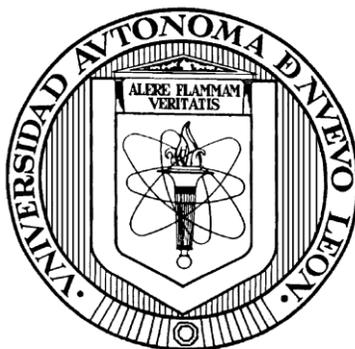


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS A
PARTIR DE ESCORIAS METALÚRGICAS Y SU POSIBLE APLICACIÓN
TECNOLÓGICA**

Por

ERIKA IVETH CEDILLO GONZÁLEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Julio, 2010

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS A
PARTIR DE ESCORIAS METALÚRGICAS Y SU POSIBLE APLICACIÓN
TECNOLÓGICA**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Director de Tesis

Dra. Anabel Álvarez Méndez
Co-directora de Tesis

Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez
Evaluadora de Tesis

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Evaluadora de Tesis

Dr. Luis Carlos Torres Martínez
Evaluador de Tesis

Dra. María Teresa Garza González
Sub-Director(a) de Estudios de Postgrado

*El mejor día es en el que el alma tiene hambre y sed, no olvides lo aprendido no
dejes de comprender, rodéate de buenos y tú lo parecerás, rodéate de sabios y
algo en ti se quedará.*

La danza del fuego, Mägo de Oz

Agradecimientos

Ojalá pudiera expresar en unas cuantas palabras el profundo agradecimiento a mi Señor y a la Vida misma, por la gran oportunidad que me han brindado para desarrollar este trabajo y por todas las experiencias que he vivido a lo largo de estos dos años. Agradezco a mis padres toda su paciencia y comprensión; y a mi hermano por su apoyo incondicional.

Un sincero agradecimiento además a mis profesores, la Dra. Bertha, la Dra. Any, la Dra. Salomé, el Dr. Luis Carlos y por supuesto, a mi asesor, el Dr. Jacobo, quien además de brindarme la oportunidad de integrarme a su grupo de trabajo me ha honrado con su sincera amistad.

Mis más profundos agradecimientos a Arely Padilla (ICE Messico), a Lucca Baraldi (ACIMAC), al Prof. Paolo Zaninni, al Prof. Guido Nassetti y a la SACMI Imola, por la oportunidad de participar en el Italian Ceramic Technology Award 2008.

Quisiera expresar mi profundo agradecimiento a la Prof.ssa Cristina Siligardi y a la Dott.ssa Isabella Lancelloti, por la oportunidad de colaborar con ellas en la Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia.

Quisiera además agradecer a mis amigos: José Luis, Zayda, Adriana, Mike Mora, Juanjo, Rolando, Lily, Simone, Paolo y Rosa por los maravillosos momentos que hemos compartido en estos años. Por último, pero no menos importante, agradezco también a Francisco, por todo su amor, comprensión y apoyo.

Erika Cedillo

RESUMEN

Erika Iveth Cedillo González

Fecha de graduación: Julio 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis y caracterización de materiales vitrocerámicos a partir de escorias metalúrgicas y su posible aplicación tecnológica.

Número de páginas: 143

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y Método de estudio: El propósito del estudio fue investigar la factibilidad del uso de escoria metalúrgica como materia prima para la generación de materiales vítreos y vitrocerámicos, con propiedades adecuadas para su empleo en el sector de la construcción. Se establecieron las condiciones para la vitrificación de la escoria y se determinaron las características de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos, entre ellas el mecanismo de cristalización y la viscosidad, la estabilidad térmica, la resistencia mecánica y al ataque químico y las condiciones de tratamiento térmico secundario.

Conclusiones y contribuciones: La obtención de materiales vítreos estables a partir de escoria por fusión a 1450 °C/2h, es posible al realizar adiciones del 41 al 55 % en peso de cullet. El tratamiento térmico de dos etapas permitió la obtención de materiales homogéneos con pequeños tamaños de partícula. El tratamiento térmico a la temperatura de máxima nucleación del vidrio C41 favoreció la generación de un material con un contenido de fases cristalinas de alrededor del 89%. Los materiales obtenidos son estables térmicamente, ya que presentan un valor de expansión lineal menor al 0.5 %. Todos los materiales obtenidos son susceptibles al ataque en medio ácido. La resistencia a la compresión es mayor para los vidrios y vitrocerámicos estudiados que para las baldosas y ladrillos, lo que hace factible el uso de los materiales estudiados en la industria de la construcción. De los resultados obtenidos, se concluye que los materiales desarrollados poseen propiedades que los hacen adecuados para su uso como materiales en la industria de la construcción.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 Generación, Clasificación y Confinamiento de Residuos en México: Un Problema Actual.	1
1.2 Proceso de beneficio del Plomo.	4
1.3 Residuos del Proceso de Beneficio de Metales: Escorias Metalúrgicas.	5
1.3.1 Generación de Escorias en los Procesos de Fundición y sus Características.	5
1.3.2 Usos de las Escorias.	6
1.4 Características del Estado Vítreo y Definición.	7
1.4.1 Producción de Vidrios.	10
1.5 Materiales Vitrocerámicos.	10
1.5.1 Definición.	10
1.5.2 Formación de Materiales Vitrocerámicos.	11
1.5.3 Diseño de Materiales Vitrocerámicos.	12
1.5.4 Propiedades de los Materiales Vitrocerámicos.	13
1.6 Vitrocerámicos de Silicatos.	14
1.6.1 Inosilicatos.	15
1.6.2 Sorosilicatos.	17

Capítulo	Página
2. ANTECEDENTES.	19
3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN.	31
3.1 Hipótesis.	31
3.2 Objetivos.	31
3.2.1 Objetivo General.	31
3.2.2 Objetivos Particulares.	32
3.3 Metas.	32
3.4 Aportación.	33
4. MÉTODOS Y MATERIALES.	34
4.1 Caracterización de la Materia Prima.	34
4.2 Elaboración de las Mezclas Vitrificables y Obtención de Vidrios Estables.	35
4.3 Fusión de las Mezclas Vitrificables y Obtención de Vidrios.	38
4.4 Tratamiento Térmico Inicial de los Vidrios Obtenidos.	38
4.5 Estudio de la Cinética de Cristalización del Vidrio con Mayor Contenido de Escoria.	39
4.5.1 Cristalización No Isotérmica.	40
4.5.2 Curva de Nucleación Máxima.	42
4.5.2.1 Método de Ray y Day.	42
4.5.2.2 Determinación de la Curva de Nucleación Máxima.	43
4.6 Obtención de Materiales Vitrocerámicos.	44
4.6.1 El Proceso de Cristalización de Vidrios.	44

