [11].

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

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

La heterogeneidad en la opacidad que se presentó en los artículos por la acción de las quemadoras se debe a que, durante el quemado del borde o abrillantado del cuerpo del artículo, el incremento en la temperatura provoca la disolución de la fase opacificante y en consecuencia la pérdida de la opacidad que se había logrado durante el formado. Este problema se minimiza cuando se tiene un vidrio que opacifica espontáneamente o cuando después del formado se entregan artículos prácticamente transparentes y que después adquieren la opacidad por tratamiento térmico. En el primer escenario se debe mejorar la cinética de nucleación y crecimiento de la fase opacificante para permitir la precipitación de las partículas de NaF bajo las condiciones de enfriamiento que se tiene al salir de la etapa de quemadoras, lo cual es factible de modificar utilizando agentes nucleantes tales como el  $\text{Li}_2\text{O}$  [28], [30]. Sin embargo, esto eleva el costo de la fórmula. En el segundo caso la precipitación del NaF es tan lenta que no es susceptible de llevarse a cabo durante el proceso de formado o durante la etapa de quemadoras de tal forma que no se produce la heterogeneidad ya que el artículo opacifica completamente en el horno de recocido. Esto se puede conseguir realizando cambios en la composición química. La reducción del contenido de F tiene este efecto, sin embargo la opacidad disminuye significativamente.

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

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

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

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

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

### 5.3 Fórmula de Opacidad Espontánea

La búsqueda de un vidrio de opacidad mayor a 0.8 condujo a la producción industrial de artículos de la fórmula **69.55%SiO<sub>2</sub>, 6.99%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.24%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.7%Na<sub>2</sub>O, 0.04%CaO, 1.96%BaO, 8.11%F**. Esta fórmula está en el rango de composiciones patentadas por Barlier et al. [11], sin embargo el contenido en F es mucho mayor al indicado en dicha patente, el cual corresponde a 4-5.25%F. La diferencia se debe a que esta concentración corresponde al F retenido en el vidrio mientras que en nuestro caso es el % de F calculado a partir de la mezcla vitrificable. Esto se realizó esperando compensar las pérdidas por volatilización y así lograr la opacidad espontánea lo cual minimizó los problemas de heterogeneidad en la opacidad que se presentaron durante la fabricación de artículos con la fórmula Milenia.

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

Las mediciones de resistencia química se realizaron según la norma ASTM C 225-85 1999 (36). De acuerdo a los resultados obtenidos para las distintas formulaciones se observa que bajo esta prueba el incremento en  $\text{Na}_2\text{O}$  produce mayor desalcalinización, sin embargo los resultados no reflejan que el incremento en el contenido de F produzca menor resistencia química. Es posible que el mecanismo de desalcalinización acelerado de la prueba sea diferente al que se produce en tiempos largos, por lo que se requiere una prueba que sea susceptible de evaluar el impacto del F en la resistencia química del vidrio. Se descartó la implementación del método desarrollado por Lu et al. [31] para incrementar la resistencia química de vidrios opacificados por F ya que requería cambios significativos en la línea de producción, el cual consiste en un tratamiento de inmersión en soluciones ácidas diluidas y luego una etapa de calentamiento a una temperatura superior a los  $200^\circ\text{C}$ . Es posible que este problema se pueda resolver mediante un tratamiento superficial con vapor de agua antes o después de la etapa de quemadoras y una limpieza de la superficie de los artículos en la etapa de inspección y empaque. Las observaciones realizadas durante la presente investigación indican que es factible realizar este tratamiento y no implicaría cambios significativos en el proceso de fabricación.

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

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

El ATD y los tratamientos térmicos realizados en fibras que fueron enfriadas rápidamente permitieron evaluar en forma cualitativa la cinética de opacificación y de esta forma determinar el rango de temperatura de opacidad de cada una de las composiciones. Para esta fórmula, al reducir la concentración de F de 7 a 5% e incrementar la concentración de Na<sub>2</sub>O de 10.7 a 12.6%, se reduce el rango de opacidad cambiando de un vidrio de opacidad espontánea a uno que requiere de tratamiento térmico, Figura 4-63 y Figura 4-64.

Muestras de fibras de vidrio de la fórmula F4 de composición 69.42%SiO<sub>2</sub>, 7.05%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.33%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.59%Na<sub>2</sub>O, 1.03%CaO, 2.04%BaO, 5.19%F, 0.19%K<sub>2</sub>O de F que fueron tratadas térmicamente a 660°C por 20 minutos desarrollan la fase opacificante en forma de partículas esféricas de hasta 300 nm de diámetro. Después de un tratamiento térmico a 660°C por una hora no se presentan cambios microestructurales relevantes, Figura 4-67, sin embargo al realizar el tratamiento a una temperatura superior es de esperarse el crecimiento de la fase opacificante en función del tiempo repercutiendo en la reducción de la opacidad.

