

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“CARACTERIZACIÓN DEL LUBRICANTE UTILIZADO EN EL
PROCESO DE PENSADO DE VIDRIO CALIZO PROVISTO EN
MOLDES MEDIANTE EL MÉTODO DE CARBON SHOT”**

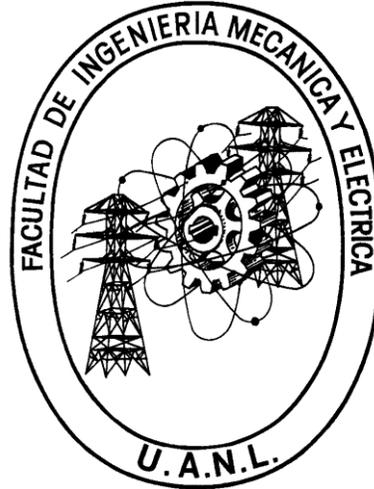
Por

ING. JUAN EDUARDO PANTOJA HERRERA

Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA CERÁMICA CON ORIENTACIÓN EN VIDRIO

Septiembre, 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“CARACTERIZACIÓN DEL LUBRICANTE UTILIZADO EN EL
PROCESO DE PENSADO DE VIDRIO CALIZO PROVISTO EN
MOLDES MEDIANTE EL MÉTODO DE CARBON SHOT”**

Por

ING. JUAN EDUARDO PANTOJA HERRERA

Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRÍA EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA CERÁMICA CON ORIENTACIÓN EN VIDRIO

Septiembre, 2014

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Caracterización del lubricante utilizado en el proceso de prensado de vidrio calizo provisto en moldes mediante el método de carbon shot**” realizada por el alumno Ing. Juan Eduardo Pantoja Herrera, matrícula 1433363 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencia y Tecnología Cerámica con Orientación en Vidrio.

El Comité de Tesis



Dr. Martín Edgar Reyes Melo
Asesor



Dr. Isaías Juárez Ramírez
Revisor



Dr. Alejandro Torres Castro
Revisor

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a los asesores involucrados en la elaboración de esta tesis. En primer lugar al Dr. Martín Edgar Reyes Melo por su apoyo, paciencia y dedicación durante el periodo de desarrollo del proyecto de tesis, además de compartir su conocimiento en cada una de las reuniones para revisión de tesis. Al Ing. Francisco Torres por ese apoyo incondicional desde la industria, agradecerle por ese tiempo que me brindó en horas laborales para tratar asuntos relacionados con esta tesis, su disposición a la hora de tener que realizar los muestreos y agradecer por los consejos que recibí de su parte tanto en lo personal como en lo laboral, así como al Ing. Ramiro Garza por el apoyo durante este trabajo. Al Dr. Isaías Juárez Ramírez y al Dr. Alejandro Torres Castro por su apoyo y consejos como revisores de este trabajo.

En cuanto a las pruebas experimentales de la tesis, un agradecimiento al Dr. Alejandro Torres Castro por su disposición y tiempo durante las análisis mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión, así como también al M.C. Sergio Ramos por las facilidades otorgadas dentro de Libbey México para el uso del laboratorio físico-químico a su cargo.

Un especial agradecimiento a la Ing. Paula Villarreal y a la Lic. Ana Balderas, apoyo incondicional en este proyecto, que sin ellas no podría haber culminado este viaje, por esas reuniones de trabajo llenas de quejas, reclamos,

sorpresas, buenas y malas noticias que hicieron se formara un gran equipo de trabajo.

No debo olvidar agradecer a mis compañeros que forman parte de “La Organización Robusta”, Eugenio, Daniel, Leopoldo, Tomás, Gustavo y Ángel, los cuales fueron fundamentales en el desarrollo del proyecto. Las juntas en la “sala robusta”, las críticas constructivas dentro y fuera del horario de clase, el conocimiento que cada uno compartía con los demás, además de la personalidad distinta en forma radical de cada uno de ellos hicieron de este proyecto de dos años un viaje placentero.

Por ultimo agradezco a la Lic. Patricia Herrera por ese apoyo incondicional en todo momento, por compartir sus experiencias y opiniones, por ese gran interés que mostró por el proyecto, por su consejo y ayuda sin las cuales habría sido más difícil llevar a cabo esta tesis.

Hago extensivo este agradecimiento a todos los involucrados con el proyecto, doctores, maestros y amigos que siempre mostraron interés por los avances de esta tesis, a todos ellos... Gracias.

A mi madre,

*Porque a pesar de las adversidades
Nunca se dio por vencida y hoy,
Gracias a su dedicación y apoyo incondicional,
He llegado hasta aquí.*

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	iv
ÍNDICE DE IMÁGENES	vi
ÍNDICE DE TABLAS	ix
1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	4
2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10
2.1.- GENERALIDADES.....	10
2.2.- PROCESO DE CONFORMADO DEL VIDRIO	16
2.3.- PROCESO DE LUBRICACIÓN	20
2.4.- REACCIÓN DE SÍNTESIS.....	23
2.5.- ANTECEDENTES.....	23
3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
3.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE Prensado	28
3.2.- Las Muestras	30
3.3.- ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DEL PRODUCTO POR DIFERENTES MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.	33
3.3.1.- ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA.....	33
3.2.2.- ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	35
3.2.3.- ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	37
4.- RESULTADOS.....	41
4.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X O XRD	41
4.2.- MICROSCOPIA ÓPTICA.....	44
4.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO / ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X	47

4.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	52
5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	58
6.- CONTRIBUCIÓN Y RECOMENDACIONES.....	63
7.- REFERENCIAS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Apariencia del defecto conocido como raya de aceite, presente en un artículo de vidrio.....	8
Figura 2.- Diferencias entre la estructura de un sólido (cristal) y un Vidrio, donde se puede observar el desorden aparente en las moléculas que forman la estructura de un cuerpo vítreo.	10
Figura 3.- Variación del volumen específico de un vidrio en función de su temperatura [3].....	11
Figura 4.- a) Estructura de un vidrio sódico-cálcico; b) Estructura del óxido de boro presente en los vidrios borosilicatos[3].	13
Figura 5.- Curva característica viscosidad-temperatura, puntos fijos e intervalos de viscosidad para un vidrio sódico-cálcico [3].	15
Figura 6.- Esquema máquina de prensa de 16 secciones. Cada sección representa un giro de 22.5° sobre el centro de la mesa [2].	18
Figura 7.- Apariencia de un disparador de lubricante “carbon shot” [2].	20
Figura 8.- Representación del muestreo del polvo de lubricación. Se observa el disparador (a) en la parte superior, el piloto de ignición (b) y el vaso utilizado para recoger las muestras (c).	32
Figura 9.- Perfil de intensidad del disco de Airy en un punto [4].	34

Figura 10.- Difracción de Rayos X por un cristal (Ley de Bragg).	36
Figura 11.- Esquema representativo del funcionamiento del SEM (a) y TEM (b).	38
Figura 12.- Difractograma obtenido mediante XRD de la muestra.....	42
Figura 13.- Comparación de la estructura celda unitaria del carbolite (izq) y del grafito ortorrómbico (der).	43
Figura 14.- Fotografías obtenidas por medio de Microscopía Óptica. En las imágenes a), b), y c) se muestra la apariencia del lubricante sobre el molde. Las imágenes d), e), y f) son muestras del lubricante con varios disparos.....	45
Figura 15.- Microscopía Electrónica de Barrido de diferentes muestras de lubricante a diferentes aumentos. Las imágenes (a) y (b) corresponden a la muestra L11, (c) y (d) a la muestra L22, (e) (f) y (g) a la muestra L32 y las imágenes (h) (i) y (j) a la muestra L37.	49
Figura 16.- Resultados semicuantitativos de la composición de las muestras por medio de Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X.....	50
Figura 17.- Exploración preliminar de la muestra L22 por TEM.	52
Figura 18.- Representación de los aglomerados característicos en la estructura del carbon black, donde se aprecia esa apariencia similar a racimos de uvas conocido como “aciniform” [5]......	53
Figura 19.- Imágenes de TEM donde se observa el orden aleatorio de los átomos, sin encontrar cristales en la estructura.....	54
Figura 20.- Las flechas indican el acomodo de átomos de corto alcance sin que estos representen la formación de un cristal.....	55
Figura 21.- Evidencia de la presencia de impurezas dentro de la muestra L32.	56

Figura 22.- EDX de las impurezas dentro de la muestra de lubricante..... 57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Propiedades de vidrios sódico-cálcico y vidrios borosilicato [1]......	13
Tabla 2.- Composición química de moldes de acero inoxidable utilizados en la fabricación del vidrio.	16
Tabla 3.- Composición química de los gases de lubricación.	21
Tabla 4.- Presión a la salida de las líneas de lubricación de cada hidrocarburo utilizado en el proceso.	33
Tabla 5.- Información estructural de la muestra.....	43
Tabla 6.- Composición elemental de las muestras.	51

RESUMEN

En la fabricación de artículos de vidrio mediante el proceso de prensado, un aspecto importante es el monitoreo y control de las principales variables que definen a dicho proceso, haciendo posible una producción automatizada en grandes volúmenes, esto con el objetivo de satisfacer la gran demanda de artículos de vidrio que existe en el mercado. Entre las principales variables que definen el proceso de prensado antes mencionado, se encuentran aquellas relacionadas con el fenómeno de fricción que debe presentarse entre el vidrio y la superficie interna de los moldes utilizados para dar forma final al producto. Estos moldes, de acero inoxidable, forman una interface con el “material fundido” de vidrio a una temperatura aproximada de 1100°C, convirtiendo en críticos los aspectos superficiales del molde que hacen contacto con el “fundido”, y que al final influyen en el acabado estético del producto final. Para evitar un daño en los moldes y asegurar la calidad del producto final se emplea un medio de lubricación entre la superficie de contacto metal/vidrio, que facilita el proceso de conformado, y la extracción del producto de vidrio reduciendo al mínimo su adhesión al molde.

El lubricante utilizado se produce *in-situ* a partir de dos hidrocarburos, Acetileno y Gas Natural, mediante un procedimiento denominado “carbon shot”, a partir del cual se obtiene la precipitación de “polvo negro” en el interior de los moldes, cubriendo la superficie que está en contacto con el “fundido” y permitiendo así un mejor flujo para el proceso de prensado y el posterior desmolde del producto final.

Es bien conocido que una especie de “polvo negro” se obtiene cuando un material combustible se somete a un proceso de combustión incompleta, por

esta razón podemos inferir que los reactivos de síntesis utilizados (acetileno y gas natural) en la producción de este polvo negro es el producto de un proceso de combustión incompleta. Es muy común en los diversos sectores de la industria etiquetar al polvo negro obtenido de una combustión incompleta como “hollín”. Se identifica como hollín a las partículas sólidas de tamaño muy pequeño, desde unos 100 nanómetros hasta 5 μm como máximo. En su mayoría dichas partículas están compuestas de carbono impuro, pulverizado, y generalmente de colores oscuros más bien negruzcos y resultantes de la combustión incompleta de un material (madera, carbón, etc.). Su aspecto es similar a la ceniza pero con un tono más negro. Se produce industrialmente y se identifica con el nombre de negro de humo. El negro de humo es un tipo de negro de carbón que se produce por la combustión incompleta de combustibles ricos en compuestos aromáticos que se queman en recipientes planos. Se caracteriza por una amplia distribución de tamaños de partícula (hasta 100 nm) puede causar daños en el sistema respiratorio si es aspirado en cantidad.

El objetivo principal del trabajo fue caracterizar el polvo negro lubricante obtenido mediante “carbon shot”, por lo cual se definieron tres objetivos específicos:

- Identificar los principales componentes presentes en el polvo negro lubricante sintetizado por “carbon shot” mediante la técnica de Difracción de Rayos X en polvos.
- Caracterizar el polvo lubricante mediante técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica para definir su morfología e identificar impurezas presentes en el producto.
- Determinar si el polvo de lubricación puede ser causante de defectos en la superficie del producto de vidrio final.

Producto de las pruebas realizadas, se identificaron dos fases de carbón en el polvo de lubricación, la fase carbolite con estructura hexagonal y la fase grafito con estructura ortorrómbica. “Dicho polvo negro” presenta una

morfología en lo que aparentan ser esferas aglomeradas en forma de racimo de uvas, conocida como una morfología “aciniform”. A nivel atómico, las esferas tienen una estructura turboestrática, es decir, los planos formados por átomos de carbono están rotados o desplazados. Mediante la técnica de microscopía electrónica se logra identificar impurezas en la muestra, tales como azufre y mercurio.

Se hace mención al papel que juegan las impurezas encontradas dentro del polvo lubricante como posibles detonantes de defectos en la superficie de los moldes, resultado de la consulta bibliográfica, factor que puede resultar en defectos en los artículos de vidrio finales. Se sugiere un estudio posterior del fenómeno mencionado.

Finalmente, como resultado de la información obtenida en este trabajo se tiene un conocimiento a fondo del polvo de lubricación utilizado en los procesos de producción de vidrio, su composición y morfología, dando herramientas e información para controlar mejor la variable de lubricación, considerada como variable crítica de proceso y mejorar el proceso de fabricación de vidrio. Se logra hacer relación de este lubricante con imperfecciones en los moldes de acero inoxidable utilizados en los procesos de producción, dando pie a un futuro estudio que establezca la participación de las impurezas con los defectos en los artículos de vidrio generados por grietas en los moldes de acero inoxidable.

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El proceso del conformado del vidrio, aunque muy comúnmente es regulado de manera empírica por la experiencia adquirida a través de los años por los vidrieros en el noreste de México, es un proceso que lejos de estar comprendido al cien por ciento despierta nuevas incógnitas día tras día, llevando a las nuevas generaciones de vidrieros a utilizar la tecnología disponible y la facilidad de acceso a la información científica sobre el tema para lograr entender, comprender y perfeccionar las etapas que constituyen a los diferentes procesos de transformación utilizados en la producción de artículos de vidrio.

La industria vidriera en la actualidad utiliza procesos automatizados, con lo cual es posible obtener grandes volúmenes de producción, con la finalidad de satisfacer la creciente demanda de productos de vidrio, conformada por clientes que exigen productos de alta calidad, con buen acabado estético, funcionales y a un precio accesible. Aunada a esta importante demanda, debemos considerar la competencia global de las diferentes corporaciones vidrieras que buscan innovaciones y mejoras en sus productos para sostener su participación en el mercado y la preferencia de sus clientes.

Aunque la automatización de los procesos permite una producción masiva y constante de productos de vidrio, es igual de importante también prestar atención a detalles o variables de proceso que definen la calidad y estética de los productos. Los detalles antes mencionados son los que llamaremos en este trabajo de tesis, ***variables críticas del proceso***, las cuales

definen por completo al proceso de conformado de vidrio. Dentro de estas variables podemos citar las siguientes:

- Temperatura de vela
- Peso de vela
- Enfriamiento del vidrio
- Enfriamiento del molde
- Velocidad de máquina
- Presión y tiempo de prensado
- Lubricación

Temperatura de vela.- Hace referencia a la temperatura que el vidrio necesita para que su viscosidad sea de la magnitud requerida para su proceso de conformado. Se le denomina vela a la masa de vidrio que se deposita en los moldes para el conformado del artículo de vidrio (*Sección 2.2*). En el caso de un vidrio sódico-cálcico, como se explica más adelante, la viscosidad requerida para la vela de vidrio es de $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ que se alcanza a los 1200°C aproximadamente. Variaciones por arriba de esta temperatura ocasionan que el proceso de conformado no se logre de forma adecuada debido a que la vela no presenta la viscosidad necesaria y no mantiene su forma final al momento del prensado, ocasionando que los artículos finales presenten irregularidades geométricas. Por otro lado, una vela que se entrega por debajo de los 1200°C tiene una viscosidad tal que no permite el flujo correcto del vidrio para el proceso de moldeado, por lo que se obtienen artículos finales estrellados o que no se moldean completamente, conocidos como artículos incompletos.

Peso de vela.- Esta variable hace referencia al peso de vidrio expresado en gramos, que es necesario para un llenado correcto del molde en el momento del conformado. La cantidad de vidrio se define según el diseño de cada artículo a fabricar. Es importante mencionar que una variación en el peso de la

vela puede ocasionar un formado incompleto del artículo, es decir, artículos que no se moldean completamente y presentan una geometría incompleta.

Enfriamiento del vidrio.- Es el proceso en el cual la masa fundida sufre un enfriamiento con una rapidez tal que rebasa su punto de fusión sin dar lugar a la formación de cristales, pasando al estado líquido subenfriado. Se dice que se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico metaestable ya que cualquier perturbación en el líquido subenfriado puede llevar a la cristalización. Al seguir con el enfriamiento se llega a la temperatura de transición vítrea, donde se presenta un incremento súbito de viscosidad y una disminución en la contracción del fundido. Este fenómeno donde se logra obtener un objeto de apariencia sólida pero con la estructura que le correspondería en estado líquido se conoce como vitrificación. Para lograrlo se aplica aire en gran volumen al artículo formado para bajar drásticamente y de forma rápida su temperatura y lograr dicha vitrificación.