4.6.2 Producción de Materiales Vitrocerámicos por el Método Convencional.46
4.7 Obtención de Materiales Vitrocerámicos a Partir de Vidrios.	47
4.8 Caracterización de los Materiales Obtenidos.47
4.8.1 Caracterización Mineralógica.	47
4.8.2 Densidad y Cálculo del Grado de Cristalización.	48
4.8.3 Análisis Térmicos.	49
4.8.3.1 Dilatometría.	49
4.8.3.2 Microscopía de Calefacción.51
4.8.3.3 Medición Indirecta de la Viscosidad Mediante la Ecuación <i>VFT</i> (Vogel - Fulcher - Tamman).	52
4.8.4 Determinación de las Propiedades Elásticas.54
4.8.4.1 Módulo de Young (<i>E</i>).	54
4.8.4.2 Módulo de Corte (<i>G</i>).	54
4.8.4.3 Coeficiente de Poisson (<i>ν</i>).	55
4.8.4.4 Medición de las Propiedades Elásticas	56
4.8.5 Medición de la Dureza.57
4.8.5.1 Microdureza de Vickers (<i>HV</i>).57
4.8.6 Durabilidad Química del Vidrio.	59
4.8.6.1 Ataque Ácido (<i>H⁺</i>).59
4.8.6.2 Ataque Alcalino (<i>OH⁻</i>).60
4.8.6.3 Ataque Acuoso (<i>H₂O</i>).61
4.8.7 Microscopía Electrónica de Barrido.64
 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.65
 5.1 Caracterización de la Escoria Metalúrgica.	 65
5.2 Obtención de Vidrios.	68

5.2.1 Obtención de Vidrio sin Adición de Otros Componentes:	
Fusión de la Escoria Metalúrgica.	68
5.2.2 Elaboración de Mezclas Vitrificables y Obtención de	
Vidrios.	73
5.2.2.1 Uso del Na ₂ O Como Fundente.	73
5.2.2.2 Uso del Cullet Como Fundente.	75
5.3 Tratamiento Térmico Inicial de los Vidrios Estables.	83
5.4 Estudio de las Condiciones de Tratamiento Térmico	
Secundario.	86
5.4.1 Estudio de la Cinética de Cristalización del Vidrio C41.	86
5.4.1.1 Determinación de la Energía de Activación Para la	
Cristalización, E_a , el Factor de Frecuencia, ν y	
el Número de Avrami, n	86
5.4.1.2 Determinación de la temperatura de máxima	
Nucleación ($T_n^{máx}$) del vidrio C41.	93
5.4.2 Determinación de las condiciones de tratamiento térmico	
Secundario.	94
5.5 Obtención de Materiales Vitrocerámicos por el	
Método Convencional de dos Etapas.	95
5.6 Caracterización de los Materiales Obtenidos.	96
5.6.1 Caracterización Cristalográfica.	96
5.6.2 Determinación de la Densidad y Cálculo del Grado	
de Cristalización.	97
5.6.3 Análisis Térmicos.	100
5.6.3.1 Dilatometría.	100
5.6.3.2 Microscopía de Calefacción.	104
5.6.3.3 Determinación Indirecta de la Viscosidad	
Mediante la Ecuación VFT.	105

Capítulo	Página
5.6.4 Caracterización del Comportamiento Elástico.	107
5.6.5 Determinación de la Microdureza de Vickers.	109
5.6.6 Resistencia al Ataque Químico.	112
5.6.7 Microscopía Electrónica de Barrido.	114
6. CONCLUSIONES.	120
7. PROSPECTIVA.	124
REFERENCIAS.	126
APÉNDICE A.	134
APÉNDICE B.	138

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Clasificación Estructural de los Silicatos Presentes en Vitrocerámicos.14
II.	Porcentaje en Peso de los Componentes de las Mezclas Vitrificables Preparadas a Partir de la Escoria y el Cullet.	37
III.	Condiciones Para las Pruebas de Durabilidad.	63
IV.	Composición de la Escoria Metalúrgica.	65
V.	Composición de la Escoria para el Sistema FeO-CaO-ZnO-SiO ₂69
VI.	Composición Reformulada de la Escoria Para el Sistema CaO-FeO-SiO ₂	70
VII.	Composición Reformulada de la Escoria para el Sistema CaO-SiO ₂ -ZnO.	70
VIII.	Composición 1 del Sistema Na ₂ O-FeO-SiO ₂ (Escoria + Na ₂ O).	73
IX.	Composición Química del Cullet.	75
X.	Composición Teórica y por FRX (% en Peso) de los Vidrios Estables.82
XI.	Valores de E_a , v y n Obtenidos Para el Vidrio C41 en Distintas Condiciones.	92
XII.	Condiciones de Tratamiento Térmico Secundario de los vidrios.95
XIII.	Fases Cristalinas Desarrolladas en Cada Vitrocerámico.95
XIV.	Densidad de los materiales obtenidos.	97
XV.	Factores de Appen Para el Cálculo de la Densidad teórica del Vidrio.	98

XXVI.	Densidad Teórica de los Vidrios de Partida y de las Fases Cristalinas Desarrolladas.	99
XXVII.	Fases Cristalinas, Condiciones de Tratamiento Térmico Secundario y Porcentaje de Cristalización de los Vidrocerámicos Obtenidos.	99
XIII.	Diferencias de T_g entre dilatometría y ATD.	101
XIX.	Coeficiente de Expansión Térmica de los Materiales Analizados.	103
XX.	Valores de Temperaturas Características Para los Vidrios C41, C50 y C55.	105
XXI.	Valores A, B y T_0 Para los Vidrios C50 y C55.	107
XXII.	Valores de E , G y ν	108
XXIII.	Microdureza de Vickers de los Vidrios.	109
XXIV.	Microdureza de Vickers Para las Fases Cristalinas y la Fase Vítrea Residual de los Vitrocerámicos Obtenidos.	110
XV.	Durabilidad Química de los Materiales Obtenidos.	112
XXVI.	Análisis por EDS del Vidrio C41.	115
XXVII.	Análisis por EDS del Vitrocerámico C41.	116
XXVIII.	Análisis por EDS del Vitrocerámico C50.	118
XXIX.	Análisis por EDS del Vitrocerámico C55.	119
A.1	Porcentaje de OFR y OMR Presentes en la Escoria y en el Cullet.	136
A.2	Porcentaje en Peso de la Escoria y del Cullet Para la Composición de Partida.	137
B.1.	Factores de Appen Para el Cálculo de la Densidad Teórica del Vidrio.	141