La fórmula M3 de composición calculada 69%SiO<sub>2</sub>, 7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.29%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.4%Na<sub>2</sub>O, 0.89%CaO, 1.62%BaO, 6%F, 2.72%K<sub>2</sub>O obtenida en crisol y enfriada lentamente en horno opacifica por la precipitación de NaF, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, lo cual es congruente con lo señalado por Barlier et al. [11].

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

## 5.4 Fórmula Flúor-Fosfato

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

A mayor rango de temperatura de opacificación el vidrio tiene mejor tendencia a la opacidad espontánea, lo cual es deseable. La reducción de F y Na<sub>2</sub>O provocan una disminución del rango de opacidad así como un retraso de la opacificación en tratamientos térmicos a temperatura constante, esto puede repercutir en una baja opacidad o distorsión del artículo. Aunque la fórmula M6 tiene un menor rango de opacificación, el tiempo necesario para alcanzar opacidad satisfactoria es menor que el correspondiente a la fórmula M3X, lo cual es una ventaja. La fórmula M6X tiene un rango de temperatura y tiempo de opacificación muy reducido. El vidrio debe tener un mejor comportamiento espontáneo y/o debe opacificar satisfactoriamente en tiempos cortos y temperaturas relativamente bajas. Dado lo anterior la investigación se orientó a analizar el efecto de la concentración de los elementos de composición F, BaO, Na<sub>2</sub>O y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en la fórmula M3X.

El incremento en F y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> producen un aumento significativo en la opacidad. El incremento de Na<sub>2</sub>O tiene un efecto positivo aunque es reducido. El BaO presenta un efecto similar al del Na<sub>2</sub>O pero en sentido contrario, Figura 4-93. Respecto a las interacciones entre los componentes, la interacción más significativa es la que corresponde al Na<sub>2</sub>O y BaO. A un nivel de concentración de 9% de Na<sub>2</sub>O el incremento en BaO reduce la opacidad. Alta opacidad se obtiene mediante la combinación de 9% de Na<sub>2</sub>O y 1.6% de BaO o 10% de Na<sub>2</sub>O y 2.6% BaO. No hay interacción significativa entre los factores P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O, F-Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-F. Se observa una interacción débil entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaO y F-BaO, Figura 4-94.

Para concentraciones de F de 4% la máxima opacidad, 0.94, se obtiene a niveles de 1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10%Na<sub>2</sub>O y 2.6%BaO. Las fórmulas con un contenido de 5%F y 1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presentan opacidades de 0.94 independientemente del contenido de Na<sub>2</sub>O y BaO. Las superficies de respuesta y gráficas de contorno permiten visualizar el efecto de la variación de la concentración de los elementos en la opacidad del vidrio, Figura 4-95 a Figura 4-99. Para niveles de concentración de 9% de Na<sub>2</sub>O y 4% de F la mayor opacidad se alcanza cuando se tiene el nivel bajo de BaO de 1.6%. En este caso la opacidad es independiente del contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cuando se incrementa el contenido de BaO a 2.6% y el contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se mantiene en 0.5% la opacidad disminuye considerablemente, sin embargo al elevar la concentración de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 1% se incrementa nuevamente la opacidad.

El incremento a 10% de Na<sub>2</sub>O en combinación con niveles de concentración de 2.6% de BaO y 1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permite alcanzar opacidades máximas de 0.93-0.94, Figura 4-95 a Figura 4-99. La Figura 4-98 muestra la comparación de las superficies de respuesta y las gráficas de iso-opacidad correspondientes a la variación del contenido de BaO y F, para los niveles máximos y mínimos de Na<sub>2</sub>O y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Se puede observar que para una fórmula con 9% Na<sub>2</sub>O, 0.5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 2.6% de BaO la reducción de F de 5% a 4% provoca una disminución considerable de la opacidad, mientras que para una fórmula con 10% de Na<sub>2</sub>O, 1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 2.6% de BaO la reducción del contenido de F de 5% a 4% no altera en forma significativa el alto nivel de opacidad alcanzado.

Se observa que para una fórmula con 10% de Na<sub>2</sub>O, 1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 2.1% de BaO la opacidad será mayor a 0.93 independientemente de la concentración de F en el rango de 4-5%. Se estima este mismo comportamiento en la opacidad al reducir el contenido de Na<sub>2</sub>O a un valor de 9.5% con la favorable disminución del coeficiente de expansión térmica.