Enfriamiento del molde.- Una vez que se extrae el artículo de vidrio se procede al enfriamiento de la moldura para mantener un rango de temperatura de entre 450°C y 600°C, establecida como la temperatura adecuada para evitar defectos ocasionados por la moldura, como se explica más adelante.

Velocidad de máquina.- Las variables críticas que se mencionan en esta sección representan etapas en el proceso automático de conformado del vidrio, el cual se lleva a cabo en máquinas de prensa que, mediante la aplicación de fuerza neumática o hidráulica dan la forma al fundido para fabricar los artículos de vidrio. La velocidad de trabajo de la máquina de prensa se establece según las necesidades del proceso, es decir, del tiempo de prensado y del enfriamiento del vidrio. Entre mayor sea el tiempo de prensado y enfriamiento se utilizará una menor velocidad en la máquina de prensa.

Presión y tiempo de prensado.- Para lograr el moldeo correcto del vidrio durante su proceso de conformado se requiere de una determinada viscosidad

(temperatura de vela) y de la presión y el tiempo necesario para que se logre hacer fluir el vidrio, y cubrir en su totalidad la forma del molde.

Lubricación.- Se hace referencia al uso de un determinado material (lubricante) que permita disminuir fricciones y esfuerzos entre el vidrio y un molde metálico, como se explica más adelante.

En lo referente al proceso de conformado del vidrio (*Sección 2.2*), el cual forma parte del estudio de este trabajo de tesis, podemos establecer que una parte importante de dicho proceso de conformado es la lubricación que se requiere entre el molde y el “material fundido”. Esta etapa de lubricación consiste en cubrir el molde con una capa de “polvo negro”, la cual debe llevar a cabo la función de aislante térmico, formándose una interface entre el metal y el vidrio, logrando con esto dos objetivos principales: El primero es *evitar la adhesión del vidrio con el molde*, ya que dicho suceso está relacionado con la producción de defectos en el artículo o bien en casos extremos no permitiéndose la obtención del producto final.

El segundo objetivo es *permitir el flujo del “vidrio fundido” dentro del molde*, dicho flujo es importante en la etapa del prensado, buscando inclusive utilizar menos presión en la prensa de vidrio.

Por otra parte la experiencia adquirida por los industriales del vidrio les ha permitido llegar al supuesto de que el lubricante utilizado es responsable de un defecto en los artículos de vidrio conocido como “*raya de aceite*”. En la Figura 1 se aprecia este fenómeno.

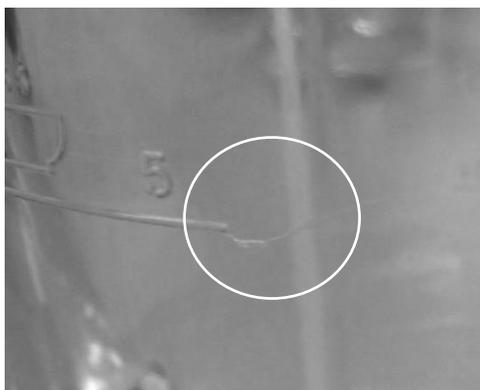


Figura 1.- Apariencia del defecto conocido como *raya de aceite*, presente en un artículo de vidrio.

Un aspecto importante de este trabajo de tesis, es su importancia con la industria local (región noreste de México), específicamente nos referimos a la industria del vidrio en Monterrey, N.L., en donde se utiliza para la lubricación de los moldes, un proceso denominado “carbon shot” (Sección 2.3), el cual consiste en depositar una “capa de polvo negro” en los moldes utilizados para el proceso de conformado de vidrio. Por lo general, este proceso es automatizado, por lo que dentro de la línea de producción, la etapa de lubricación se aplica al molde en cada ciclo justo antes de pasar a la carga de vela, es decir, a la alimentación del molde con la cantidad de vidrio necesaria para formar el artículo a fabricar.

En el proceso “*carbon shot*” el polvo negro se obtiene a partir de la descomposición química de hidrocarburos, tal y como se mencionó anteriormente este polvo negro presumiblemente lleva a cabo funciones de lubricación entre el vidrio y el molde. Sin embargo, aunque se conocen bien los reactivos a partir de los cuales se genera el polvo negro en cuestión, no se tiene un conocimiento preciso de los productos finales de esta reacción.

Por este motivo es de nuestro interés el caracterizar el producto o los productos que se obtienen mediante el proceso “*carbon shot*” y que se utilizan como lubricante, esto con la finalidad de evaluar si es adecuado el proceso de

síntesis, si efectivamente se tiene un lubricante sólido, y si los productos de la reacción son carbón en una fase específica o si tenemos algún otro componente o contaminante en los productos finales.

Debido a su papel de lubricante, se desprende la siguiente Hipótesis: *El método denominado “carbon shot”, utilizado en el proceso de prensado de artículos de vidrio, deposita una capa de material pulverizado cuya composición química y morfología, le permite actuar como lubricante entre la superficie del molde y el fundido a vitrificar, previniendo la adhesión del vidrio al metal y dándole un mejor acabado al producto final. Sin embargo, la presencia de defectos superficiales no se logra eliminar por completo. La caracterización de este material pulverizado permitirá identificar la posible relación entre la estructura y morfología de dicho polvo con ciertas imperfecciones que se generan en los productos terminados en el proceso de conformado del vidrio.*

El objetivo principal de este trabajo de tesis, es caracterizar el polvo lubricante obtenido por el método de “carbon shot” a partir de la mezcla entre el acetileno y gas natural, la caracterización se focaliza principalmente en determinar su morfología, su composición y su relación con la formación de defectos en artículos de vidrio. Para lograr el objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos particulares:

I. Identificar los elementos presentes en el polvo de lubricación mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) para conocer la composición de la muestra, principalmente en cuanto a la identificación de cristales de carbón en las muestras analizadas.

II. Caracterizar el polvo de lubricación utilizando técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica (SEM, TEM) y espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDX) para conocer la morfología de la muestra e identificar posibles impurezas en la misma.

2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.- GENERALIDADES

El vidrio es un ejemplo de lo que científicamente se conoce como materia condensada, y que presenta orden de corto alcance en su morfología desordenada, diferenciándolo del estado líquido que presenta un equilibrio termodinámico, y que por otro lado no presenta la estructura cristalina de un sólido, el cual se caracteriza por un ordenamiento periódico de largo alcance en 3 dimensiones. En la Figura 2 se observa la estructura de un material cristalino y de un material vítreo.

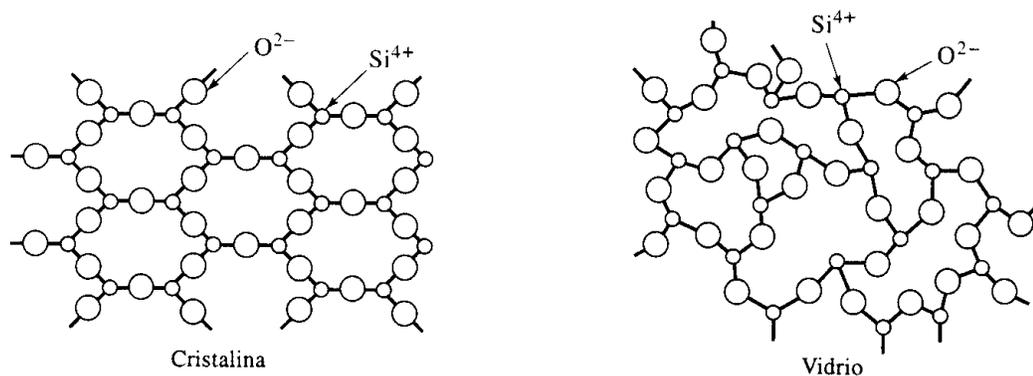


Figura 2.- Diferencias entre la estructura de un sólido (cristal) y un Vidrio, donde se puede observar el desorden aparente en las moléculas que forman la estructura de un cuerpo vítreo.

El vidrio pertenece a una amplia clase de materiales con propiedades mecánicas y ópticas muy variables que adquieren la rigidez característica de los sólidos desde el estado fundido, pero sin cristalización, hechos principalmente

de silicatos fundidos con óxidos de boro, aluminio, fósforo, que generalmente son duros, frágiles, transparentes o translúcidos y se consideran líquidos subenfriados en lugar de verdaderos sólidos.

Los vidrios tienen la particularidad de no poseer un punto de fusión real o temperatura de *liquidus*, que es la temperatura en la cual coexisten las fases sólida y líquida y que es característico de un sólido cristalino. En cambio, los cuerpos vítreos pasan de un estado fluido de baja viscosidad a un estado rígido o congelado sin la aparición de nuevas fases en el sistema, con la característica que este proceso es de manera reversible, es decir, que podemos pasar del estado rígido al estado fluido. En la Figura 3 se muestra la gráfica Temperatura – volumen específico de un vidrio, donde se aprecia la transición del estado líquido al estado vítreo en comparación a la transición del estado líquido al estado sólido. El punto T_L de la gráfica indica el punto de fusión, mientras que el punto T_g indica el punto de transición vítrea.

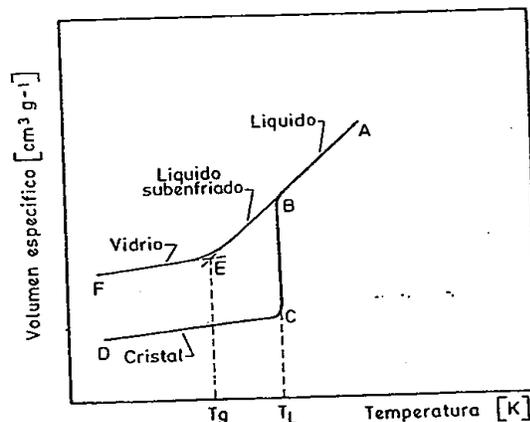


Figura 3.- Variación del volumen específico de un vidrio en función de su temperatura [3].

Debido a que no se forman cristales al momento del enfriamiento de un vidrio, se pasa a un estado que se conoce como “líquido subenfriado”. Como se observa en la Figura 3, no existe una discontinuidad en la curva temperatura vs volumen específico del vidrio, a diferencia de un sólido donde, debido a que

comienza la formación de cristales en su estructura, existe una contracción notable en su volumen específico. Termodinámicamente hablando, el líquido subenfriado se encuentra en un estado metaestable de equilibrio. Si se continúa con el enfriamiento llegamos a un cambio en la pendiente temperatura volumen específico (punto E de la Figura 3) que se conoce como intervalo de transformación o transición vítrea (T_g), y se caracteriza por un incremento súbito de la viscosidad del líquido subenfriado, impidiendo así la agrupación ordenada de sus moléculas para formar redes cristalinas. Cuando se rebasa el intervalo de transición vítrea el cuerpo alcanza su rigidez y se puede decir que se encuentra en estado vítreo. Los cuerpos en estado vítreo no poseen la estructura que les correspondería según sus parámetros termodinámicos ya que se encuentran congelados en una estructura que se presenta a una temperatura superior. Se dice que son inestables debido a que se encuentran alejados de su equilibrio termodinámico.

Desde el punto de vista técnico e industrial, el grupo más importante de compuestos que da lugar a la formación de vidrios es el de los óxidos, ya que dentro de este grupo quedan comprendidos los principales precursores de vidrio como son B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , que pueden alcanzar el estado vítreo. Desde el punto de vista práctico, los más utilizados para la fabricación de artículos de vidrio son el SiO_2 y el B_2O_3 .

De aquí se desprende la clasificación de los vidrios, la cual depende de los óxidos formadores de la red vítrea que conformará el vidrio. Así podemos citar los vidrios Boro-sílice ($B_2O_3 - SiO_2$) y los vidrios Sílice-Sodio-Calcio ($SiO_2 - Na_2O - CaO$) que son los más utilizados en la industria de la fabricación de vidrio. El óxido de boro es un aditivo que se añade a los vidrios convencionales para mejorar características del vidrio, según las necesidades de aplicación del producto final. En la Figura 4 se muestran las estructuras de vidrios de Boro-Sílice y de Sílice-Sodio-Cal.

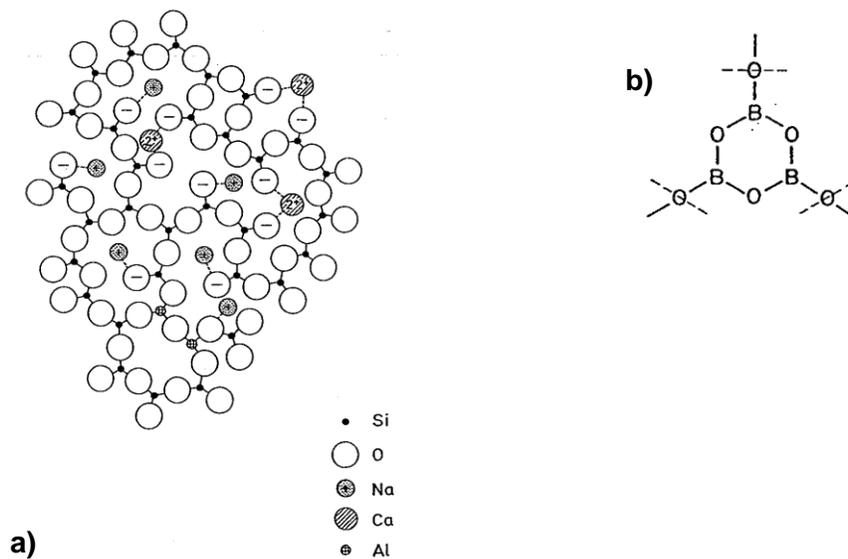


Figura 4.- a) Estructura de un vidrio sódico-cálcico; b) Estructura del óxido de boro presente en los vidrios borosilicatos[3].

Los vidrios borosilicatos se caracterizan por su alta resistencia al impacto, aumento en su dureza, así como una disminución en el coeficiente de dilatación térmica, que se traduce en una mejor resistencia al choque térmico, además de mejorarse el índice de refracción; esto en comparación con un vidrio de sílice convencional, ver Tabla 1.

Tabla 1.- Propiedades de vidrios sódico-cálcico y vidrios borosilicato [1].

Propiedad	Vidrio Sódico-cálcico	Vidrio Borosilicato
Densidad (g/cm^3)	2.48	2.23
Dilatación térmica (K^{-1})	9×10^{-6}	3.3×10^{-6}
Módulo de Young (GPa)	74	65

Choque térmico (κ)	84	280
Resistencia fractura (MPa/m^3)	0.7	0.8
Índice de refracción	1.51	1.54

Dentro de las propiedades importantes para el proceso de conformado del vidrio se encuentra la **Viscosidad** la cual está relacionada con *el rozamiento interno o la resistencia al deslizamiento que existe entre las moléculas de un fluido* [3]. Desde un punto de vista molecular la viscosidad está relacionada con las interacciones de los campos eléctricos de las moléculas, grupos químicos o grupos de átomos que constituyen al vidrio, y que definen la manera como se deslizan unas sobre otras por efecto de un esfuerzo de corte, y que macroscópicamente definen el tipo de flujo generado en el vidrio. Para la fabricación del artículos de vidrio se deben tomar en cuenta los puntos característicos de viscosidad los cuales determinan las temperaturas a las cuales se puede dar forma el vidrio sin presentar defectos o problemas al ser sometido a un proceso de conformado.

En la Figura 5 se presenta un diagrama viscosidad vs temperatura para un vidrio sódico-cálcico, en la que se pueden observar los intervalos de viscosidad los cuales son delimitados por los correspondientes intervalos de temperatura que son utilizados en el proceso de conformado del vidrio. En esta figura se puede observar una disminución notable de la viscosidad del vidrio cuando se somete a un aumento progresivo de temperatura. Esto se debe a que la energía calorífica que se aporta al sistema va debilitando los enlaces interatómicos de la estructura vítrea hasta que comienzan a romperse los más débiles y permiten el movimiento de fragmentos del retículo vítreo.

Dentro de estos intervalos de temperatura debemos destacar el que se identifica como **Intervalo de conformación** el cual va de una viscosidad de 10^4 a 10^8 dPa s, con estos valores de viscosidad el vidrio tiene un comportamiento de fundido, por lo que su proceso de conformado por los diferentes métodos de producción es viable. La temperatura a la cual se presentan estos valores de viscosidad está en función de la composición química del vidrio, por lo cual es necesario conocer la composición del vidrio con el cual se trabaja para poder determinar en qué rango de temperaturas se encuentra el intervalo de conformación [3].