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Variación del Volumen Específico en un Vidrio en Función de la Temperatura.	7
2. Producción de un Vitrocerámico a Partir de un Vidrio. a) Formación de los Núcleos; b) Crecimiento de los Cristales sobre los Núcleos; c) Microestructura del Vitrocerámico.	12
3. Diagrama de Equilibrio de fases $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$	36
4. Cristalización de un Vidrio Para Formar un Vitrocerámico. (a) Dependencia con Temperatura de la Velocidad de Nucleación y la Velocidad de Crecimiento, (b) Tratamiento Térmico de dos Etapas.	45
5. Esquema Para la Medición del Esfuerzo Cortante.	55
6. Muestra Vibrando en Modo Flexural (a) y en Modo Torsional (b).	56
7. Ensayo de dureza Vickers.	57
8. Diagonales de la huella del ensayo de dureza de Vickers.	58
9. Durómetro de Vickers 402MVD Wolpert.	58
10. Disolución de un Vidrio expuesto al Ataque Acuoso.	62
11. ATD-TG de la Escoria Metalúrgica.	66
12. Patrones de Difracción de la Escoria sin Tratamiento y Tratada a Diversas Temperaturas.	67
13. Diagrama de Equilibrio de Fases del Sistema FeO-CaO-ZnO-SiO_2	69
14. Sistema CaO-FeO-SiO_2	71

15. Sistema CaO-ZnO-SiO ₂	72
Figura	Página
16. Patrón de Difracción de la Escoria Tratada a 1450 °C/2h.	72
17. Difractogramas de la Composición 1 Tratada a 1450 °C por 2 y 5h.	74
18. Patrón de Difracción del Material Obtenido a Partir de la Composición C41.	76
19. Curvas de ATD-TG Para el Material Obtenido a Partir de la Composición C41.	76
20. Patrones de Difracción de los Materiales Obtenidos a Partir de las Mezclas Escoria-Cullet.	78
21. Curvas ATD de los Materiales Amorfos Obtenidos a Partir de las Mezclas Escoria-Cullet.	78
22. Campo de Vitrificación del Sistema Escoria-Cullet Expresado Como % en Peso de Estos Componentes.	80
23. Campo de Vitrificación del Sistema Escoria-Cullet Expresado Como % Molar de SiO ₂ y Fe ₂ O ₃	81
24. Patrones de Difracción de los Materiales Obtenidos a Partir de los Vidrios Estables.	84
25. Patrones de Difracción de los Materiales Obtenidos a Partir de los Vidrios con Cristalización Espontánea.	85
26. ATD del Vidrio C41 con Tamaño de Partícula ≤ 45 μm.	87
27. ATD del Vidrio C41 con Tamaño de Partícula 45 ≤ x ≤ 150 μm.	87
28. ATD del Vidrio C41 con Tamaño de Partícula 150 ≤ x ≤ 300 μm.	88
29. ATD de Monolitos de Vidrio C41 (20 ± 5mg).	88
30. Gráfico del Método no Isotérmico de Kissinger Para la Determinación de la E _a del Vidrio C41.	90
31. Curva de Máxima Nucleación Para el Vidrio C41.	93
32. Patrones de Difracción de los Materiales Obtenidos Después del Tratamiento Térmico Secundario de los Vidrios C41, C50 y C55.	96
33. Curva Dilatómétrica Para los Vidrios C41, C50 y C55.	101

34.	Curva Dilatométrica Para los Vitrocerámicos C41, C50 y C55.	102
Figura		Página
35.	Imágenes de la Microscopía de Calefacción Para el Vidrio C50.	105
36.	Curvas de $\log \eta$ vs T de los Vidrios C41, C50 y C55.	106
37.	Variación de la Viscosidad con la Temperatura del Vidrio Calizo Común.	107
38.	Microdureza de Vickers de los Materiales Vitrocerámicos.	111
39.	Micrografía del Vidrio C41 Después del Etching con HF al 4%.	114
40.	Micrografías del Vitrocerámico C41.	116
41.	Micrografías del Vitrocerámico C50.	117
42.	Micrografías del Vitrocerámico C55.	118

LISTA DE SÍMBOLOS

OFR	Óxidos formadores de red
OMR	Óxidos Modificadores de red
T_L	Temperatura de Fusión
T_g	Temperatura de Transformación Vítrea
T_N	Temperatura de nucleación
T_C	Temperatura de cristalización
T_p	Temperatura del pico exotérmico en la curva de ATD
E_a	Energía de activación para la cristalización
n	Parámetro de Avrami
R	Constante de los gases
φ	Velocidad de calentamiento del Análisis Térmico Diferencial
N	Número de núcleos formados por unidad de volumen de vidrio
E	Módulo de Young
G	Módulo de corte
ν	Coefficiente de Poisson
HV	Dureza de Vickers

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generación, clasificación y confinamiento de residuos en México: un problema actual.

Una problemática generada a partir de la intensificación de la actividad industrial en México es la creciente demanda de materias primas para satisfacer las necesidades de consumo de bienes y servicios de una población cada vez más numerosa y con patrones de consumo más exigentes. Esta situación tiene como consecuencia el agravamiento de los problemas de contaminación ambiental, debido a la mayor generación de residuos tanto urbanos como industriales y su inadecuada disposición a lo largo del territorio¹, lo que afecta de manera directa o indirecta la salud de la población y de los ecosistemas naturales.

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos define a los residuos como *“aquellos materiales o productos cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentran en estado sólido o semisólido, líquidos o gases y que se contienen en recipientes o depósitos; pueden ser susceptibles de ser valorizados o requieren sujetarse a tratamiento o disposición final conforme a lo dispuesto en la misma Ley”*².

De acuerdo a sus características y orígenes, los residuos se clasifican en tres grupos: residuos sólidos urbanos, residuos de manejo especial y residuos peligrosos.

Los residuos sólidos urbanos son aquéllos generados en las casas habitación como resultado de la eliminación de los materiales que se utilizan en las actividades domésticas. Los residuos de manejo especial se definen como aquéllos generados en los procesos productivos, que no reúnen las características para ser considerados como peligrosos o como residuos sólidos urbanos, o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos¹.

La Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-2005, identifica a los residuos peligrosos como aquellos que contengan sustancias tóxicas en cantidades establecidas como límites máximos permisibles, se generen en giros industriales y procesos particulares, se generen en fuentes no específicas, sean derivados del empleo de materias primas peligrosas o residuos en la producción de pinturas o presenten alguna de las características

del análisis CRETIB³ (Corrosivos, Reactivos, Explosivos, Tóxicos, Inflamables o Biológico-Infeciosos).

La estimación más reciente sobre el volumen de generación de residuos peligrosos en México, para el periodo 2004-2008, equivale a un millón 25 mil 128 toneladas¹.

Entre los giros industriales y procesos particulares que pueden generar residuos peligrosos se encuentra el proceso de beneficio de metales, el cual genera, entre otros residuos, escorias con altos contenidos de CaO, SiO₂, MnO, MgO, Al₂O₃ y Fe₂O₃⁴. En México, la industria siderúrgica genera más de 4 millones de toneladas anuales de escorias⁵, muchas de las cuales se encuentran confinadas a cielo abierto, generando problemas de contaminación y salud en el medio ambiente que los rodea.