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

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

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

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

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

En resumen, se determinó que la sustitución de  $P_2O_5$  por F, en conjunto con la adición simultánea de BaO, permiten obtener un vidrio de hasta 0.96 de opacidad. La fórmula M6 de composición **67.9%SiO<sub>2</sub>, 7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.3%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%Na<sub>2</sub>O, 0.9%CaO, 3%BaO, 4%F, 2.72%K<sub>2</sub>O y 1.5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** sometida a las mismas condiciones de enfriamiento lento de la fórmula M3 opacifica por la formación de NaF y Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con la posible precipitación de una fase amorfa adicional que incluye BaO y SiO<sub>2</sub>. Vidrios de esta fórmula alcanzan hasta 0.96 de opacidad a nivel crisol. Al analizar el efecto del F, BaO, Na<sub>2</sub>O y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alrededor de la fórmula M3-X y por sus propiedades físicas (0.94 de opacidad a nivel crisol), se determinó que la fórmula con **68.4%SiO<sub>2</sub>, 7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.3%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%Na<sub>2</sub>O, 1%CaO, 2.6%BaO, 5%F, 2.7%K<sub>2</sub>O y 1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** sería la que se utilizaría para la producción de la siguiente campaña de vidrio ópalo flúor. El comportamiento TTO cuantitativo muestra que este vidrio opacifica a valores superiores a 0.9 bajo tratamientos térmicos por 10 minutos a temperaturas entre 650 y 660°C, Figura 4-108.

Durante la producción industrial, el vidrio demostró muy buena estabilidad durante la fusión y el procesamiento, aún con altos porcentajes de vidrio de reciclado. Se fabricaron cerca de un millón de artículos. Este es un vidrio que mejora substancialmente el consumo de energía por tonelada al hacer la comparación en hornos equivalentes contra el calizo y mayormente en comparación con los ópalos borosilicatos, llegando en este caso hasta un 20%. Las propiedades físicas de los artículos producidos fueron: opacidad hasta 0.92, temperatura de ablandamiento de 726°C, coeficiente de expansión térmica de  $76.5 \times 10^{-7}$  y una densidad de 2.4233 gr/cm<sup>3</sup>. El costo por tonelada

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

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

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

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

## 6 CONCLUSIONES

### Respecto al vidrio Termocrisa:

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

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

#### **Respecto a los vidrios opacificados por flúor:**

5. La opacidad, temperatura de ablandamiento y coeficiente de expansión térmica disminuyen al aumentar el tiempo de fusión debido a la volatilización de flúor, por lo que las propiedades físicas de los artículos dependerán de las condiciones de fusión y estiraje.
6. Se logró la fabricación industrial de artículos de vidrio con la fórmula **72% $SiO_2$ , 3.5% $Al_2O_3$ , 7.3% $B_2O_3$ , 9% $Na_2O$ , 1.75% $CaO$ , 0.9% $ZnO$ , 4.9% $F$ , 0.25% $K_2O$** . Los artículos opacifican hasta 0.8 por la precipitación de partículas de  $NaF$  de hasta 300 nm al someterlos a una temperatura de  $620^\circ C$  por 10min. A temperaturas superiores a los  $665^\circ C$  las partículas opacificantes se disuelven en la matriz vítrea provocando la pérdida completa de la opacidad, lo cual es relevante en la optimización de los procesos de quemado, recocido y decorado.
7. Artículos obtenidos industrialmente con a la fórmula **69.55% $SiO_2$ , 6.99% $Al_2O_3$ , 2.24% $B_2O_3$ , 10.7% $Na_2O$ , 0.04% $CaO$ , 1.96% $BaO$  y 8.11% $F$**  opacifican espontáneamente hasta un valor de 0.93. Sin embargo, tienen baja resistencia a la humedad del medio ambiente. Con el tiempo, la superficie se desalcaliniza formando compuestos que contienen Na los cuales reaccionan con la piel produciendo olor a ácido acético o polvo de color blanco.

8. Con base en la fórmula anterior, la disminución de la concentración de F de 7 a 5 % junto con el incremento en la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 10.7 a 12.6 % produce un cambio significativo en la cinética de opacificación, transformándolo de un vidrio de opacidad espontánea a uno que requiere de tratamiento térmico para opacificar.
9. El vidrio obtenido a partir de la fórmula que contiene **69%SiO<sub>2</sub>, 7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.29%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10.4%Na<sub>2</sub>O, 0.89%CaO, 1.62%BaO, 6%F, 2.72%K<sub>2</sub>O** obtenido en crisol y enfriado lentamente (en el interior del horno) opacifica por la precipitación de NaF, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>.