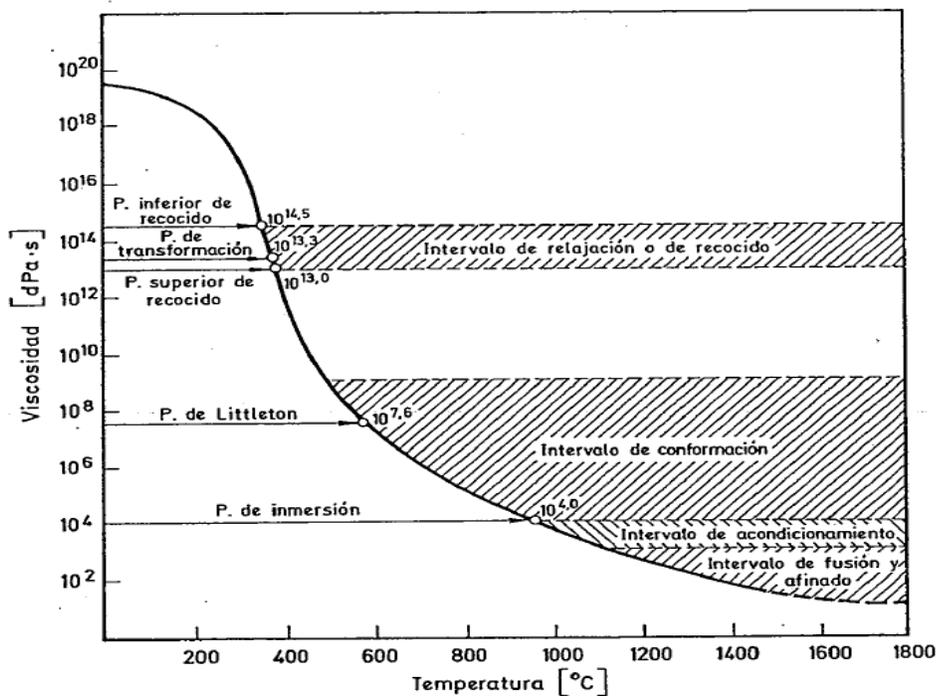


Figura 5.- Curva característica viscosidad-temperatura, puntos fijos e intervalos de viscosidad para un vidrio sódico-cálcico [3].

Partiendo de esta información, se conoce que el intervalo de conformado para el fundido de vidrio sódico-cálcico se encuentra en el rango de 750 a 1080°C, siendo ésta la temperatura en la cual se encuentran en contacto el vidrio y el molde. A manera de referencia, el material del cual están hechos los

moldes utilizados en el proceso de fabricación de vidrio es acero inoxidable 431 y 17-4PH con la composición que se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2.- Composición química de moldes de acero inoxidable utilizados en la fabricación del vidrio.

	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	C	Cu	Nb+Ta
AISI 431	Rem.	15-17	1.25-2.5	1	1	0.04	0.03	0.2	N/A	N/A
17-4PH	Rem.	15.5-17.5	3-5	1	1	0.04	0.03	0.07	3-3.5	0.15-0.45

El interés por utilizar el vidrio para la fabricación de artículos para servicio de mesa como vasos, platos, contenedores, refractarios, jarras, etc. se desprende de sus características como son la facilidad de darle formas diversas al vidrio durante su conformado, su transparencia, su estabilidad química, que es un material reciclable, su durabilidad, entre otras.

Cabe mencionar que existen materiales que comparten estas propiedades con el vidrio, como es el caso de los polímeros y que incluso el vidrio presenta desventaja ante esta otra opción por su alta temperatura de fabricación y su fragilidad en comparación con los polímeros transparentes. Sin embargo se conserva una preferencia popular del vidrio ante los polímeros por su resistencia a altas temperaturas, que se desprende del tipo de enlace presente en la molécula de SiO_2 , y su apariencia estética.

2.2.- PROCESO DE CONFORMADO DEL VIDRIO

Para la fabricación de artículos de mesa como vasos, platos, jarras, tazones, etc., se utiliza el vidrio sódico cálcico cuya composición química es la siguiente 73% SiO_2 , 15% Na_2O , 10% CaO y 3% de otros compuestos.

El proceso de conformado del vidrio inicia con una etapa de mezclado tipo “batch” de los componentes del vidrio, entre ellos el denominado “cullet”, que consiste de vidrio a reciclar. Posterior al proceso de mezclado, el producto obtenido en esta etapa se lleva a un proceso de fusión, para lo cual se utilizan hornos de gas natural para llevar a fase líquida dicho “batch”, alcanzando temperaturas de 1450°C en la taza del fundidor. Una vez que se tiene disuelta toda la sílice en el fundido, se lleva a cabo el proceso de afinado de vidrio. En este proceso se busca la homogenización de la masa vítrea y se utilizan agentes afinantes como el óxido de arsénico (As_2O_3) que liberan gases (O_2 en el caso del arsénico) que al ir ascendiendo a la superficie del fundido van arrastrando consigo las pequeñas oclusiones gaseosas que hayan quedado atrapadas en el fundido sin ascender por si solas. Estas oclusiones gaseosas son el resultado de la descomposición de la materia prima con que se elabora el vidrio y se componen principalmente de CO_2 , N_2 y H_2O en estado gaseoso [3]. Una vez terminado el afinado de vidrio, el fundido se pasa a través de la zona de acondicionamiento donde la masa vítrea fundida se somete a un proceso de enfriamiento controlado con el objetivo de alcanzar su homogeneidad térmica e igualar la viscosidad y velocidad del flujo de la masa vítrea fundida, y con esto alcanzar la temperatura de salida, de aproximadamente 1200°C donde es extruido y cortado en forma de **gotas** o **velas** de peso constante para posteriormente alimentar las máquinas de moldeo.

En la industria de los artículos de mesa son muy utilizados los procesos de prensa, prensa-soplo y soplo-soplo para la fabricación de productos de vidrio. Como parte del objetivo de este trabajo de tesis se analiza el proceso de prensa, el cual se describe a continuación.

La prensa de vidrio es una máquina automática que consta de una mesa en forma circular pivoteada en el centro, a la cual se le pueden montar 16 moldes al mismo tiempo para la producción de artículos de vidrio. Esta mesa de prensa describe un movimiento circular por tiempos, realizando un giro de 22.5° cada determinado tiempo hasta hacer el giro completo y comenzar el ciclo de

nuevo. Si se divide la mesa en 16 partes se obtiene un esquema como el que se presenta en la Figura 6, donde cada parte de la división representa una “sección” del proceso. Cuando la mesa hace el giro de 22.5° el molde atraviesa por cada una de esas secciones hasta regresar a la sección 1, repitiéndose ciclo tras ciclo el recorrido de los moldes. El giro de la mesa se produce mediante un motor eléctrico acoplado a una transmisión y un mecanismo de Geneva, o bien mediante un servomotor.

Otra parte importante de las máquinas de prensa es el cilindro, que puede ser neumático o hidráulico, el cual se encarga de aplicar la fuerza necesaria para formar el artículo de vidrio. Es mediante un dado que se acopla al final del vástago del cilindro que obliga al fundido a fluir entre el molde y el dado para así adoptar la forma predeterminada del molde.

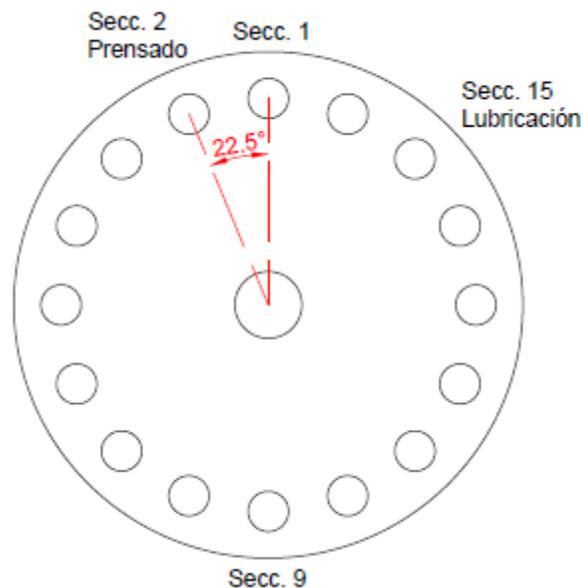


Figura 6.- Esquema máquina de prensa de 16 secciones. Cada sección representa un giro de 22.5° sobre el centro de la mesa [2].

Las diferentes etapas por la que atraviesa el fundido proveniente del horno hasta convertirse en un artículo de vidrio se describen a continuación.

- Alimentación: Se lleva a cabo en la sección 1 (Figura 6), donde la prensa es alimentada con una **vela** de peso entre 0.5 a 2.7kg, según el artículo que se vaya a fabricar.
- Prensado: En la sección 2 viene el prensado del vidrio, donde se cuenta con un actuador hidráulico o neumático el cual hace bajar el pistón que presiona el vidrio dentro del molde y da la forma final al artículo.
- Enfriamiento del artículo: Esta etapa abarca cinco secciones de la prensa donde se cuenta con ductos que suministran aire a la parte superior del molde con el objetivo de enfriar bruscamente el artículo y lograr su vitrificación. Este punto del proceso se considera delicado ya que se pueden presentar defectos en los artículos finales por desvitrificación o deformaciones por un enfriamiento inadecuado.
- Desmolde: Se lleva a cabo en la sección 9 (Figura 6), donde se utiliza un mecanismo que sujeta el artículo y lo pasa a la banda de transportación para que éste siga con su proceso de fabricación. En este punto se tiene un elevador que empuja el artículo por la parte inferior y facilita la sujeción del mismo.
- Enfriamiento de moldura: Se aplica aire comprimido hacia los lados de los moldes para bajar su temperatura y conservar su temperatura de operación en un rango adecuado. Dicho rango se encuentra entre los 450 y 600°C.
- Lubricación: Se aplica lubricante a la superficie del molde con el objetivo de facilitar el desmolde al final del ciclo de conformado y permitir el flujo adecuado de vidrio en el momento del prensado.

2.3.- PROCESO DE LUBRICACIÓN

Para depositar el lubricante dentro de los moldes durante el proceso automatizado de fabricación de artículos de vidrio se emplea un proceso denominado “carbon shot”, el cual busca producir dicho lubricante a partir de dos hidrocarburos, acetileno y gas natural, obteniéndose una capa de “polvo negro” dentro del molde.

Por lubricación se hace referencia al uso de una sustancia o material que permita el desmolde entre el vidrio y el acero inoxidable de los moldes, además de facilitar el flujo del fundido a la hora del prensado.

La aplicación de dicho lubricante se efectúa mediante un disparo controlado de los gases mencionados. Por disparo de lubricación se hace referencia a un atomizado de acetileno y gas natural que se enciende para provocar la precipitación de un polvo negro en la superficie interna del molde.

Para el disparo se utilizan dispositivos o aplicadores del lubricante en el cual se atomizan los gases de lubricación hacia el molde, apuntando hacia las partes con mayor tendencia a presentar adhesiones del vidrio con el molde. Por debajo de los aplicadores se encuentra la flama piloto, encargada de la ignición de los gases de lubricación para así precipitar el polvo lubricante en el molde. En la Figura 7 se muestra la apariencia de un disparador de lubricante “carbon shot”.



Figura 7.- Apariencia de un disparador de lubricante “carbon shot” [2].

Los hidrocarburos utilizados en el proceso de lubricación, Acetileno (C_2H_2) y Gas Natural (CH_4), se obtienen de proveedores locales, los cuales reportan la composición del producto que se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3.- Composición química de los gases de lubricación.

Acetileno		Gas Natural	
C_2H_2	>99%	Metano (CH_4)	88%
		Etano (C_2H_6)	9%
		Propano (C_3H_8)	3%
		Etil Mercaptano	17-28 ppm

El acetileno o etino es un gas incoloro, inodoro y altamente inflamable en su estado puro, pudiendo producir una temperatura a la flama de combustión de hasta $3000^{\circ}C$. Es un gas explosivo si su contenido de aire comprende entre el 2% y el 82%. También tiende a explotar si se comprime solo, por lo que se almacena en cilindros metálicos que contienen un material poroso, por lo general compuesto de cal, sílice, asbesto y/o carbón, impregnado con dimetilformamida (DMF), donde se disuelve el acetileno para su almacenaje seguro a baja presión.

El acetileno se almacena en “canastillas” o baterías, las cuales constan de un juego de nueve cilindros adecuados en forma vertical, los cuales están conectados a una válvula principal. Estas baterías se conectan a líneas que alimentan el sistema de “carbon shot” en cada línea de producción.

Por otra parte el Gas Natural es una mezcla de diversos hidrocarburos gaseosos que se encuentra en los yacimientos de petróleo, compuesto principalmente por metano (CH_4), etano (C_2H_6) y propano (C_3H_8), siendo el metano el componente mayoritario (>90%). Se puede encontrar impurezas como el Nitrógeno (N), Ácido Sulfhídrico (H_2S) y mercaptanos. Es un gas explosivo si su contenido de aire comprende entre 4.5% y 14.5%.

El Gas Natural, al igual que el acetileno, cuenta con sus líneas de distribución que recorren las diferentes plantas, llegando a las válvulas de control de cada línea de producción. Tanto las líneas de acetileno como las de Gas Natural cuentan con los dispositivos de seguridad adecuados.

La relación de los hidrocarburos (Acetileno/Gas Natural) se controla mediante manómetros y válvulas de presión, siendo el tamaño del artículo y su historial de fabricación lo que determina la cantidad de hidrocarburos a inyectar para la lubricación.

La presión de acetileno se mantiene constante a 0.5 kilogramos por centímetro cuadrado (kg/cm^2) debido a que este hidrocarburo llega a su punto de auto ignición si excede $1.0 \text{ kg}/\text{cm}^2$ de presión o si alcanza una temperatura superior a 75°C , es decir, al alcanzar estas condiciones de presión y temperatura se inicia una reacción en cadena de oxidación violenta que continúa sin la intervención de una fuente de calor externa.

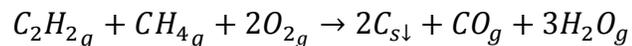
Es por esta medida de seguridad que se emplea el gas natural para aumentar la presión de salida del disparo de lubricación y cubrir en su totalidad los moldes de conformado. Así, se manejan presiones de 0.5 a $1.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ de Gas Natural en el "carbon shot", siendo el tamaño del molde el factor que determina cuanta presión de Gas Natural se utilizará en el proceso. Por lo general a medida que es más grande y profunda la superficie a cubrir con el lubricante, mayor será la presión utilizada en el proceso de lubricación.

Los disparadores o aplicadores son controlados por un par de electroválvulas conectadas al Control Lógico Programable (PLC) de cada prensa, las cuales se encargan de abrir el paso del gas por periodos de no más de un segundo, tiempo suficiente para lograr la lubricación que se desea.

2.4.- REACCIÓN DE SÍNTESIS

Para la obtención del “polvo negro” utilizado como lubricante se utiliza un proceso de síntesis partiendo de acetileno y gas natural, los cuales presumiblemente se someten a un proceso combustión incompleta, con lo cual se produce lo que se conoce como hollín, el cual precipita en los moldes por la velocidad de la flama al momento de la ignición, es decir a la rapidez con que la flama se desplaza a través de la masa gaseosa de hidrocarburos.

De acuerdo con lo anterior la reacción de síntesis es la siguiente:



A partir de una molécula de acetileno y una de metano (o gas natural) al mezclarse con oxígeno y utilizando un medio de ignición se obtiene monóxido de carbono y vapor de agua, además de carbón en alguna de sus fases.

2.5.- ANTECEDENTES

Es importante mencionar, que una de las formas alotrópicas del carbono es el grafito. La idea de utilizar el grafito como un agente de lubricación dentro del proceso de conformado de vidrio se desprende de su categoría de “lubricante sólido” junto con otros materiales que presentan una estructura

similar, como el nitruro de boro y bisulfuro de molibdeno, aunque cabe hacer mención que la síntesis de grafito a partir de una reacción de combustión incompleta es poco probable. Dicha propiedad lubricante de este tipo de materiales se debe a que en su estructura interna están formados por láminas compuestas por iones unidos por enlaces fuertes y cada lámina interacciona con otra mediante enlaces débiles que permiten su desplazamiento una sobre otra [6-9].

En los trabajos de autores como *Skinner, J.* y *Yen, Bing K, et.al.* se discute sobre las razones por las cuales las láminas que conforman el grafito pueden deslizarse una sobre otra [6, 10, 11]. Esta propiedad se debe a que en el proceso de lubricación, por las altas temperaturas, existen gases que interactúan con el grafito, permitiendo así que las moléculas de dichos gases se unan a los radicales libres del grafito permitiendo su desplazamiento una sobre otra.