El adecuado manejo y/o disposición de los residuos peligrosos se puede conseguir mediante: a) la minimización de su generación, b) el reciclado y/o reuso previo a su tratamiento y disposición final, c) tratamientos que reducen su peligrosidad y d) su adecuado confinamiento¹.

Entre las propuestas para el reuso de los distintos tipos de residuos generados, se encuentra su utilización como fuente alterna de materias primas para la fabricación de distintos tipos de materiales. Dentro de este contexto, se han realizado diversos estudios en donde se utilizan estos residuos para la

obtención de materiales cerámicos, vítreos y vitrocerámicos, los cuales presentan una amplia gama de propiedades que los hacen interesantes tanto desde el punto de vista económico como tecnológico⁶⁻¹⁵.

Cabe mencionar que es de gran importancia el conocimiento de las características y propiedades del residuo que se pretende aprovechar, así como el proceso del cual proviene, ya que esto permite predecir de manera general las características o propiedades del producto final, así como las condiciones de manejo especial del residuo en cuestión. Este trabajo está enfocado al reuso de escorias provenientes de procesos de beneficio de plomo, oro y plata como fuente de materia prima para la fabricación de materiales vítreos y vitrocerámicos.

1.2 Proceso de beneficio del Plomo

Los principales minerales de plomo son la galena (PbS), la cerusita (PbCO_3) y la anglesita (PbSO_4). Después de la extracción, el mineral o mena se somete a una operación de flotación diferencial para separar la mena del plomo.

El concentrado obtenido se lleva a fundición donde se realiza la operación de tostado aglomerante o “*sintering*”, que sirve para agrupar las partículas finas. Posteriormente, en el horno de fundición se mezclan los trozos

aglomerados o “*sinter*” con una cantidad de coque, que sirve como reductor y a la vez como combustible, y de fundentes como sílice y carbonato de calcio.

Por diferencia de densidades, el plomo se desplaza hacia la parte inferior del horno y los fundentes forman la escoria con las impurezas que flotan sobre el plomo líquido. El plomo es luego moldeado formando los ánodos de plomo impuro, quedando de esta manera listo para ser refinado¹⁶.

1.3 Residuos del proceso de beneficio de metales: Escorias metalúrgicas

1.3.1 Generación de escorias en los procesos de fundición y sus características

De manera natural, los minerales de metales como el hierro, el cobre, el aluminio y otros metales se encuentran impuros, a menudo en su forma oxidada y mezclados con silicatos de otros metales. Durante la fundición, al exponer la mena a altas temperaturas, las impurezas se separan del metal fundido y se pueden retirar. La colección de compuestos que se retira es llamada escoria.

Las escorias son por lo tanto un subproducto de la fundición de la mena para purificar los metales. Pueden ser consideradas como una mezcla de óxidos metálicos; sin embargo, también pueden contener sulfuros de metal y átomos metálicos del elemento.

Aunque la escoria suele utilizarse como un mecanismo de eliminación de residuos en la fundición del metal, también pueden servir para otros propósitos, como ayudar en el control de la temperatura durante la fundición y minimizar la re-oxidación del metal líquido final antes de pasar al molde.

Los procesos de fundición ferrosos y no ferrosos producen distintos tipos de escorias. La fundición no ferrosa, como la del cobre y el plomo, está diseñada para eliminar el hierro y la sílice que suelen encontrarse en estos minerales, y que se separan en forma de escoria basada en silicato de hierro. Por otro lado, la escoria de las acerías, en las que se produce una fundición ferrosa, se diseña para minimizar la pérdida de hierro y por tanto contiene principalmente calcio, magnesio y aluminio¹⁷.

1.3.2 Usos de las escorias

La escoria a menudo se vuelve a procesar para separar otros metales que contenga. Los restos de esta recuperación se pueden utilizar como balasto para el ferrocarril y como fertilizante. Se ha utilizado como material para pavimentación y como una forma barata y duradera de fortalecer las paredes inclinadas de los rompeolas para frenar el movimiento de las olas¹⁷.

A menudo se utiliza escoria granular de alto horno en combinación con el mortero de cemento Portland como parte de una mezcla de cemento. Este tipo de escoria reacciona con el agua para producir materiales con propiedades

cementantes. El mortero que contiene escoria granular de alto horno desarrolla una gran resistencia durante largo tiempo, ofreciendo una menor permeabilidad y mayor durabilidad. Como también se reduce la unidad de volumen de cemento Portland, el mortero es menos vulnerable al álcali-sílice y al ataque de sulfato^{17, 18}.

1.4 Características del estado vítreo y definición

Una particularidad de los cuerpos vítreos es que carecen de un verdadero punto de fusión o temperatura de *liquidus*, que sólo presentan los sólidos cristalinos y que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida. Los vídrios pasan de un modo reversible del estado líquido al estado rígido o congelado sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema. Esto puede ser entendido analizando la Figura 1¹⁹.

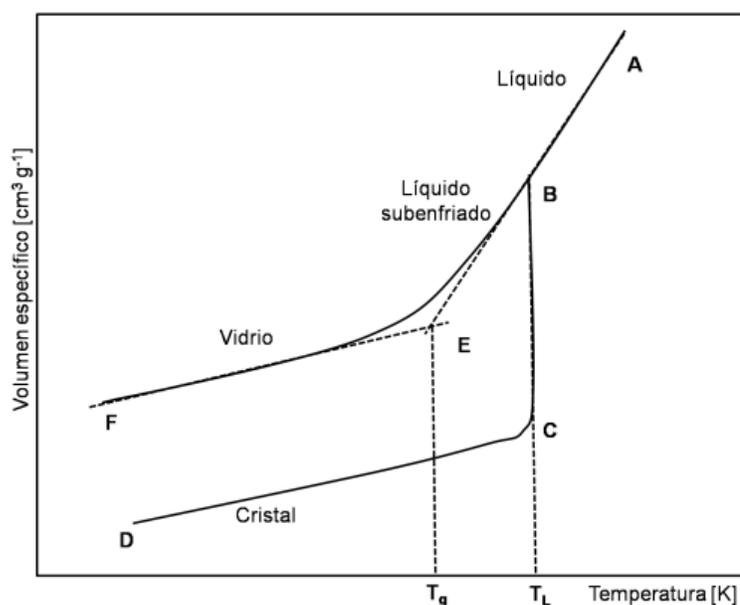


Figura 1. Variación del volumen específico en un vidrio en función de la temperatura¹⁹.

Durante el enfriamiento de una especie fundida tiene lugar una disminución continua del volumen (AB). Si el fundido se halla en equilibrio interno, su volumen es una función de la presión y la temperatura. Cuando se alcanza la temperatura de fusión T_L , sobreviene su cristalización, que se acusa por una marcada discontinuidad caracterizada por una brusca contracción (BC). A partir de ese momento la fase cristalina se halla en equilibrio estable y, al proseguir su enfriamiento, continúa contrayendo, aunque en menor proporción que el fundido, debido a que su coeficiente de dilatación es más pequeño.