#### **Respecto a la fórmula Flúor-Fosfato:**

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

13. El vidrio **Flúor-Fosfato** desarrollado demostró excelente estabilidad durante la fusión y el procesamiento, aun con altos porcentajes de vidrio de reciclado al obtener velas homogéneas y libres de defectos, lo cual permitió la fabricación continua de productos. Durante el escalamiento industrial se fabricaron cerca de un millón de artículos.
14. Para este vidrio el tratamiento térmico se ajusta en los hornos de recocido de acuerdo a las condiciones de producción de cada línea, lográndose controlar la opacidad en los artículos hasta alcanzar valores máximos de 0.92.
15. El vidrio **Flúor-Fosfato** mejora hasta en un 20% el consumo de energía por tonelada respecto al vidrio Termocrisa y se caracteriza por una temperatura de ablandamiento de  $726^{\circ}\text{C}$ , un coeficiente de expansión térmica de  $76.5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , una densidad de  $2.4233 \text{ gr/cm}^3$  y una resistencia a la humedad del medio ambiente aceptable.

## 7 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

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

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

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

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

## 8 LISTA DE FIGURAS

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

Figura 4-1	Superficie de fractura de un vidrio opacificado por $\text{CaF}_2$ antes y después 4, 11 y 20 segundos de inmersión en una solución acuosa al 5% en volumen de HF, en baño de ultrasonido, MEB-IES a la misma amplificación. ....	49
Figura 4-2	Ataque acelerado de un vidrio opacificado por $\text{CaF}_2$ al aumentar la concentración de HF, MEB-IES. ....	50
Figura 4-3	Análisis general y características microestructurales por MEB-EDS, IES del vidrio ópalo "Armonía". Las partículas tienen un diámetro menor a 200 nm. Sin ataque químico. ....	50
Figura 4-4	Análisis general del vidrio opacificado por fosfatos, normal (izquierda) y ampliado (derecha). ....	51
Figura 4-5	Aspectos microestructurales del vidrio Termocrisa, MEB-IES. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido. ....	52
Figura 4-6	Espectro de composición de la fase opacificante, MEB-EDS. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido. ....	52
Figura 4-7	Elementos de composición del cristal que se encuentra en el punto B que se indica en la Figura 4-6. ....	53
Figura 4-8	Fase secundaria de alrededor de 100 nm de diámetro, dispersada en la matriz vítrea del vidrio Termocrisa. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido. ....	54
Figura 4-9	Distribución del diámetro de las partículas determinada mediante el análisis de las imágenes obtenidas por MEB-IER. ....	54
Figura 4-10	Partículas opacificantes de mayor diámetro encontradas en las muestras analizadas. Ataque en solución acuosa al 1%HF por 1 minuto en ultrasonido. ....	55
Figura 4-11	Historia térmica y línea DTA del vidrio Termocrisa. ....	56
Figura 4-12	ATD del vidrio Termocrisa, calentamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $1417^\circ\text{C}$ . ....	57
Figura 4-13	ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde $1417^\circ\text{C}$ hasta $1200^\circ\text{C}$ . ....	58
Figura 4-14	ATD del vidrio Termocrisa, enfriamiento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ desde $1417^\circ\text{C}$	

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

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

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

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

Figura 4-66	Partículas de la fase opacificante desarrolladas por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 20 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque. ....	109
Figura 4-67	Partículas de la fase opacificante desarrollada por tratamiento térmico de fibras de vidrio de la fórmula F4 a 660°C por 60 minutos. MEB-IES, superficie de fractura, sin ataque. ....	109
Figura 4-68	Imágenes por MO del efecto del incremento en F, BaO y P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en el tamaño y dispersión de la fase opacificante bajo enfriamiento lento en horno. ....	111
Figura 4-69	Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en horno. MEB-IER, superficie de fractura, sin ataque. ....	112
Figura 4-70	Espectro de composición por EDS de la matriz del vidrio de la Fórmula M3 obtenida bajo enfriamiento lento en horno. No se detectan F, Ca y Ba. ....	112
Figura 4-71	Las partículas opacificantes del vidrio de la fórmula M3 enfriado lentamente en horno alcanzan un diámetro de hasta 5 µm. MEB-IES superficie de fractura, sin ataque. ....	113
Figura 4-72	Espectro de composición por EDS de las partículas opacificantes del vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. Las partículas contienen principalmente F, Na, Ca y Ba. ....	113
Figura 4-73	Aspectos microestructurales del vidrio de la fórmula M3, bajo enfriamiento lento en el horno. En la figura se indica una segunda fase de mayor tamaño. ....	114
Figura 4-74	Espectro de composición por EDS de las fases indicadas en la figura anterior, encontradas en el vidrio de la Fórmula M3 enfriado lentamente en el horno. El espectro de composición es similar al de la matriz. ....	114
Figura 4-75	Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de vidrio de la fórmula M3 enfriada lentamente en el horno. Se detectan cristales de NaF,	

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

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

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

## 9 LISTA DE TABLAS

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

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

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

## 10 REFERENCIAS

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

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

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

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

## **Resumen autobiográfico**

Grado a obtener: Doctor en Ingeniería de Materiales

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

Campo Profesional: Ingeniería de Materiales y Tecnología del Vidrio

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

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

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

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

Ha recibido varios reconocimientos tales como:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