Dentro de la literatura reportada, es muy escasa la información concreta sobre la lubricación en los procesos de prensa de vidrio tal y como se utiliza actualmente. Entre estos escasos trabajos científicos se encuentran reportes, como el realizado por *Orlov, A. N.* que hacen referencia al uso de grafito como lubricante [12] utilizando una suspensión coloidal para aplicar a los moldes de conformado antes de iniciar el proceso. El proceso de lubricación citado por el autor consiste en la aplicación de dicha solución coloidal a los moldes, rociándolos antes de iniciar su precalentamiento para lograr que el grafito se adhiera a la superficie del molde y el solvente se separe de la solución por evaporación durante el proceso de precalentado. El grafito adherido se utiliza en el proceso por varios ciclos de prensado debiendo bajar los moldes de la prensa para una segunda aplicación cada determinado tiempo.

El autor *Yu-ling Zhu* realizó pruebas tribológicas a las suspensiones coloidales con diferentes concentraciones de grafito [8], esto con el objetivo de encontrar la concentración adecuada para su uso como lubricante en un

proceso específico. Las pruebas arrojaron que una concentración de 30% de grafito es la que presenta mejor comportamiento como lubricante.

En lo referente a la utilización de hidrocarburos como materiales precursores para la síntesis del lubricante, o capa de hollín en los moldes, en los trabajos de *Tesner, P. A. et. al.* [13] se reporta que la descomposición explosiva del acetileno tiende a la formación de una capa de polvo negro, conocida como “**carbon black**”, teniendo como referencia una temperatura de generación de dicho material a partir de los 730°C. Por debajo de esta temperatura el autor reporta que no existe la formación de dicho producto. Mediante la observación por microscopía electrónica se reporta la formación de filamentos de carbón retorcidos dentro de los productos de la combustión en un rango de temperatura de 1300-1400°C. La experimentación se llevó a cabo variando la velocidad de la flama, que hace referencia a la velocidad con que la zona de reacción donde se lleva a cabo la oxidación de los gases, conocida como frente de flama se desplaza hacia la zona de gases sin quemar, concluyendo que a mayor velocidad de flama se obtiene mayor temperatura y se produce carbón con mayor superficie específica [13]. De igual forma trabajos de autores como *Bityutskii, V. K. y Knorre, V.G. et. al.* respaldan la temperatura mínima de formación de “**carbon black**” a partir de acetileno, siendo esta del orden de 750-800°C, así como de la relación entre la temperatura de reacción y la dispersión del material [14, 15].

Diferentes autores concluyen que el mecanismo mediante el cual se produce el hollín a partir de la descomposición de acetileno a 900°C es por la formación de pequeños agregados de carbón, los cuales denominan núcleos, y el posterior crecimiento de los mismos [16-18]. Se explica cómo a partir de una molécula de acetileno (C_2H_2) se genera un núcleo que posteriormente utiliza las demás moléculas producidas en la combustión para iniciar su crecimiento. *Xu, F. et. al.* concluye que se detiene el crecimiento de los núcleos de hollín cuando se terminan las moléculas de acetileno [18].

De igual forma en trabajos de autores como *Tesner, P. A. et. al.* [19] se encuentra que al momento de mezclar dos hidrocarburos para la formación de hollín, uno de ellos actúa como inhibidor del otro tomando el papel de formador de núcleos mientras el segundo hidrocarburo, es decir el inhibido, juega el papel solamente de participar en el crecimiento de las moléculas de hollín [19, 20]. En este mismo tema *Borodina, L. M. et. al.* [21] realiza la mezcla de diferentes hidrocarburos buscando identificar el papel del metano en la generación de hollín. Concluye que el metano juega el papel de inhibidor al momento de la creación de núcleos de hollín mezclándose con diferentes hidrocarburos, excepto con el acetileno, el cual pasa a tomar el papel de inhibidor y deja al metano el papel del crecimiento de los núcleos y no de formador de los mismos.

En la búsqueda bibliográfica sobre el proceso de prensado, específicamente en la etapa de la lubricación, se localizan trabajos sobre el comportamiento del vidrio y de los moldes en el proceso de prensado.

Se encuentra que debido a condiciones térmicas inadecuadas en la operación durante el conformado del vidrio, se pueden llegar a provocar defectos en el artículo de vidrio, tales como la liberación espontánea de tensiones que se traduce en un artículo estrellado, e incluso llegar a dañar el molde, reflejándose en grietas en la superficie [22]. Con esto se hace referencia a las temperaturas con que inicia el prensado del fundido, temperatura inicial de la vela y temperatura inicial del pistón, determinando así su comportamiento térmico durante el conformado del artículo. No se descarta el papel que juega la composición química del vidrio, la composición del molde, la aspereza o pulido de la superficie del molde así como la presión que se debe aplicar para el proceso de conformado.

La interacción que existe entre el metal y vidrio en el proceso de prensado se analiza en [23-25], de estos trabajos se concluye que la temperatura inicial del molde antes de la caída de la vela en su interior oscila entre los 400-500°C. Una vez que la vela se deposita en el molde, éste experimenta un aumento en su temperatura de hasta 100°C. La temperatura de

la vela al momento de alimentar al molde está directamente relacionada con la fricción que experimenta el metal en el conformado del vidrio. Por ello se dice que la presencia de un lubricante entre el vidrio y metal disminuye la fricción que experimenta el pistón o molde, además de mejorar la calidad del vidrio y evitar el efecto conocido como “*sticking*”.

Se le llama “*sticking*” al defecto que se produce cuando el vidrio se queda adherido al molde y no permite el correcto conformado del mismo, esto está relacionado con la diferencia de coeficientes de expansión térmica del vidrio y del metal. Este fenómeno depende de varios factores como son el tipo de vidrio, la temperatura del vidrio, el tamaño de la vela, el tamaño de la marca de corte, el material del molde, la temperatura del molde, la presión de prensa, el tiempo de prensa, la aspereza del molde, etc. de los cuales el más importante y dominante aparentemente es la temperatura del molde [26, 27].

3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen la metodología y las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de tesis, para el estudio del producto obtenido mediante “carbon shot” y que es utilizado como lubricante en el proceso de conformado de vidrio.

Para efectos de este trabajo de tesis, la metodología comprende la descripción a detalle de cada una de las etapas y sus correspondientes variables que constituyen el proceso de conformado de vidrio. El análisis y revisión de cada una de estas etapas, nos permitirá abordar de una manera más eficiente, el estudio del producto o los productos obtenidos en la etapa “carbon shot” cuya finalidad es producir un material que lleve a cabo funciones de lubricación entre la superficie interna del molde y el material de vidrio “fundido”.

3.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRENSADO

Como ya se describió a detalle en la *sección 2.2* de este trabajo, el proceso para dar forma a los artículos de vidrio se lleva a cabo mediante el prensado del “fundido” para su posterior enfriamiento y obtención de una forma definida, el cual se describe brevemente a continuación.

El proceso parte de la lubricación de los moldes de conformado, punto que se describirá a detalle más adelante. Seguido de la lubricación viene la carga de la vela la cual es depositada mediante canales de entrega hasta el interior de los moldes que se encuentran montados en la prensa.

La prensa (Figura 6) es una máquina de moldeo de vidrio automática que consta de una mesa circular pivoteada en su centro en la cual se montan los dieciséis moldes que dan forma final al fundido para su posterior enfriamiento hasta la solidificación como vidrio. Una vez realizada la carga de la vela, la mesa hace un giro de 22.5° y pasa a la sección de prensado en la cual un cilindro neumático o hidráulico mueve un pistón que presiona el “fundido” dentro del molde para obligarlo a fluir y adoptar la forma geométrica del molde. Hecho esto, la mesa de la prensa sigue girando por secciones, es decir hace otro giro de 22.5° cada determinado tiempo, donde cada que se realiza este movimiento el molde va avanzando por las secciones de la máquina. Durante el giro de la mesa se utilizan toberas y tubos de cobre para inyectar aire al molde y a la parte superior del artículo ya formado con la finalidad de disminuir la temperatura y lograr así llegar a la fase vítrea. Después de avanzar por diez secciones se llega a la etapa del desmolde, en el cual se extrae el artículo de vidrio ya propiamente dicho y se continúa con los demás procesos de acabado del artículo.

La mesa sigue girando aproximando al molde de nuevo a la sección de carga de vela no sin antes llegar a la sección de lubricación. En este punto del proceso de prensado se utilizan unos disparadores (*Sección 2.3*) donde se inyectan de forma separada acetileno y gas natural hacia el interior del molde, a una presión de aproximadamente 0.5 kg/cm^2 y que tiene como objetivo precipitar polvo producto de la reacción de los dos hidrocarburos dentro de los moldes. Este polvo tiene el papel importante de actuar como un medio de lubricación entre la cara interna del molde y el fundido, facilitando el flujo del fundido durante el prensado y permitiendo un desmolde del vidrio en la sección de extracción. Según el tamaño de los artículos a fabricar, la complejidad de la

geometría del artículo, y la velocidad a la que se producen, es la presión de salida que se aplica en la inyección de estos hidrocarburos, resultando en variaciones en la presión de los hidrocarburos en las diferentes líneas de producción dentro de la planta de fabricación de vidrio.

Durante la producción de los artículos, existen variables que se busca controlar para mantener una alta eficiencia productiva del proceso automatizado. Entre estas variables se encuentra la temperatura de vela, punto importante para garantizar que el fundido a moldear se encuentre dentro del rango de trabajabilidad (Figura 5), el tiempo de enfriamiento que garantiza la adecuada extracción de calor del fundido para lograr la vitrificación del mismo, y la lubricación de los moldes para su correcto desmolde.

La etapa de lubricación está constituida de variables importantes del proceso de conformado del vidrio, debido a que defectos en el producto terminado tales como la denominada raya de aceite (Figura 1) se corrigen variando la presión de los gases utilizados en la lubricación, teniendo resultados favorables al reducir la presión de la lubricación.

3.2.- LAS MUESTRAS

Para la recolección de las muestras se seleccionaron seis líneas de producción de las 21 líneas de producción automatizadas que fueron proporcionadas por la planta de fabricación de vidrio de la localidad. El criterio para la selección de las líneas de muestreo se basó en las diferencias de los artículos que se producen en las mismas, como se explica a continuación.

Durante el proceso de conformado de vidrio existen “paros o tiempos muertos” de la línea de producción y que corresponden a un “cambio de moldura”, que es el momento en el cual se detiene la máquina de prensa para cambiar los moldes y comenzar a fabricar un producto con geometría distinta al que se encontraba realizando hasta ese momento. Por cuestiones de seguridad y de evitar interrumpir el proceso de producción automatizado de vidrio, se busca que durante este cambio de moldura, aprovechando que la línea de producción se encuentra detenida, tomar las muestras de lubricante para su posterior estudio.

En coordinación con el departamento de producción de la empresa vidriera, se programaron durante tres semanas la toma de muestras de lubricante en las líneas de producción que presenten paros por “cambio de moldura”. Durante el cambio se buscó muestrear líneas que utilizaran diferentes relaciones acetileno-gas natural en la lubricación y que, por la configuración de la misma, fuera posible la toma de muestras sin necesidad de interrumpir el trabajo de los equipos encargados de los cambios antes mencionados. Otro factor a tomar en cuenta durante el muestreo, fue que los cambios se llevan por lo general de manera simultánea, por lo que se definió tomar una muestra por día en una de las líneas que presentarían el paro por cambio de moldura. El objetivo de tomar muestras en diferentes líneas de producción, con diferentes relaciones acetileno-gas natural es para determinar si con estos cambios en la cantidad de hidrocarburos existe una diferencia en la morfología, y en la composición en el lubricante.

La metodología que se sigue para la toma de muestras es la que se describe a continuación. Una vez que se presenta el paro por cambio de moldura en la línea de producción automática se espera que se retiren los 16 moldes de la mesa, quedando así el espacio necesario para acceder a los disparadores de lubricación en la línea.

Para la toma de muestras se utilizaron vasos de vidrio con la finalidad de evitar contaminación de las muestras del polvo de lubricación.

La temperatura a la cual se lleva la reacción de los hidrocarburos alcanza aproximadamente los 900°C, como se menciona en la sección de antecedentes de este trabajo, teniendo una duración de menos de un segundo. Por tal motivo no hay la energía calorífica suficiente para elevar de nueva cuenta la temperatura del vaso de vidrio, regresar el mismo al estado fundido y que pueda llegar a reaccionar con el carbón del polvo de lubricación.

Tal como se representa en la Figura 8, se coloca el vaso de vidrio por debajo de los disparadores de carbon shot, cerca del mechero piloto que enciende al acetileno y gas natural y provoca la combustión incompleta de los hidrocarburos, dando como resultado el polvo de lubricación que precipita, en este caso, dentro del vaso de vidrio utilizado para efecto de muestreo.

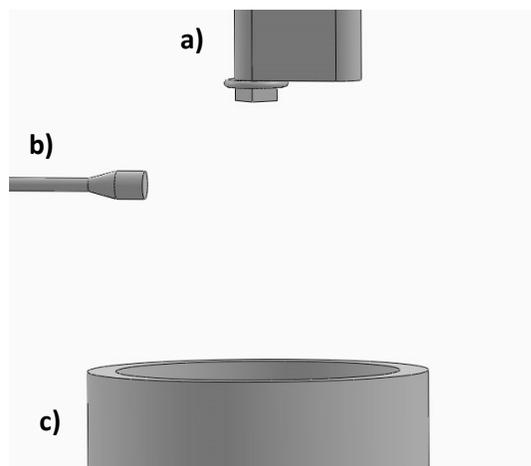


Figura 8.- Representación del muestreo del polvo de lubricación. Se observa el disparador (a) en la parte superior, el piloto de ignición (b) y el vaso utilizado para recoger las muestras (c).

Una vez recolectada la muestra del polvo de lubricación se utilizan viales de vidrio para almacenar el polvo de estudio, utilizando una espátula para retirar de las paredes del vaso el hollín y colocarlo dentro de los contenedores. Se identifican los viales con el nombre de la línea de producción

correspondiente en la cual fue tomada la muestra y la presión de los hidrocarburos utilizados que se presenta en la Tabla 4. Es importante tener presente la relación de hidrocarburos para detectar posibles diferencia en composición y morfología del lubricante, así como buscar establecer la relación, en caso de existir, entre la cantidad polvo lubricante y los defectos que se le adjudican al polvo de lubricación.

Tabla 4.- Presión a la salida de las líneas de lubricación de cada hidrocarburo utilizado en el proceso.

Muestra	Acetileno (kg/cm ²)	Gas Natural (kg/cm ²)
L11	0.4	0.6
L22	0.4	0.7
L32	0.4	0.9
L35	0.5	0.5
L37	0.4	1.0

3.3.- ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DEL PRODUCTO POR DIFERENTES MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

3.3.1.- ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

El microscopio óptico es un microscopio que utiliza la luz (fotones) como energía, basado en lentes ópticas que permiten observar objetos pequeños, teniendo la capacidad de aumentar hasta 1000 veces el tamaño original del objeto.

Cuando los rayos de luz pasan a través de la lente, se forma una imagen no mayor a un punto, pero cuya intensidad se manifiesta en forma del llamado disco de Airy. La distancia D entre los dos mínimos situados en ambos lados del pico de máxima intensidad está dada por:

$$D = \frac{0.61\lambda}{n \operatorname{sen}\alpha} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz, n es el índice de refracción del material donde se encuentra el objeto y α es la mitad del ángulo de apertura. Al denominador $n \operatorname{sen}\alpha$ es lo que se conoce como apertura numérica, la cual indica la capacidad de la lente de poder captar los rayos refractados por el objeto que se observa.

El poder de resolución (D) de un sistema óptico es la capacidad de la lente de poder distinguir entre dos puntos del objeto para que se puedan visualizar como dos puntos separados. Así, la resolución de un sistema óptico depende de la longitud de onda del rayo luminoso utilizado y la apertura numérica. Entre menor sea el valor D , mayor será la resolución del sistema óptico. En la Figura 9 se muestra el perfil de intensidad del disco de Airy en un punto.

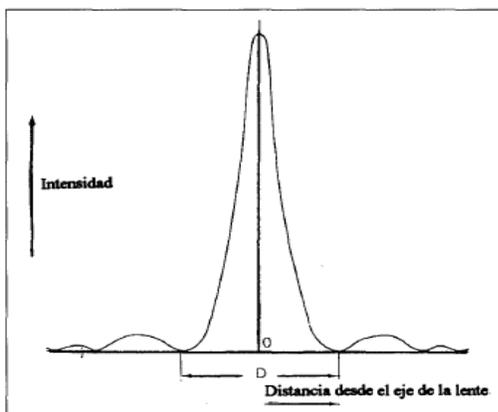


Figura 9.- Perfil de intensidad del disco de Airy en un punto [4].