En algunos casos, si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales, puede rebasarse la temperatura de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado. La transición del líquido fundido a líquido subenfriado transcurre sin que aparezca discontinuidad alguna en la curva de volumen específico - temperatura. Como la estabilidad de un líquido subenfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente se halla en un estado metaestable de equilibrio, basta una pequeña perturbación para que se produzca su cristalización súbita.

Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continua hasta que al llegar a una temperatura determinada aparece un codo (E) en la curva, que coincide con un notable aumento de la viscosidad. La zona más o menos amplia de temperatura en que tiene lugar este cambio se conoce con el nombre de intervalo de transformación. Una vez

rebasado este intervalo, el cuerpo continúa contrayendo durante su enfriamiento de una manera constante y la pendiente (EF) que representa su contracción resulta prácticamente igual a la del cristal. El cuerpo resultante no posee, sin embargo, la estructura que le correspondería con arreglo a sus parámetros termodinámicos, sino que se encuentra congelado en unas condiciones estructurales propias de una temperatura superior, dentro del intervalo de transformación, en el que alcanzó su rigidez. A lo largo de la zona (EF) el cuerpo se encuentra en estado vítreo.

La causa que determina la congelación de una sustancia en estado vítreo radica en el progresivo aumento de la viscosidad que se produce durante su enfriamiento, que impide la agrupación ordenada de sus elementos constituyentes para formar una red cristalina. A la temperatura de transformación (T_g), que representa la frontera entre la forma plástico-viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo, le corresponde, independientemente de sus composición, una viscosidad entre 10^{13} y $10^{13.5}$ dPa s aproximadamente. Por encima de esa temperatura el cuerpo se hace deformable y por debajo adquiere la consistencia de un cuerpo mecánicamente rígido al mismo tiempo que se vuelve frágil. Para $T > T_g$ se acostumbra hablar de fundidos, reservándose la denominación de vidrio para $T < T_g$ ^{19, 20}.

Por todo lo anterior, un material vítreo se define entonces como un sólido no cristalino que sólo presenta orden estructural de corto alcance y que exhibe una región con comportamiento propio de una transformación vítrea (T_g).

1.4.1 Producción de vidrios

La manera más común de fabricar vidrio es el enfriamiento brusco de un fundido. Sin embargo, existen otras técnicas para fabricar vidrio, entre las cuales se puede mencionar la deposición de vapor, la técnica sol-gel y la irradiación de neutrones de materiales cristalinos²⁰.

1.5 Materiales vitrocerámicos

1.5.1 Definición

Los materiales vitrocerámicos son materiales policristalinos de grano fino formados cuando vidrios de composiciones adecuadas son tratados térmicamente y son llevados mediante una cristalización controlada al estado de menor energía, el estado cristalino⁶.

Es importante enfatizar que sólo algunas composiciones específicas son precursoras adecuadas para los vitrocerámicos; algunos vidrios son muy estables y difíciles de cristalizar, mientras que otros cristalizan muy rápido de manera no controlada, lo que resulta en microestructuras no deseadas. Además, el tratamiento térmico es crítico para la obtención de productos aceptables y reproducibles⁶.

Usualmente, un material vitrocerámico no es completamente cristalino; típicamente la microestructura ocupa del 50 al 95% en volumen con vidrio residual remanente. Se pueden formar una o más fases cristalinas durante el tratamiento térmico y su composición es normalmente diferente a la del vidrio precursor, por lo que la composición del vidrio residual también es diferente a la del vidrio precursor⁶.

1.5.2 Formación de materiales vitrocerámicos

Los vitrocerámicos son materiales formados a través de la nucleación y cristalización controlada de un vidrio, en un proceso llamado tratamiento térmico secundario. Los vidrios se fabrican y moldean y, mediante el tratamiento térmico secundario se convierten en un cerámico predominantemente cristalino. La síntesis del vidrio precursor representa un paso importante en el desarrollo de los vitrocerámicos.

La base de la cristalización interna controlada consiste en la nucleación eficiente que permite el desarrollo de granos finos aleatoriamente orientados generalmente sin espacios vacíos, microgrietas o porosidad. El proceso vitrocerámico, por lo tanto, es un simple proceso térmico como se ilustra en la Figura 2²¹.

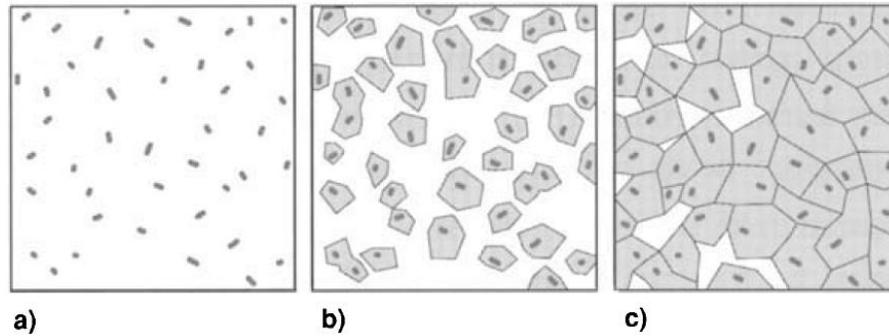


Figura 2. Producción de un vitrocerámico a partir de un vidrio. a) Formación de los núcleos; b) Crecimiento de los cristales sobre los núcleos; c) Microestructura del vitrocerámico.

1.5.3 Diseño de materiales vitrocerámicos

En el diseño de materiales vitrocerámicos, los factores más importantes a considerar son la composición y la microestructura. La composición controla la habilidad del sistema para formar vidrio y determina su grado de trabajabilidad. Además, determina el mecanismo de nucleación que se lleva a cabo en el sistema (en volumen o superficial) y el posible arreglo cristalino, el cual se relaciona con las características físicas y químicas generales del material final.

La microestructura desarrollada en el material determina la mayoría de las propiedades ópticas y mecánicas. Ésta no es una variable independiente, sino que depende de la composición inicial y el arreglo cristalino, y puede ser modificada mediante la variación del tratamiento térmico secundario de los vidrios precursores²¹.

1.5.4 Propiedades de los materiales vitrocerámicos

Los vitrocerámicos han mostrado poseer propiedades térmicas, químicas, biológicas y dieléctricas favorables, generalmente superiores a los metales y polímeros orgánicos. Aún más, los vitrocerámicos también muestran ventajas considerables sobre materiales inorgánicos, como vidrios y cerámicos^{6, 21-24}.

Para entender las ventajas de los vitrocerámicos sobre sus vidrios precursores, se deben considerar las características de los cristales, comenzando con su estructura ordenada y periódica. Los materiales cristalinos presentan límites de grano, los cuales se forman en el material al crecer los cristales y encontrarse unos con otros²².