Como método exploratorio inicial se utiliza un microscopio óptico *Zeiss AXIO Lab A1 Pol* con cámara *AxioCam ERc 5s* dentro de la empresa vidriera en la cual se tomaron las muestras, realizando tomas con objetivos de 10x, 20x, 50x.

Para explorar muestras por medio de la Microscopía Óptica se utilizan porta objetos de vidrio los cuales previamente se colocan dentro de los vasos de vidrio que se usan como recolectores del polvo lubricante, logrando así que el polvo de lubricación al precipitar dentro del vaso, se adhiera al portaobjetos. Posteriormente se saca el portaobjetos del vaso, se le coloca un cubreobjetos por encima del polvo adherido y se procede a colocarlo en el microscopio para su exploración.

Con este análisis se busca conocer la apariencia del polvo lubricante en la superficie al momento de adherirse, si existen aglomerados que se puedan observar con esta técnica, si hay una morfología característica en la posible película de polvo que se adhiere a la superficie.

3.2.2.- ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se define a los Rayos X como una radiación electromagnética de longitud de onda corta, de entre 0.1Å a 25Å . Cuando un conjunto de átomos son bombardeados por un haz de electrones de elevada energía, es decir, los electrones que se desprenden del cátodo del tubo de rayos X, aumentando su estado de energía, estos electrones transmiten de una manera cuántica su energía a los electrones de los átomos, generándose un estado excitado de estos electrones, cuando estos electrones pasan de su estado excitado a un estado de menor energía, debido a que buscan el equilibrio, se genera una

emisión de Rayos X, produciendo un espectro que puede llegar a considerarse como continuo.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión de los rayos. La difracción de rayos X es el resultado de la dispersión de los rayos X por las interferencias entre los rayos dispersados dentro del entorno ordenado de un cristal, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

El fenómeno de la difracción obedece a la Ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2)$$

la cual establece que cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y al que queda pasa a la tercera capa. La acumulación de las dispersiones desde los centros ordenados del cristal es la difracción del haz. En la Figura 10 se representa el fenómeno de difracción de rayos X.

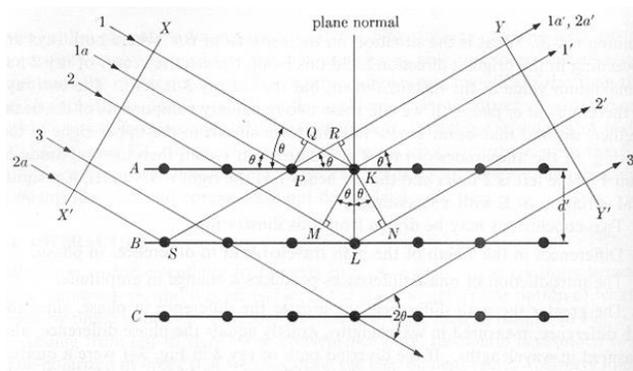


Figura 10.- Difracción de Rayos X por un cristal (Ley de Bragg).

La caracterización por Difracción de Rayos X se llevó a cabo en el Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en el Departamento de Ecomateriales. Se utilizó un equipo *Bruker AXS D8 Advance* para la prueba.

Para la preparación de la muestra, el polvo de lubricación se deposita en el portamuestras donde, utilizando acetona y una espátula, se presiona y compacta el polvo asegurando así el acomodo de posibles cristales en la muestra en todas las direcciones posibles. Retirado el excedente del porta muestras se coloca dentro del difractor para su análisis, donde se establece un intervalo de barrido de 10° a 70°. Con este análisis se busca identificar las fases presentes en el polvo de lubricación.

3.2.3.- ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

De Broglie demostró que un haz de electrones acelerados tiene una longitud de onda (λ) definida por la ecuación (3) que involucra la constante de Plank (h), la masa de la partícula (m) y su velocidad (v).

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

Mediante la utilización de un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda 10^5 veces menores que cuando se utiliza luz visible. Retomando la ecuación (1), al disminuir la longitud de onda λ se obtiene una menor distancia (D), por lo tanto se incrementa el poder de resolución del sistema óptico. Es por esto que se obtienen imágenes de mayor resolución mediante la microscopía electrónica, en comparación con la microscopía óptica. En la Figura 11 se muestra el esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico.

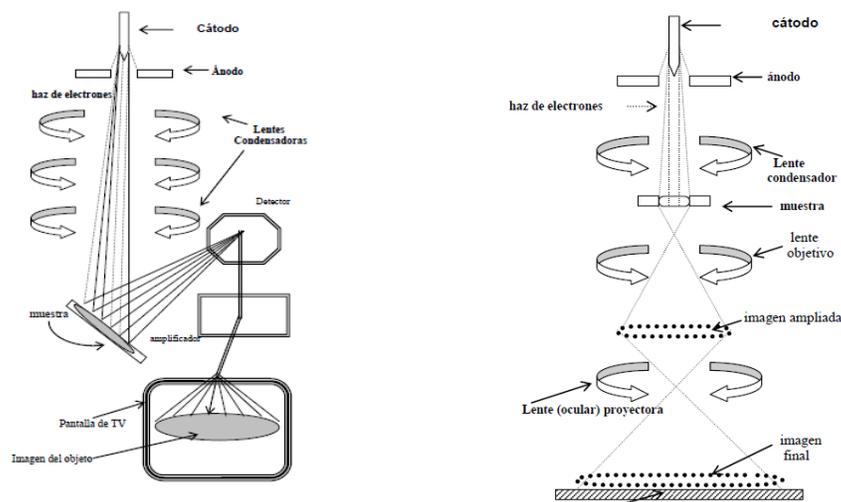


Figura 11.- Esquema representativo del funcionamiento del SEM (a) y TEM (b).

En el Microscopio Electrónico de Barrido o SEM por sus siglas en inglés, los electrones son emitidos por un cátodo de tungsteno y pasan a través de una columna con vacío aproximado de 10^{-7} Torr. Dentro del cuerpo del microscopio, el haz es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas donde su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. El haz puntual se mueve barriendo la muestra por medio de unas bobinas electromagnéticas. Durante la interacción de este haz con la muestra se producen electrones secundarios que son captados por un detector que incrementa el número de electrones

secundarios que pasan hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos donde se produce la imagen.

Se analizaron muestras mediante microscopía electrónica de barrido con un Microscopio *Nova NanoSEM 200* equipado con equipo *EDAX Ametek* para realizar un análisis de composición química elemental semi-cuantitativo de la muestra. El TEM utilizado se encuentra ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En esta prueba se utilizaron las muestras L11, L22, L32 y L37 que se sometieron a una exploración para estudiar su morfología y su composición elemental mediante análisis de Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX por sus siglas en inglés).

Para la preparación de las muestras se toma polvo de cada muestra con una espátula y se coloca en los porta muestras de microscopio. Se utiliza una cinta adhesiva de cobre para adherir el polvo de hollín a los porta muestras. Una vez que se coloca cada muestra, se utiliza aire comprimido para retirar los excedentes y se coloca dentro de la cámara del microscopio. Se utiliza alto vacío en la cámara del microscopio para la prueba.

En el Microscopio Electrónico de Transmisión o TEM por sus siglas en inglés, el haz de electrones atraviesa la muestra y pasa por una serie de lentes electromagnéticas hasta la pantalla fluorescente donde se construye la imagen final. En el Microscopio Electrónico de Transmisión se pueden obtener mayores aumentos de las imágenes de una muestra con respecto a las imágenes de SEM, teniendo la posibilidad de observar la estructura atómica de la misma.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM por sus siglas en inglés, se utiliza el Microscopio Electrónico Titan G2 de FEI Company ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Se analizan las muestras L22 y L32 las cuales se preparan utilizando alcohol metílico para obtener una suspensión del polvo a analizar. Una vez se agita esta suspensión se toma una pequeña muestra y se deposita en rejillas de cobre que se utilizan en el TEM para el análisis.

4.- RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

4.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X O XRD

La muestra para el análisis de Difracción de Rayos X se realiza tal como se describe en la sección 3.2.2 de este escrito, tomando las siguientes consideraciones. Al colocar el contenedor, para este caso un vaso de vidrio, por debajo del disparador como se describe en la Figura 8 se obtienen quince disparos de lubricación con el objetivo de acumular polvo negro en el contenedor. Durante estos quince disparos no se realizó ninguna modificación en la relación acetileno/gas natural, como tampoco se modificó la altura del quemador de ignición. Se designó el nombre de L35 a esta muestra. En el caso de las muestras amorfas, se estableció que se deben realizar otros análisis de caracterización, como microscopía electrónica, para definir si existen o no cristales dentro de la muestra. En algunos casos se llevó a cabo la obtención de un segundo muestreo para someterlo a difracción de rayos X para descartar variaciones en el proceso.

Los resultados obtenidos de la muestra analizada mediante difracción de rayos X, sugiere que en dicha muestra, una estructura amorfa predomina sobre

algunos indicios de la presencia de planos cristalográficos, tal y como se observa en la Figura 12 y que corresponde al difractograma que se obtuvo para la muestra L35. En esta figura se identifican picos anchos en el difractograma, lo cual es típico para un material amorfo y está asociado a un ordenamiento de corto alcance. En la Figura 12, se pueden identificar algunos picos que se encuentran a valores de $2\theta=15.714^\circ$ y $2\theta=22.765^\circ$, y que corresponden, de acuerdo con la literatura, a una fase grafito con estructura ortorrómbica[28-30][amcsd 0013979], y la otra a una fase denominada Carbolite [31].

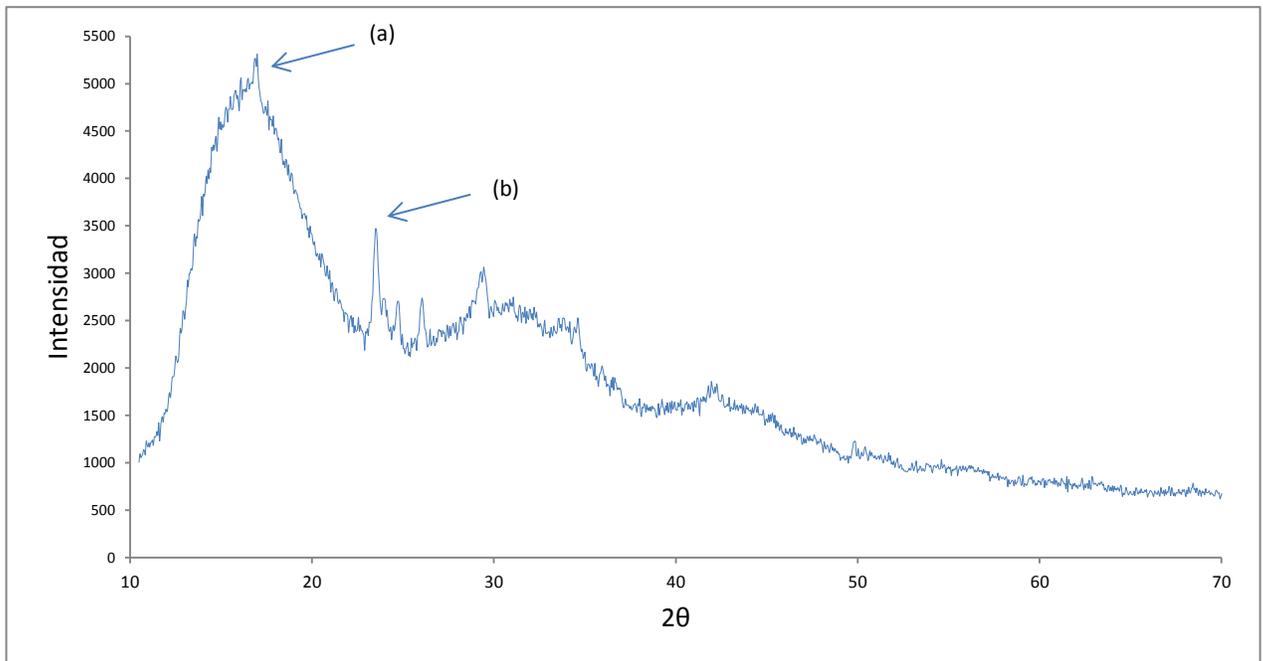


Figura 12.- Difractograma obtenido mediante XRD de la muestra.

La “carbolite” es una fase de carbón que presenta una estructura laminar similar al grafito, es decir, enrejados de átomos de carbono unidos por enlaces de Van der Waals y apilados en capas. Presenta una menor densidad que el cristal de grafito [31, 32]. En la Tabla 5 se muestran los parámetros de red para la fase carbolite y la fase de grafito. Para el caso del grafito la celda cristalina es

la ortorrómbica centrada en la base en la cual $a \neq b \neq c$. Por otro lado, a la fase carbolite le corresponde un celda cristalina hexagonal donde $a = b \neq c$.

Tabla 5.- Información estructural de la muestra.

	Estructura	Grupo Espacial	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Grafito	Ortorrómbica centrada en la base	Cmma (67)	4.575	5.304	5.635
Carbolite	Hexagonal		11.928		10.62

En la Figura 13 se presenta una comparación de las celdas unitarias para estructura ortorrómbica centrada en la base y hexagonal.

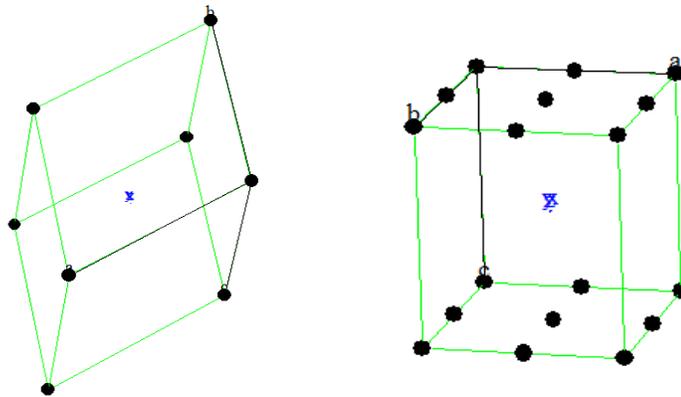


Figura 13.- Comparación de la estructura celda unitaria del carbolite (izq) y del grafito ortorrómbico (der).

Los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X, sugieren que las muestras obtenidas mediante el proceso “carbon shot” tienen una estructura amorfa, aún y que los correspondientes difractogramas revelan la presencia de algunos picos que emergen del fondo típico de difractogramas de materiales

amorfos. Tal y como se mencionó anteriormente, los picos identificados corresponden a la estructura del grafito y de la carbolite. En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos mediante microscopía óptica, se busca con este análisis, más evidencia de que es una estructura amorfa la que predomina en las muestras analizadas.

4.2.- MICROSCOPIA ÓPTICA

Se obtuvieron muestras con uno y quince disparos para el análisis de microscopía óptica. Esto con la finalidad de identificar a escala del micrómetro aspectos morfológicos en las muestras analizadas. Para tal efecto, no se realizaron cambios en la relación acetileno/gas natural ni en la altura entre disparador y mechero de ignición durante el muestreo. La única variación que se presenta es la cantidad de disparos realizados para acumular polvo en el contenedor.

Las imágenes obtenidas a partir de esta técnica de caracterización se muestran en la Figura 14. Las primeras imágenes (a, b, y c) muestran la morfología que se obtiene del proceso denominado “carbón shot” en el que se realizó “un solo disparo” de los hidrocarburos, es importante mencionar que el proceso de conformado de vidrio está definido en su etapa del “carbón shot” por un solo disparo de la mezcla de hidrocarburos, en estas imágenes se logran identificar aspectos morfológicos que sugieren la presencia del producto obtenido mediante el “carbón shot” sobre la superficie utilizada como sustrato. Los aspectos morfológicos que se identifican en estas tres primeras imágenes pueden considerarse como una distribución quasi-homogénea del producto obtenido sobre la superficie del sustrato. Es importante mencionar aquí que este material (presumiblemente carbón obtenido a partir del “carbón shot”) sobre el sustrato, tiene como función en el proceso de conformado de vidrio el de lubricante, por lo que es muy importante que su distribución sobre el sustrato sea lo más homogénea posible.

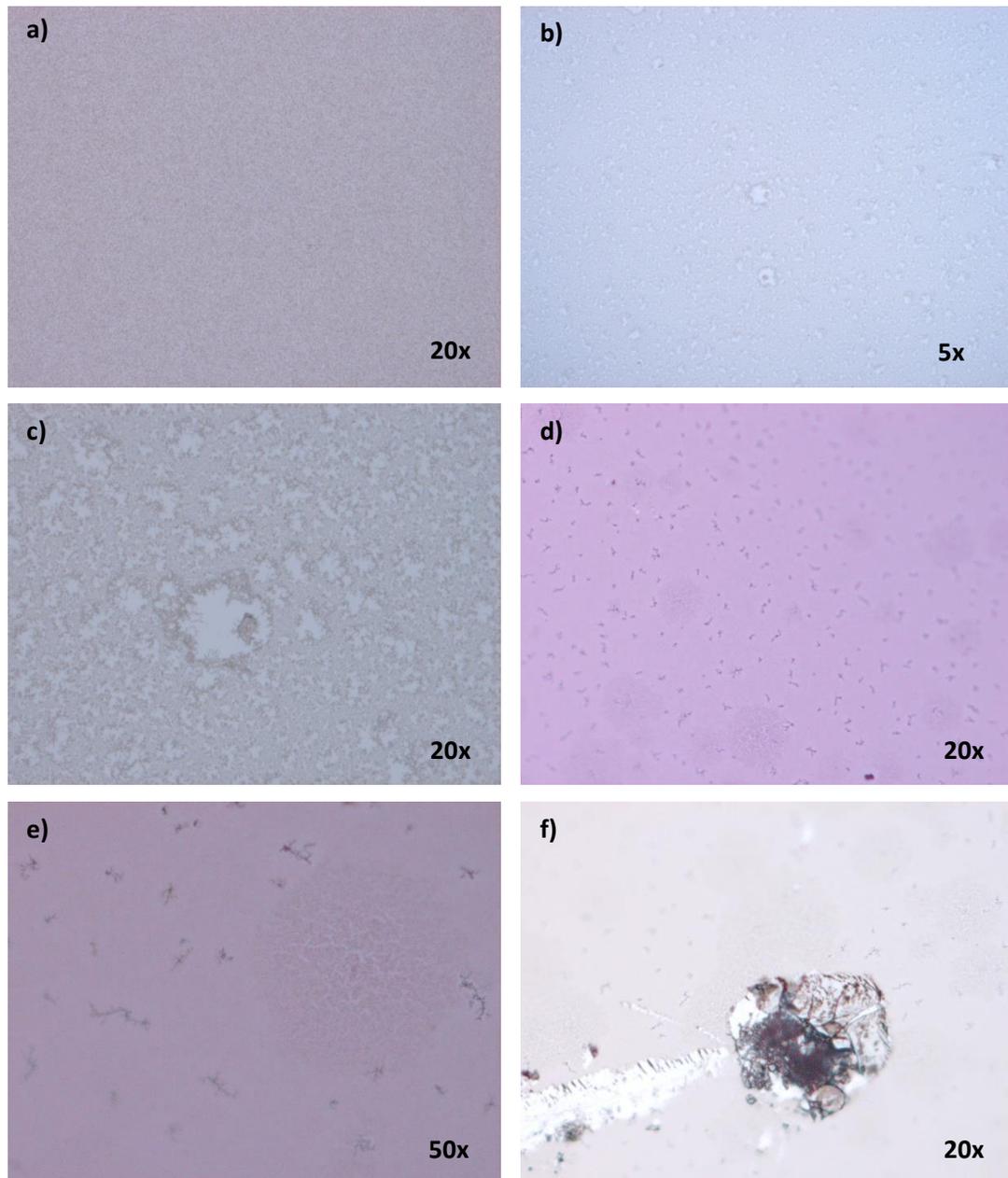


Figura 14.- Fotografías obtenidas por medio de Microscopía Óptica. En las imágenes a), b), y c) se muestra la apariencia del lubricante sobre el molde. Las imágenes d), e), y f) son muestras del lubricante con varios disparos.

Debido a que los aspectos morfológicos del producto obtenido con un solo disparo en el proceso “carbon shot” no se logran identificar de manera muy clara, se procedió al análisis de muestras que fueron obtenidas con una

concentración mayor del producto que se obtiene mediante el “carbon shot”, esto se logró incrementando el número de disparos sobre la superficie. Las imágenes (d y e) muestran los aspectos morfológicos que se logran identificar para muestras que fueron obtenidas al aplicarse quince disparos en el vaso de vidrio (el cual fue utilizado como sustrato).

En las imágenes d y e de la Figura 14, se logran identificar aspectos morfológicos los cuales deben corresponder a la formación de aglomerados de carbón con una apariencia de filamentos, como los que se mencionan en los trabajos reportados por *Tesner, et.al* [13]. Es importante tomar en cuenta la magnificación a la que fueron obtenidas cada una de la imágenes antes mencionadas, obviamente a mayor magnificación 50x se logran observar más detalles de los aspectos morfológicos en las muestras analizadas.

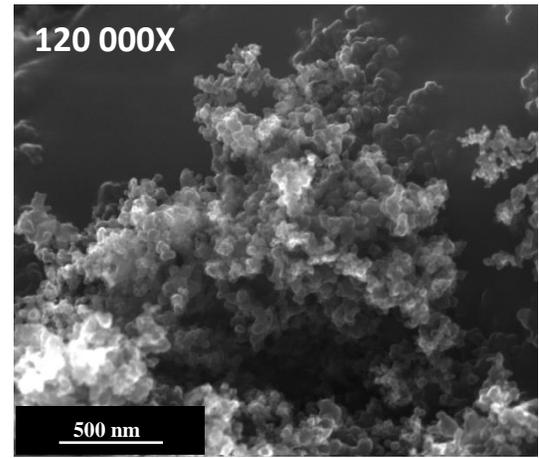
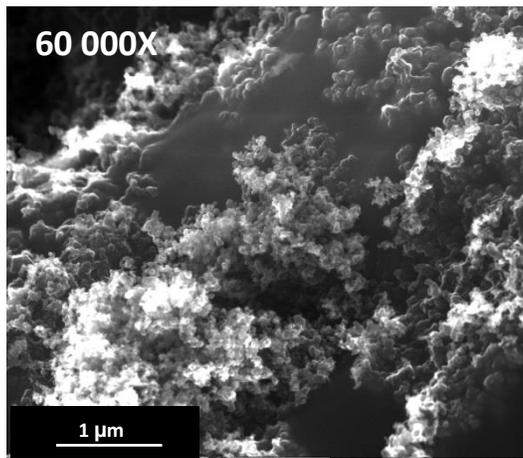
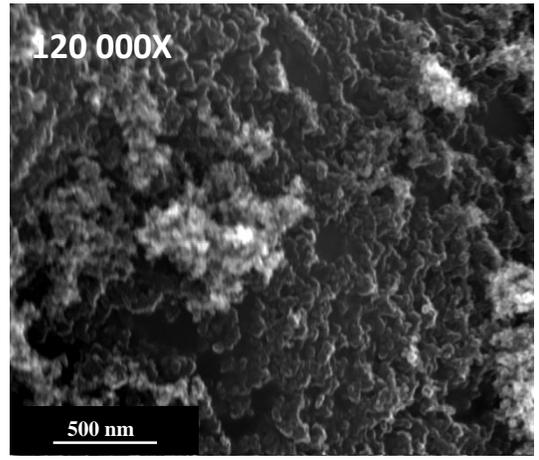
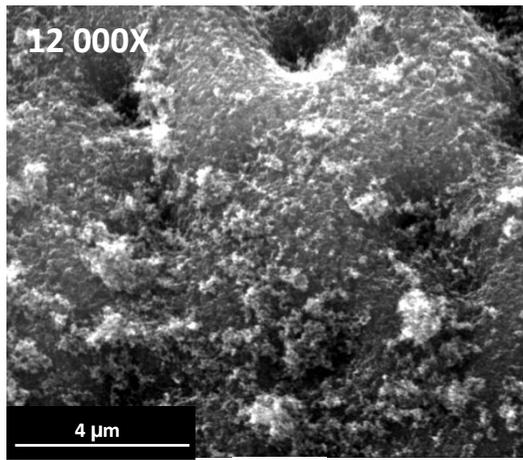
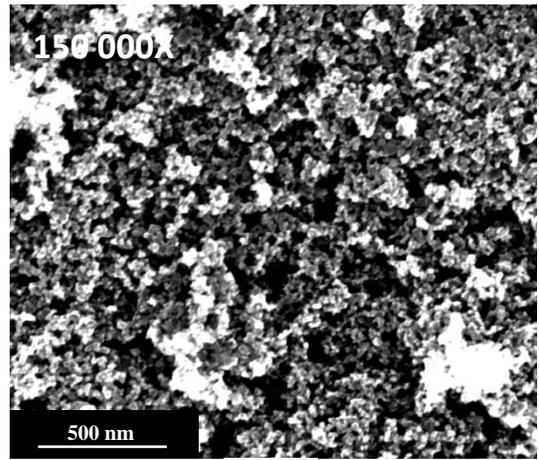
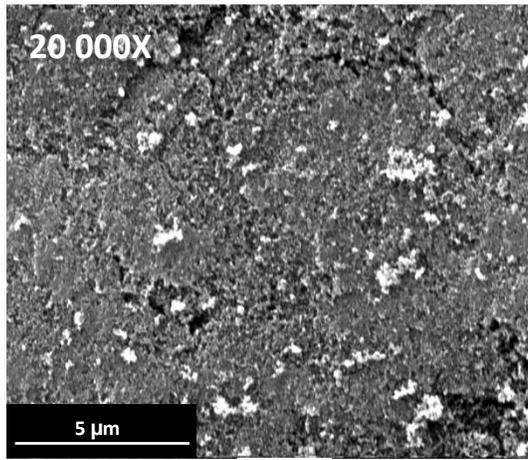
A partir de los resultados obtenidos para estas muestras, se establece la posibilidad de que los cordones de carbón o aglomerados de lubricante pueden ocasionar defectos en el vidrio. Es decir, que si hay una acumulación de carbón en un punto del molde durante el proceso de conformado, se pueden llegar a producir estos aglomerados y por ende la formación de defectos en la superficie del vidrio, como el mencionado defecto de “raya de aceite”, quedando “impreso” este cordón en la superficie del vidrio.

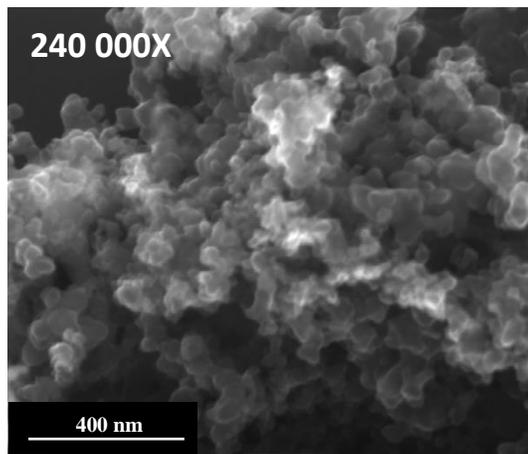
Con las imágenes obtenidas mediante la Microscopía Óptica se logra tener una idea de la manera en que el polvo de lubricación se deposita en los moldes al momento del proceso de conformado. Se logró identificar, en las muestras con quince disparos, una acumulación con una apariencia en forma de filamentos que se supone están formados por carbón.

4.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO / ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X

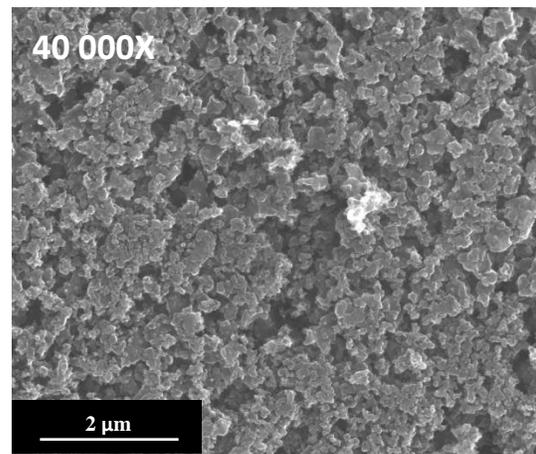
Con la finalidad de llevar a cabo un estudio a mayores magnificaciones de lo que se logró alcanzar mediante microscopía óptica, las muestras se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) y también mediante Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX), con esta última técnica de caracterización se busca corroborar la presencia de carbono en las muestras analizadas.

Las imágenes de las muestras analizadas mediante microscopía electrónica de barrido se presentan en la Figura 15. Estas imágenes corresponden a las muestras L11, L22, L32 y L37, que como ya se mencionó anteriormente fueron obtenidas mediante el proceso “carbon shot”. Las imágenes (a) y (b) corresponden a la muestra L11, (c) y (d) a la muestra L22, (e) (f) y (g) a la muestra L32 y las imágenes (h) (i) y (j) a la muestra L37. Como se puede observar en las imágenes antes mencionadas, la morfología de las muestras es similar en todos los casos. En todas las muestras analizadas se observa un patrón en forma de aglomerados, esta característica se identifica de manera más clara en las imágenes con mayor magnificación, en donde se observa que los aglomerados parecen estar compuestos por gran número de partículas quasi-esféricas de no más de 100 nanómetros de tamaño característico.

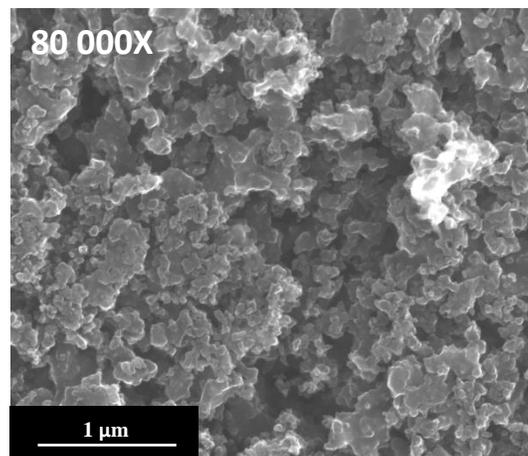




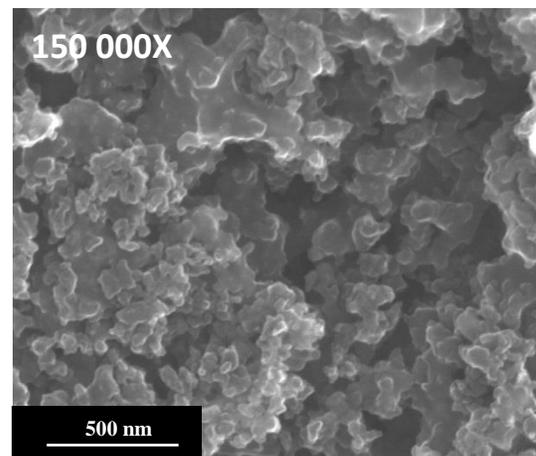
(g)



(h)



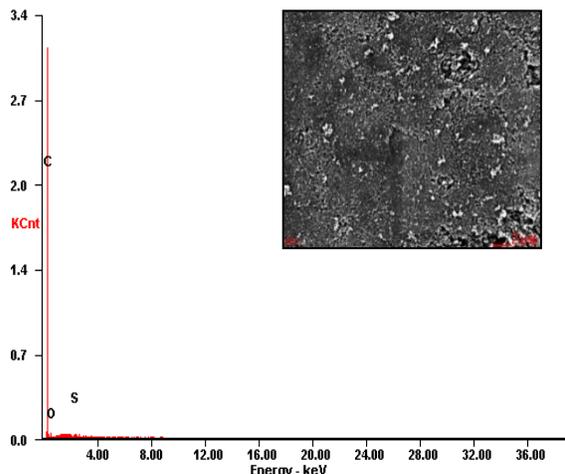
(i)



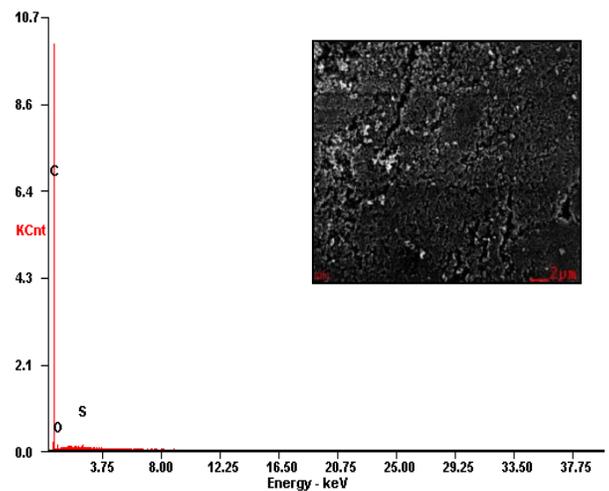
(j)

Figura 15.- Microscopía Electrónica de Barrido de diferentes muestras de lubricante a diferentes aumentos. Las imágenes (a) y (b) corresponden a la muestra L11, (c) y (d) a la muestra L22, (e) (f) y (g) a la muestra L32 y las imágenes (h) (i) y (j) a la muestra L37.