Otra propiedad importante es el clivaje, el cual es la tendencia a separarse a lo largo de planos estructurales cristalográficos definidos, los cuales son el resultado del acomodo de los átomos y/o iones en el cristal²⁵. El clivaje varía inversamente a la fuerza del enlace. Generalmente en los enlaces iónicos el clivaje es mayor que en los enlaces covalentes²⁶. Los planos de clivaje pueden causar la deflexión (desviación), ramificación o astilleo de grietas en un material cristalino. Así, los planos de clivaje y límites de grano actúan como un impedimento para la propagación de fracturas. A estas propiedades de los cristales se debe la mejor fiabilidad mecánica de los vidrios finamente cristalizados²¹.

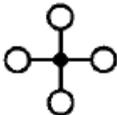
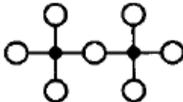
La ventaja más importante de los vitrocerámicos es la amplia variedad de microestructuras que pueden desarrollarse. La mayoría de las microestructuras que se forman en un vitrocerámico no pueden ser producidas en ningún otro material.

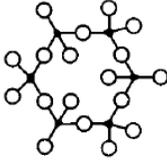
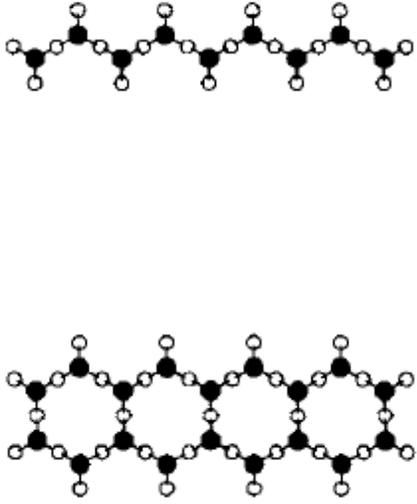
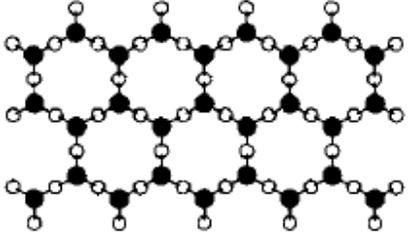
Este trabajo enfocó la atención a los silicatos y dentro de este grupo, a los sorosilicatos y a los inosilicatos, ya que son las fases cristalinas presentadas por los vitrocerámicos obtenidos.

1.6 Vitrocerámicos de Silicatos

Los silicatos cristalinos en los materiales vitrocerámicos pueden ser divididos en seis grupos de acuerdo al grado de polimerización de la unidad de construcción básica tetraédrica, Tabla I ^{21,27}.

Tabla I. Clasificación estructural de los silicatos presentes en vitrocerámicos.

Nombre	Descripción	Estructura
Nesosilicatos	<i>Tetraedros aislados</i> Relación Si:O de 1:4	
Sorosilicatos	<i>Pares de tetraedros</i> Relación Si:O de 2:7 Oxígenos compartidos: 25 %	

Ciclosilicatos	<p><i>Anillos de silicatos</i></p> <p>Relación Si:O de 1:3</p> <p>Oxígenos compartidos: 50 %</p>	
Inosilicatos	<p><i>Cadenas simples de silicatos (píroxenos)</i></p> <p>Relación Si:O de 1:3</p> <p>Oxígenos compartidos: 50%</p> <p><i>Cadenas dobles de silicatos (anfíboles)</i></p> <p>Relación Si:O de 4:11</p> <p>Oxígenos compartidos: 62.5 %</p>	
Filosilicatos	<p><i>Láminas de silicatos (micas y arcillas)</i></p> <p>Relación Si:O de 2:5</p> <p>Oxígenos compartidos: 75 %</p>	
Tectosilicatos	<p><i>Red de silicatos (sílica y feldspatos)</i></p> <p>Relación Si:O de 1:2</p> <p>Oxígenos compartidos: 100 %</p>	

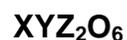
1.6.1 Inosilicatos

Los inosilicatos, o silicatos de cadena, son pobres formadores de vidrio, debido a la relación Si:O de 1:3 en el caso de las cadenas sencillas y 4:11 en el caso de las cadenas dobles. Son las fases cristalinas mayoritarias en algunos

materiales vitrocerámicos conocidos por su alta fuerza y resistencia a la fractura. Esto es debido a que el eje principal unidireccional del enlace de los tetraedros de silicio a menudo se presenta en forma de cristales circulares o con forma de rodillo, los cuales proveen de refuerzo a los vitrocerámicos. Además, el clivaje intenso y la duplicación proveen un mecanismo de absorción de energía para la propagación de grietas²¹.

Entre los silicatos de cadena simple presentes en los vitrocerámicos se encuentran la enstatita (MgSiO_3), el diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) y la wollastonita (CaSiO_3). En los vitrocerámicos, estas tres fases son normalmente monoclinicas, sin embargo, la enstatita puede presentarse en la forma ortorrómbica y la wollastonita puede ser triclinica. La duplicación laminar y el clivaje asociado al plano (100) es la clave de la resistencia a la compresión de la enstatita, mientras que los cristales alargados ayudan al incremento de la resistencia a la fractura en los vitrocerámicos donde la wollastonita es la fase mayoritaria²¹.

Los inosilicatos más importantes son los piroxenos, los cuales tienen la fórmula estructural general²⁸:



Donde:

$X = \text{Na}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}$ o Mg^{+2} , los cuales ocupan sitios octaédricos (M2).

Y = Mn^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} o Ti^{+4} , los cuales ocupan sitios octaédricos más pequeños que los M2, (M1).

Z = Si^{+4} o Al^{+3} en coordinación tetraédrica.

Los piroxenos pueden ser divididos en varios grupos, basados en su química y en su cristalografía:

- **Piroxenos ortorrómbicos** (*Ortopiroxenos, Opx*):

Consisten en un rango de composiciones entre enstatita ($MgSiO_3$) y ferrosilita ($FeSiO_3$).

- **Piroxenos monoclinícos** (*Clinopiroxenos, Cpx*)

Consisten en las series diópsido($CaMgSi_2O_6$) - hendenbergita ($CaFeSi_2O_6$), los piroxenos sódicos (jadeita, $NaAlSi_2O_6$ y aegerina, $NaFe^{3+}Si_2O_6$) y la pigeonita, que es un piroxeno monoclinico con una composición similar a los ortopiroxenos con una mayor sustitución del Ca por el Fe y el Mg.

1.6.2 Sorosilicatos

Los sorosilicatos se caracterizan por presentar grupos tetraédricos de SiO_4 compartiendo un oxígeno en el vértice común, formándose un empaquetamiento de tipo Si_2O_7 . No son minerales formadores de vidrio debido

a su baja relación Si:O, de 2:7²¹. De este grupo solo se conocen 6 especies, pero las más importantes son el grupo de la epidota y el grupo de la idocrasa.