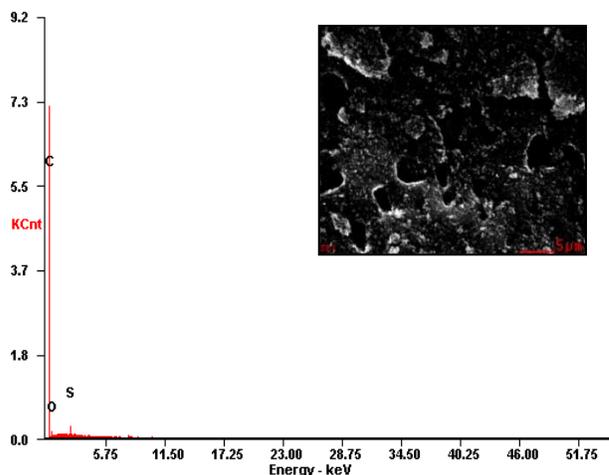
Con la finalidad de corroborar la presencia de carbono, en los aglomerados observados mediante SEM, las muestras se analizaron mediante EDX, así mismo con esta técnica de caracterización se buscó identificar la presencia de elementos contaminantes en el producto del proceso “carbón shot”. La Figura 16 muestra los resultados obtenidos mediante EDX para las muestras L11, L22, L37 y L32 respectivamente, graficando energía contra intensidad (cuentas por segundo [cps]).



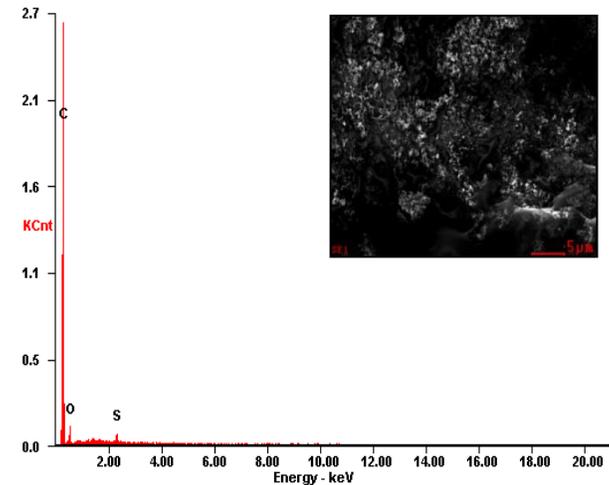
EDX de la muestra L11.



EDX de la muestra L37.



EDX de la muestra L22.



EDX de la muestra L32.

Figura 16.- Resultados semicuantitativos de la composición de las muestras por medio de Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X.

En todos los casos, se corroboró la presencia de carbono en los aglomerados, este resultado se manifiesta de manera clara mediante el pico de mayor amplitud o altura del gráfico EDX para cada una de las muestras analizadas. Por otra parte, es importante mencionar que mediante la técnica EDX se realizó un mapeo del contenido de carbono (de la imagen de SEM en recuadro) para cada una de las muestras, y mediante este resultado se observó una distribución homogénea en toda la superficie explorada, es importante recalcar que se obtiene el mismo comportamiento en cada una de las muestras analizadas. Un punto importante a resaltar en los gráficos EDX para cada una de las muestras, es que aunado al pico para el carbono, se identifican otros dos picos de menor amplitud o altura que corresponden al oxígeno y al azufre. Siendo el azufre un contaminante que presumiblemente tiene su origen en los combustibles utilizados en el proceso “carbon shot”. Por otra parte, al realizar el mapeo de la distribución de azufre en las imágenes analizadas se encuentra que al menos en el área de las imágenes el azufre también se encuentra distribuido de una manera homogénea.

La composición promedio de las muestras en % en peso es la siguiente:

Tabla 6.- Composición elemental de las muestras.

Elemento	% Peso (Promedio)
C	91.22
O	8.27
S	0.51

De la información que se obtiene mediante Microscopía Electrónica de Barrido y la Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X se asume hasta este punto que la relación de acetileno-gas natural presentada en la Tabla 4 no influye en la composición elemental de las muestras, obteniendo una

composición de Carbono, Oxígeno y Azufre similar en las muestras analizadas. Por otro lado se presume que un incremento en la relación de los hidrocarburos conlleva a una mejor definición de los aglomerados, como se observa en la Figura 15.

Con la finalidad de analizar con más detalle de lo que fue posible mediante microscopía electrónica de barrido, las muestras también fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, en la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos.

4.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El estudio de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión se realizó con el objetivo de identificar la presencia de cristales en las muestras amorfas observadas mediante SEM. A bajas magnificaciones (ver Figura 17), en las imágenes obtenidas se observa una muestra amorfa similar a la que se identifica en las imágenes obtenidas mediante SEM, teniendo una apariencia similar a la de racimos de uvas, formados por esferas que hasta el momento se sabe están compuestas principalmente por átomos de carbón.

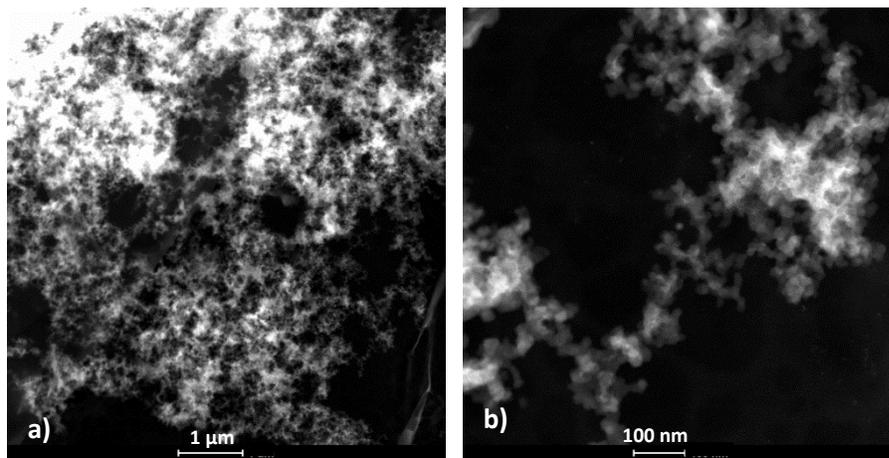


Figura 17.- Exploración preliminar de la muestra L22 por TEM.

En la Figura 18 se presenta un esquema de la morfología del carbon black, donde se aprecian los aglomerados característicos que asimilan la apariencia de un racimo de uvas, conocido como morfología *aciniform*. La morfología que se presenta en la imagen b) de la Figura 17 presenta la apariencia descrita anteriormente.

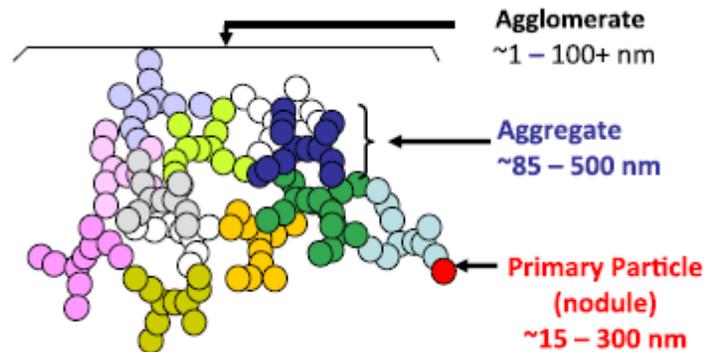


Figura 18.- Representación de los aglomerados característicos en la estructura del carbon black, donde se aprecia esa apariencia similar a racimos de uvas conocido como "aciniform" [5].

Posteriormente, las muestras fueron analizadas a magnificaciones mayores, al nivel de la escala atómica, esto con la finalidad de buscar la presencia de ordenamiento atómico de largo o de corto alcance en la morfología de la muestra, haciendo referencia a la formación de cristales, principalmente para el caso del carbono.

Al analizar las imágenes que se obtienen a nivel de la escala atómica no se logró identificar un orden periódico 3D de largo alcance, aunque no se puede descartar una tendencia a un acomodo en forma de pequeñas láminas de los átomos de carbono.

Se analizaron diferentes puntos en las muestras en búsqueda de la presencia de cristales, las imágenes que se obtuvieron como resultado se muestran en la Figura 19.

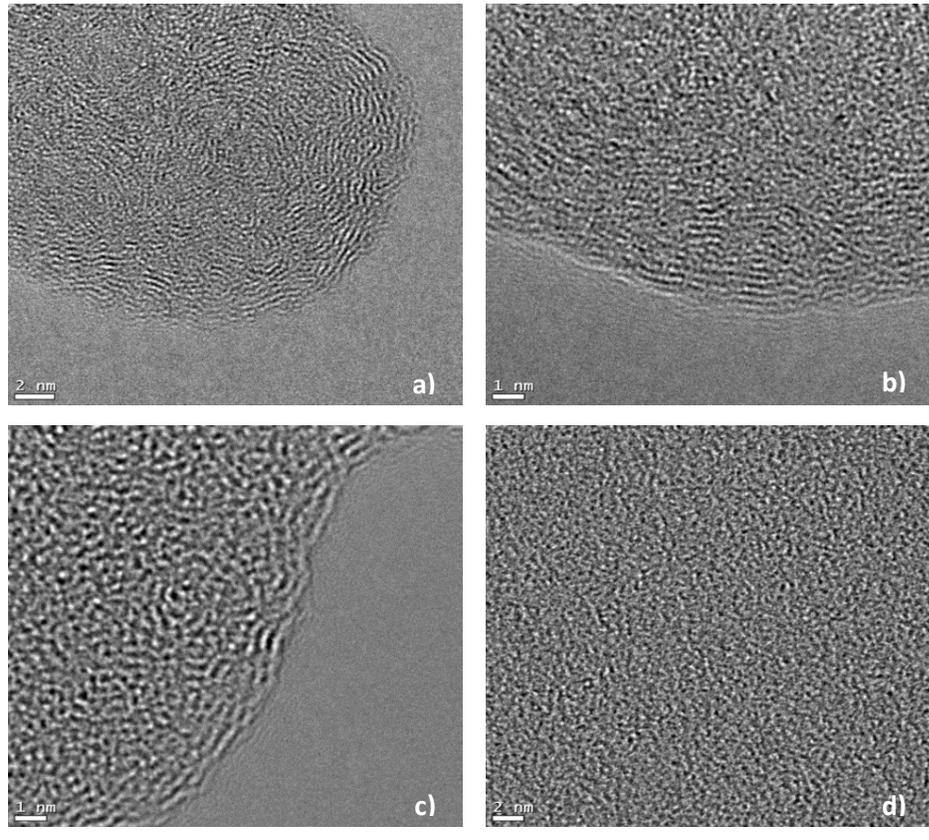


Figura 19.- Imágenes de TEM donde se observa el orden aleatorio de los átomos, sin encontrar cristales en la estructura.

En estas imágenes no se logró identificar un arreglo periódico 3D de largo alcance que haga referencia a un cristal en la morfología estudiada, confirmando con esto el desorden estructural que prevalece y que permite hacer referencia a una estructura amorfa en su mayor parte del producto que se obtiene mediante el “carbon shot” y que desarrolla la función de lubricante en el proceso de conformado del vidrio.

En la Figura 20 se hace alusión a una tendencia de un acomodo en forma de pequeñas láminas de los átomos de carbono.

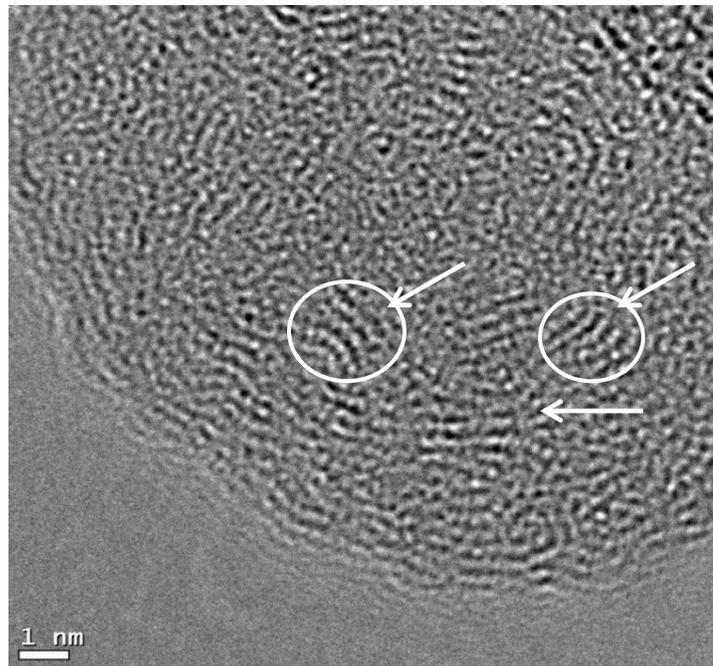


Figura 20.- Las flechas indican el acomodo de átomos de corto alcance sin que estos representen la formación de un cristal.

Sin embargo no se puede identificar un acomodo periódico de largo alcance. Se observa la tendencia a la formación de láminas distribuidas de forma aleatoria, por lo cual no se puede identificar la presencia de cristales de carbono.

Por otra parte, mediante la Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX) realizada durante el análisis mediante TEM se corroboró nuevamente la presencia de carbón en la composición del “lubricante”, realizando el análisis en diferentes puntos de la muestra.

Finalmente, en un análisis posterior mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) se logró detectar ciertos puntos brillantes en la muestra, denotando cristalinidad, un análisis EDX en estos puntos brillantes, revela la presencia de Azufre (S) y Mercurio (Hg) los cuales son considerados como impurezas dentro de la muestra (ver Figura 21).

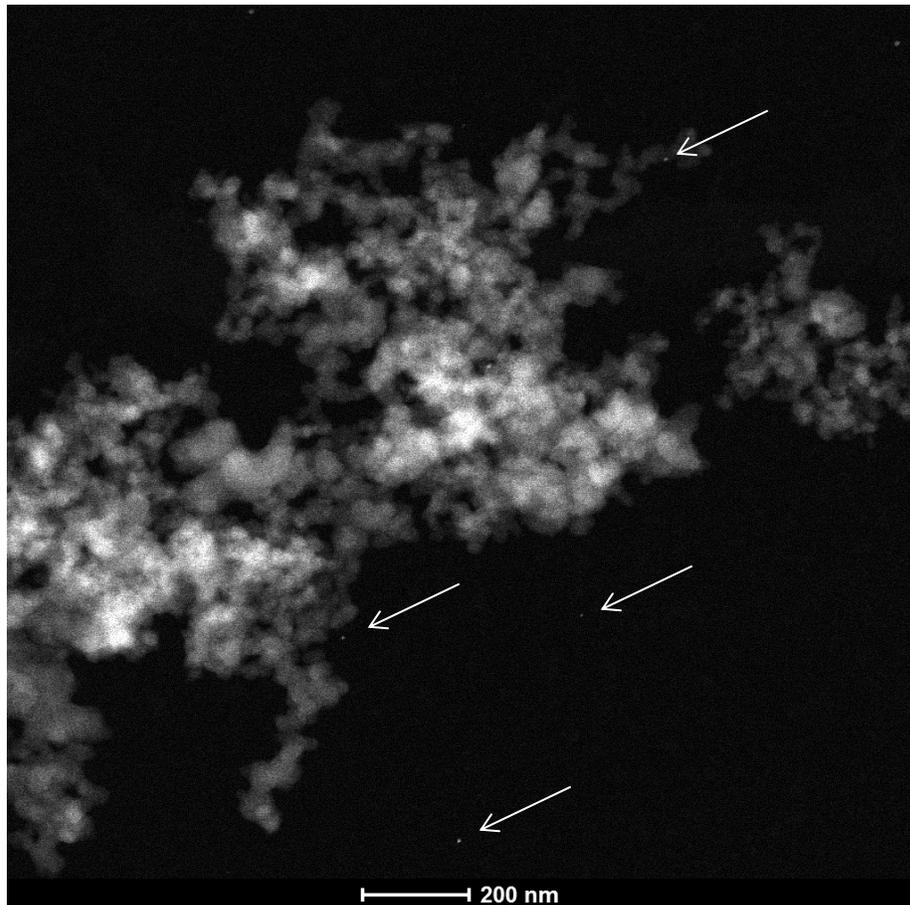


Figura 21.- Evidencia de la presencia de impurezas dentro de la muestra L32.

En la Figura 22 se presenta la composición de los puntos señalados en la Figura 21, donde se detecta la presencia de azufre y mercurio como impurezas.

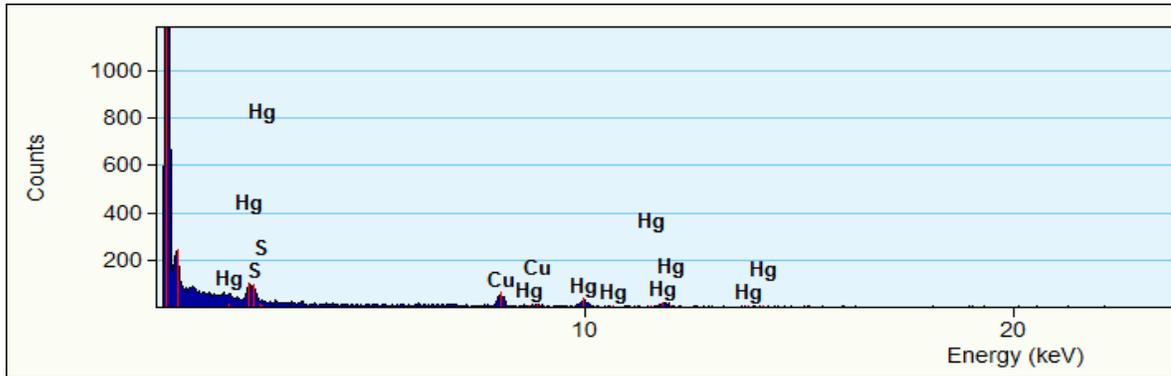


Figura 22.- EDX de las impurezas dentro de la muestra de lubricante.

5.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se presenta la discusión de resultados de este trabajo de tesis. Para tal efecto, consideremos en primer lugar a los resultados obtenidos mediante microscopía óptica (MO), siendo esta etapa una especie de exploración preliminar para identificar la apariencia o morfología a escala del micrómetro del polvo lubricante. Para este estudio, la muestra a analizar (polvo lubricante) se depositó sobre un sustrato de vidrio, considerando que este material es inerte, asegurando de esta manera, la obtención de una muestra lo más pura posible.

En las imágenes que se obtuvieron mediante MO se observa la homogeneidad con que se deposita la muestra al realizar el disparo sobre el sustrato, buscando con esto la correcta lubricación del molde para el proceso del conformado. Esta capa homogénea de “lubricante” actúa también como un aislante térmico entre el molde de acero inoxidable y el vidrio durante el proceso de conformado. La propiedad de aislante térmico del polvo de lubricación se debe a la distancia entre las láminas que forman la estructura del grafito y de la cabolite, las cuales están unidas por enlaces de Van der Waals y confieren la propiedad de aislante en dirección perpendicular a las láminas. De igual forma estos enlaces débiles permiten el desplazamiento de las láminas de átomos unas sobre otras dando esa característica de lubricación.

De acuerdo con lo anterior, esta capa aislante previene el fenómeno conocido como “sticking” que hace referencia a la adhesión del vidrio en las

paredes del molde de acero inoxidable, el cual tiene sus orígenes entre otros aspectos a las diferencias en expansión térmica de ambos materiales.

En las imágenes obtenidas mediante MO, también se logra apreciar que el acumulamiento de “polvo de lubricación” da lugar a la formación de aglomerados. Al observar la morfología de estos aglomerados y comparándola con la impresión del defecto conocido como “raya de aceite” en el vidrio, se puede relacionar la aparición de este defecto con la acumulación de polvo lubricante en las paredes del molde durante el proceso de conformado. Aunque durante el proceso de producción de vidrio solo se realiza un disparo en cada ciclo de conformado, el uso constante de este polvo lubricante durante corridas de producción largas, es decir con duración de más de dos o tres días aunado a la complejidad geométrica de los moldes, pueden llevar a una acumulación de dicho polvo en distintos puntos del molde, provocando así la posible aparición del defecto mencionado.

Es importante mencionar aquí que para eliminar este defecto (raya de aceite) durante el proceso de producción de vidrio, se utilizan quemadores aire/gas focalizados en la superficie del molde en donde se imprime dicho defecto en los artículos de vidrio, logrando así la eliminación del defecto. Este método para erradicar el defecto en cuestión, se puede explicar cómo la oxidación del carbón excedente en los puntos donde ocurre la acumulación, disipándose como CO_2 .

Una vez que las muestras fueron analizadas a la resolución del microscopio óptico, se procedió a llevar a cabo el estudio a una escala menor, para este caso, mediante el análisis por Difracción de Rayos X (DRX), los resultados obtenidos son típicos de un material amorfo, sin embargo se logran identificar picos de difracción asociados a dos fases cristalinas del carbón, grafito ortorrómbico y *carbolite*. Es importante remarcar aquí, que el difractograma en su mayor parte presenta un gran fondo, denotando así una estructura que en su mayor parte es amorfa, es decir, ordenamiento de corto

alcance en la muestra. Con esto corroboramos que lo observado mediante MO corresponde principalmente en su mayor parte a una fase amorfa.

Con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos mediante DRX, las muestras en cuestión se sometieron a un estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Mediante esta técnica de caracterización se analizó la morfología a escala nanométrica para cada una de las muestras. De las micrografías obtenidas, en las cuatro muestras analizadas se destaca la presencia de aglomerados con apariencia similar a racimos de uvas (conocido como una morfología “*aciniform*”) [5] integrado por agregados de partículas en forma quasi-esférica cuya composición química es principalmente a base de carbono (C). Estos aglomerados varían su tamaño partiendo de los cientos de nanómetros hasta un par de micrómetros. Mediante esta técnica no se logran detectar indicios de la presencia de redes cristalinas, tal y como se observó en los resultados obtenidos mediante DRX.

En las micrografías de las muestras L32 y L37 se observa una mejor definición de las esferas de carbón. Como se menciona en la Tabla 4 en estas dos muestras se utilizó una mayor cantidad de gas natural durante el muestreo. Con esta información se puede decir que la presencia de una mayor cantidad de metano durante la síntesis del lubricante conlleva a la formación de partículas que se observan mediante SEM con morfologías más definidas y de mayor tamaño, similar a lo que mencionan autores como *Borodina y Tesner* [13, 21] en trabajos citados con anterioridad, donde un aumento en la presencia de otros hidrocarburos en la descomposición del acetileno resulta en partículas con mayor superficie específica y de mayor tamaño.

Un análisis mediante Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) realizada a las muestras mediante SEM permitió identificar la presencia de trazas de azufre (S) dispersas de forma homogénea en toda la muestra, el origen de estas trazas de S se encuentra muy probablemente en las impurezas presentes en los hidrocarburos. De igual forma se constata que la composición de la muestra es a base de carbono casi en su totalidad (>90%wt).

Con la finalidad, de buscar evidencia que corroborara los resultados obtenidos mediante DRX, que muestra la presencia de algunos picos de difracción, se procedió a analizar las muestras mediante técnicas de caracterización de mayor resolución, utilizando para tal efecto la microscopia electrónica de transmisión. Los resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de transmisión sugieren la ausencia de cristales en la muestra. Sin embargo, en las micrografías obtenidas se observa una tendencia a un ordenamiento, lográndose identificar pequeñas zonas con orden de corto alcance corroborándose con esto que las muestras tienen estructura amorfa en su mayor parte. Se presenta la tendencia a una estructura turboestrática, es decir, con los planos de átomos de carbono rotados o desplazados[5].

Finalmente se llevó a cabo un EDX durante la prueba de TEM, los resultados obtenidos muestran la presencia de pequeños puntos brillantes, denotando así la presencia de cristales dentro de la muestra. Se identifican trazas de azufre (S) y Mercurio (Hg) en los puntos brillantes, confirmando la presencia de estos elementos como impurezas dentro del polvo lubricante. El mercurio (Hg) como impureza es común en los hidrocarburos como el gas natural, donde se utilizan mercaptanos para su odorización por norma.

El mercaptano o **tiol** es un grupo funcional formado por un átomo de azufre y uno de hidrógeno (-SH) y el cual tiende a unirse fuertemente al elemento mercurio, el cual se puede encontrar en forma natural en los yacimientos de extracción del gas natural.

Estudios señalan que al interactuar el azufre como impureza de un combustible con aleaciones dentro de un motor a reacción se detecta un incremento en las grietas generadas en los álabes del rotor. El tamaño de grieta es mayor entre mayor sea el rango de azufre contenido en el combustible [33].

Las impurezas encontradas en el polvo lubricante (S y Hg) pueden contribuir a un deterioro prematuro del molde utilizado en el proceso de conformado. Sin embargo se necesita un estudio posterior para analizar las

condiciones del sistema y los efectos de dichas impurezas en las aleaciones utilizadas en los moldes.

Con la información discutida anteriormente se puede afirmar que el polvo negro de lubricación es en realidad “**carbon black**” o Negro de Carbón (CB) por su traducción al español.

El CB se caracteriza, a diferencia del hollín, por la presencia de un porcentaje en peso de carbón menor a sesenta (<60%), por contener un promedio en su composición en peso de más del 90% de carbón. De igual forma el CB presenta una morfología de aglomerados en forma de racimos de uvas (*acini form*) compuestos por agregados de esferas compuestas por carbón con un apilamiento turboestrático. Otra característica típica del CB del hollín es su tamaño de partícula, siendo del orden de 15-300nm para el CB y solo alcanzando 15-40nm para el hollín [5, 34].

Se asume que debido a las condiciones de síntesis, es decir, las temperaturas de reacción y la presión a la que se lleva a cabo la síntesis, son inferiores a las necesarias para obtener un apilamiento turboestrático de largo alcance, ya que se requieren temperaturas de síntesis superiores a los 1400°C y presiones superiores a 1atm. Sin embargo existe la tendencia a la formación de estas láminas grafiticas con el desorden característico visto en muestras de CB en otros estudios y las demás características discutidas con anterioridad.

6.- CONTRIBUCIÓN Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se define la morfología del polvo utilizado en la lubricación de moldes en el proceso de producción de vidrio por prensa, citando las diferencias entre los diferentes productos que se pueden obtener por una combustión incompleta de hidrocarburos, método por el cual se obtiene el polvo de lubricación. Se demuestra que, debido a la composición, forma y tamaño que presentan las partículas producto de la combustión incompleta de acetileno y gas natural, el polvo de lubricación es lo que se conoce como negro de carbón o carbon black por su denominación en inglés.

Se pudo demostrar cómo debido a la presencia de pequeñas láminas formadas por átomos de carbón el polvo presenta la propiedad de lubricante, así como también que la estructura amorfa que predomina en la morfología del polvo le confiere su característica de aislante térmico entre el vidrio y el metal que forma el molde. Con esta información se explica el motivo por el cual el polvo utilizado en la producción de artículos de vidrio es el adecuado.

Con la información que se obtuvo con este trabajo se tendrá un mejor manejo de la variable crítica lubricación, ya que permite establecer controles en la relación de la mezcla de hidrocarburos partiendo del conocimiento de que un aumento en la cantidad de gas natural utilizado en el disparo resulta en

partículas de mayor superficie específica, por lo tanto se supone mayor área en el aislamiento térmico que genera el polvo de lubricación y un mejor flujo de vidrio debido a la formación de las láminas turboestráticas características del carbon black.

Este control en la variable de proceso se traduce en un incremento en la calidad de los artículos de vidrio, objetivo inherente en la industria de la fabricación de vidrio.

Por otro lado, la identificación de impurezas dentro del polvo de lubricación permite establecer una posible relación de las grietas presentes en los moldes de acero inoxidable con el azufre encontrado en el lubricante. Se recomienda un estudio posterior para el análisis de la composición de los moldes utilizados en la industria de vidrio y la participación del azufre encontrado como impureza en la generación de grietas en los moldes de acero inoxidable.

7.- REFERENCIAS

1. Blanco Alvarez, F., *Tipos de Vidrios*: Universidad de Oviedo, España.
2. Libbey, *Press Diagram*, L.M.S.d.R. L., Editor 2012.
3. Navarro, J.M.F., *El vidrio*1991: Editorial CSIC-CSIC Press.
4. Renau-Piqueras, J. and M. Faura, *Principios básicos del microscopio electrónico de barrido*. 1994.
5. Long, C.M., M.A. Nascarella, and P.A. Valberg, *Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions*. Environmental Pollution, 2013. **181**(0): p. 271-286.
6. Skinner, J., N. Gane, and D. Tabor, *Micro-friction of graphite*. Nature, 1971. **232**(35): p. 195-196.
7. Allam, I.M., *Solid lubricants for applications at elevated temperatures*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(15): p. 3977-3984.
8. Zhu, Y.-I., *Comparison of tribological properties for graphite coatings used for remanufacturing*. Journal of Central South University of Technology, 2005. **12**(2): p. 41-44.

9. Vasil'ev, Y.N., I.A. Kolyaev, and V.A. Fugol', *On the friction mechanism of solid lubricants*. Journal of Friction and Wear, 2011. **32**(5): p. 324-332.
10. Yen, B.K., B.E. Schwickert, and M.F. Toney, *Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction*. Applied physics letters, 2004. **84**(23): p. 4702-4704.
11. Yen, B., *Roles of oxygen in lubrication and wear of graphite in "dusting" and ambient conditions*. Journal of materials science letters, 1995. **14**(21): p. 1481-1483.
12. Orlov, A.N., *The use of colloid-graphite lubricant for glass-shaping machines*. Glass and Ceramics, 1958. **15**(11): p. 624-626.
13. Tesner, P.A., T.D. Snegireva, and L.M. Borodina, *Explosive decomposition of acetylene at atmospheric pressure*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1973. **9**(1): p. 92-95.
14. Bityutskii, V.K. and M.A. Glikin, *Transient modes of explosive acetylene decomposition*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1976. **12**(3): p. 385-389.
15. Knorre, V.G., et al., *Formation of carbon black during thermal decomposition of acetylene under shock-tube conditions*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1980. **16**(2): p. 212-214.
16. Tesner, P.A., *Soot formation during combustion*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1979. **15**(2): p. 111-120.
17. Krestinin, A.V., et al., *On the mechanism of soot particle formation*. Kinetics and Catalysis, 2000. **41**(1): p. 90-98.
18. Xu, F. and G.M. Faeth, *Soot formation in laminar acetylene/air diffusion flames at atmospheric pressure*. Combustion and Flame, 2001. **125**(1-2): p. 804-819.

19. Tesner, P.A., I.Y. Evplanova, and S.V. Shurupov, *Soot formation in isothermic pyrolysis of mixtures of various hydrocarbons*. Kinetics and Catalysis, 2000. **41**(2): p. 183-185.
20. Tesner, P.A. and I.V. Khvostova, *Soot Formation in the Isothermal Pyrolysis of a Mixture of Acetylene with Diacetylene*. Kinetics and Catalysis, 2002. **43**(5): p. 675-676.
21. Borodina, L.M., M.S. Nemirovskii, and P.A. Tesner, *Soot formation in laminar diffusion flames of natural gas with hydrocarbon and air additive*. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1999. **35**(1): p. 8-11.
22. Moreau, P., et al., *A New Way to Improve Thermal Capacities of Lubricants for the Manufacture of Flint Glass Perfume Bottles: Part A—How to Combine Thermal Analysis and Physico-Chemical Observations at the Glass/Punch Interface*. New Journal of Glass and Ceramics, 2011. **1**.
23. Lohegnies, D., et al., *A New Way to Improve Thermal Capacities of Lubricants for the Manufacture of Flint Glass Perfume Bottles: Part B—Thermal Analysis and Physico-Chemical Observations for the Different Lubrications at the Glass/Punch Interface*. New Journal of Glass and Ceramics, 2011. **1**(3): p. 92-104.
24. Moreau, P., et al., *Friction analysis at the glass/tool interface and the lubrication influence during hot forming cycles*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2013.
25. Kent, R., *Mould Temperature and Heat Flux Measurements and the Control of Heat Transfer During the Production of Glass Containers*. Industry Applications, IEEE Transactions on, 1976. **IA-12**(4): p. 432-439.

26. Pech, J., et al., *Wetting, interfacial interactions and sticking in glass/steel systems*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **384**(1): p. 117-128.
27. Rieser, D., G. Spieß, and P. Manns, *Investigations on glass-to-mold sticking in the hot forming process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(12): p. 1393-1397.
28. Downs, R.T. and M. Hall-Wallace, *The American Mineralogist crystal structure database*. American Mineralogist, 2003. **88**(1): p. 247-250.
29. Matassa, R., et al., *Characterization of carbon structures produced by graphene self-assembly*. Journal of Applied Crystallography, 2014. **47**(1): p. 222-227.
30. Fayos, J., *Possible 3D carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **148**(2): p. 278-285.
31. Tanuma, S.-i. and A. Palnichenko, *Synthesis of low density carbon crystal "carbolite" by quenching of carbon gas*. Journal of materials research, 1995. **10**(05): p. 1120-1125.
32. Palnichenko, A.V. and S.-i. Tanuma, *Effect of intercalation of alkali and halogen species into the low density carbon crystal 'carbolite'*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996. **57**(6): p. 1163-1166.
33. Tret'yachenko, G.N., L.V. Kravchuk, and É.P. Kosygin, *Effect of sulfur compounds in fuel combustion products on efficiency of marine gas turbine engine blades under cyclic thermal loading*. Strength of Materials, 1974. **6**(7): p. 793-797.
34. Pantea, D., et al., *A morphological investigation of soot produced by the detonation of munitions*. Chemosphere, 2006. **65**(5): p. 821-831.