Los sorosilicatos están presentes como fases minoritarias en vitrocerámicos fabricados a partir de escorias, como en el caso del cristal akermanita, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$ y su solución sólida gehlenita, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Éste último contiene iones Al^{3+} coordinados en los sitios tetraédricos reemplazando un ión Si^{4+} ²¹.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Debido a que todos los procesos de manufactura, conversión industrial o conversión energética generan en mayor o menor medida distintos tipos de residuos, se debe hacer un uso altamente eficiente de los recursos del planeta. Una manera de lograrlo es el reciclado y el reuso de los residuos generados en estos procesos⁶.

El reciclado consiste en la selección, clasificación y empleo de residuos como materia prima para la producción del mismo producto o uno similar al material de partida. Por otra parte, el reuso consiste en el procesado de residuos para generar un producto útil que no es similar al material cuya producción genera el residuo utilizado⁶.

El proceso vitrocerámico, así como el procesado habitual de materiales cerámicos y vítreos, actualmente está siendo investigado como una prometedora vía para el aislamiento, la pasivación, el reciclado y reuso de residuos minerales, industriales y urbanos. La producción de materiales vitrocerámicos a partir de residuos inorgánicos generados por distintos tipos de industrias es una línea prometedora, la cual se ocupa de la creciente escasez de materias primas para la industria cerámica, provee una utilización económicamente efectiva para los residuos y además mejora las propiedades de los materiales producidos.

La versatilidad del proceso de producción de materiales vitrocerámicos queda manifestada por los diversos tipos de residuos que han sido utilizados como materiales de partida para su obtención, entre los cuales se encuentran la ceniza volante de carbón^{6,9,12,13}, lodos de la hidrometalurgia del zinc⁶, escorias de la producción de hierro y acero^{6,7,10,14}, cenizas y escorias de incineradores de residuos^{6, 11}, lodos rojos de la producción de alúmina^{6,9}, vidrio de residuo de lámparas y otros productos de vidrio^{6,8,14,15}, así como polvo y arenas fundidas de los hornos de arco eléctrico⁶. Además, se han realizado investigaciones en la inmovilización de residuos nucleares en matrices vítreas y cerámicas y más recientemente se ha incrementado el interés en el uso de las matrices vitrocerámicas para este propósito⁶.

Para producir un vidrio precursor apropiado para la cristalización, a menudo se requiere realizar adiciones a los residuos. En general, debido a que

el principal objetivo es reutilizar el material de residuo, la cantidad de materiales puros o adiciones introducidas para mejorar el rendimiento debe mantenerse tan baja como sea posible.

En este trabajo, materiales vitrocerámicos fueron obtenidos a partir de escoria metalúrgica y cullet (vidrio de desecho). A continuación se presenta un análisis de las investigaciones donde se han obtenido vitrocerámicos a partir de distintos tipos de escorias.

La escoria de alto horno fue el primer silicato en ser completamente investigado como una fuente de materia prima para la obtención de vitrocerámicos. Esta escoria consiste en CaO, SiO₂ y MgO como componentes mayoritarios, y en MnO, Fe₂O₃ y S como constituyentes menores. El primer intento para comercializar un vitrocerámico a partir de escoria fue el caso del “Slagceram”, desarrollado por la Asociación Británica de Investigación de Hierro y Acero en los años 60's⁶.

En los años 80's, en el Colegio Imperial de Londres fueron llevados a cabo desarrollos para reducir los costos de producción de vitrocerámicos a partir de escorias, mediante la simplificación de los tratamientos térmicos requeridos para la cristalización. El material producido fue llamado “Silceram”. La composición del batch (mezcla vitrificable) de partida fue ajustada mezclando la escoria de alto horno con hasta 30 % en peso de *colliery shale* (otro residuo) y pequeñas cantidades de óxidos puros. Las aplicaciones

potenciales de este material son aplicaciones estructurales, incluyendo choque térmico y componentes resistentes a la erosión, impacto y abrasión⁶.

Estudios más recientes se han enfocado en la obtención de vitrocerámicos derivados de diversos tipos de escorias con o sin la adición de otros componentes, entre ellos, agentes nucleantes que induzcan la cristalización y componentes puros o residuos de otras industrias que actúan como fundentes para la fácil obtención del vidrio precursor.

En el caso del uso de agentes nucleantes, vitrocerámicos obtenidos a partir de escoria con la adición de TiO_2 como agente nucleante fueron estudiados por Ovecoglu (1998). Se estudió el efecto de la adición de TiO_2 en concentraciones de 2, 3 y 5% en peso de la mezcla total y se utilizaron los datos obtenidos de análisis térmicos para la selección del tratamiento térmico. La forma de los picos de las curvas exotérmicas del análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras sin adiciones de TiO_2 , indicó que el mecanismo predominante en la formación del vitrocerámico era la cristalización superficial. Al realizar adiciones de TiO_2 , la forma de los picos sugirió que el principal mecanismo llevado a cabo era el de cristalización en volumen. Se empleó una temperatura de nucleación de 725 °C y se estudiaron temperaturas de cristalización en el intervalo de 950 a 1100 °C. A 950 °C, sólo se formaron pequeñas cantidades de gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) y merwinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). La mejor cristalización se llevó a cabo a 1100 °C, la fase cristalina presente en este vitrocerámico es una solución sólida de melilita, conteniendo gehlenita y

akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Las pruebas mecánicas realizadas a estos materiales mostraron el efecto de la temperatura de cristalización y el contenido de TiO_2 . La dureza de Knoop (1040 kg/mm^2), resistencia a la fractura ($5.2 \text{ MPa m}^{1/2}$) y la resistencia a la flexión (340 MPa) son mayores para el vitrocerámico con 5 % en peso de TiO_2 producido a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ que para el vitrocerámico con 3 % en peso de TiO_2 cristalizado a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ y el de 5 % en peso cristalizado a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁶.

Otro ejemplo del uso de TiO_2 como agente nucleante en vitrocerámicos formulados a partir de escorias, es el caso del estudio realizado por Gomes y colaboradores (2002), donde se utilizó una combinación de escoria de estructuras de acero, piedra caliza, arena, bauxita e ilmenita para producir vitrocerámicos utilizando el método convencional de fundido y subsecuentes tratamientos térmicos. La arena fue utilizada para incrementar el contenido de SiO_2 , mientras que mediante el uso de piedra caliza y la bauxita se incrementaron los contenidos de CaO y Al_2O_3 , respectivamente. La ilmenita fue utilizada para introducir TiO_2 a la mezcla. Mediante análisis térmicos y microestructurales, los autores seleccionaron 720 y $883 \text{ }^\circ\text{C}$ como las temperaturas de nucleación y cristalización, respectivamente. El vitrocerámico obtenido con el tratamiento térmico mostró cristalización en volumen. Las fases cristalinas principales fueron diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) y augita ($(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_6$), las cuales son parte de la solución sólida del grupo piroxeno y se presentan homogéneamente distribuidas en la matriz del vidrio residual⁶.

Fredericci y colaboradores (2000) obtuvieron vidrios a partir de escorias de alto horno e investigaron su habilidad para cristalizar al ser tratados térmicamente. La cristalización en volumen sólo fue posible en presencia de Pt_3Fe , el cual se forma durante la fusión de la escoria mediante la reacción de ésta con el crisol. Los resultados obtenidos de las curvas de calorimetría diferencial de barrido (CDB) para polvos del vidrio con distintos tamaños de partícula mostraron que los picos de cristalización se desplazan a altas temperaturas al incrementar el tamaño de partícula, lo que sugiere que la cristalización superficial fue el mecanismo principal. Concluyeron que el Pt_3Fe puede ser un mal agente nucleante o la cantidad existente de éste no era suficiente⁶.

Ferreira y colaboradores (2002) experimentaron con escoria de horno básico de oxígeno (*BOF*, por sus siglas en inglés, basic-oxygen-furnace) y produjeron vidrios y vitrocerámicos con buenas propiedades físicas y mecánicas y estética atractiva. Se obtuvieron vidrios a partir de mezclas de escoria *BOF*, arena y Na_2O en distintas proporciones mediante fusión a temperaturas entre 1400 y 1450 °C por 1 hora, utilizando crisoles de Al_2O_3/ZrO_2 . La mejor mezcla, con una relativamente buena habilidad para formar vidrio, contenía 60% de escoria *BOF*, 35% de arena y 5% de Na_2O (% en peso). Esta mezcla mostró el pico exotérmico más intenso y presentó cristalización en volumen. Muestras de esta composición fueron nucleadas a 660 °C, y cristalizadas isotérmicamente a 775 °C. Se encontró que la augita era la fase cristalina principal después de 5 minutos, y una segunda fase cristalina

(wollastonita, CaSiO_3) fue observada después de 50 minutos a 775 °C. La resistencia a la flexión de las muestras de vitrocerámicos (aprox. 136 MPa) fue mayor que para el típico mármol (aprox. 5 MPa) o el vidrio calizo (aprox. 50 MPa), indicando la factibilidad del uso de este material como baldosas para pavimento u otras aplicaciones en el sector de la construcción⁶.

El-Alaily (2003) investigó las propiedades físicas y químicas de vidrios y vitrocerámicos de silicatos de litio, derivados de escorias de alto horno con adiciones de otros componentes. El estudio fue enfocado en el vidrio con 20% Li_2O -80% SiO_2 (% en peso) mezclado con escoria hasta una concentración de 35 %. Se fundieron mezclas con distintos contenidos de escoria a 1350 °C. El tratamiento térmico a 500 °C por 1 hora y posteriormente 850 °C por 1 hora permitió una completa cristalización. Se encontró que la dureza de los vitrocerámicos fue menor a la de los vidrios precursores. Este hecho fue atribuido a microgrietas asociadas con los cristales⁶.

Lazareva y Mamaeva obtuvieron en 2004 materiales vitrocerámicos decorativos a partir de escoria metalúrgica teñida con adiciones de bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, carbonato de sodio Na_2CO_3 , y vidrios solubles para disminuir la temperatura de fusión. La temperatura de síntesis del material fue de 1000 - 1100 °C/1-3h y el producto obtenido presentó una densidad de 3500 kg/m^3 . Así mismo, el material exhibió alta resistencia química y mecánica²².

Aineto y Acosta (2005) estudiaron el uso de escorias de la central térmica ELCOGAS, situada en Puertollano (Ciudad Real, España), como materia prima para la fabricación de materiales vitrocerámicos. La composición química de este tipo de escorias es básicamente silico-aluminosa (>80%), con contenidos menores de FeO/Fe₂O₃, CaO, MgO y óxidos alcalinos. Se diseñó una mezcla vitrificable compuesta por 40% de escorias, 30 % de cullet y 30% de carbonato cálcico precipitado de azucarera. Esta composición se encuentra situada en torno al eutéctico de 1170 °C del diagrama de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂, lo que permitió obtener por fusión a 1450 °C un vidrio homogéneo. El estudio de la cinética de cristalización a través de análisis térmicos puso de manifiesto un mecanismo de cristalización preferente de tipo superficial. Los materiales vitrocerámicos obtenidos están compuestos de anortita/wollastonita⁷.

La desvitrificación de vidrios generados a partir de escoria de altos hornos y polvo de chimenea fue estudiada por Francis (2005 y 2007). Encontró que a partir de mezclas de estos residuos se pueden fabricar vitrocerámicos con propiedades magnéticas, las cuales se atribuyen a la presencia de las fases piroxeno Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆ y magnetita/maghemita Fe₃O₄/γ Fe₂O₃. En sus estudios, el autor sugiere que estos materiales pueden ser utilizados en los pisos de edificios industriales o en compósitos para absorber la radiación magnética de alta frecuencia^{29,30}.

A partir de escorias con alto contenido de TiO_2 provenientes de la fabricación de acero y del uso de residuos de vidrio como aditivos para disminuir la temperatura de fusión, Wu y colaboradores desarrollaron un material vitrocerámico con altas propiedades mecánicas (Módulo de Young (E) = 120 GPa, Resistencia a la flexión = 180 MPa y Dureza de Vickers = 7GPa), utilizando un tratamiento térmico de 1100 °C/2h (2006). Las fases cristalinas principales del vitrocerámico fueron las series del piroxeno, hasta alcanzar la temperatura de 1100 °C, a la cual las fases dominantes son los cristales tipo perovskita ricos en titanio y la armacolita. Debido a sus propiedades mecánicas, el material obtenido es adecuado para aplicaciones estructurales y arquitectónicas²³.

La vitrificación de residuos peligrosos ricos en hierro, derivados de escoria flotante de la producción de cobre fue estudiada por Karamanov y colaboradores (2007). Se elaboraron dos vidrios con 30 % en peso de los residuos de hierro (W), uno con la adición de escoria de altos hornos (S) y zeolita (Z), denominado vidrio WSZ y el otro con la adición de cullet de vidrio (G), arena y piedra caliza, denominado vidrio WG. Las fases cristalinas que presentaron los materiales vitrocerámicos fueron magnetita y hematita y una solución sólida de piroxeno y wollastonita. La composición WSZ mostró una alta velocidad de cristalización en volumen y resulta ser adecuada para la producción de vitrocerámicos mediante el tratamiento térmico corto de cristalización³¹.

Karamberi y colaboradores (2007) estudiaron la producción de vitrocerámicos a partir de escorias provenientes de la producción de Fe-Ni y de escoria derivada de la producción de acero. Los resultados muestran que la fase cristalina depende en gran medida de la estructura del material de partida y del tratamiento térmico, influyendo de esta manera en la dureza de los productos finales³².

Wang y Liang (2007) obtuvieron un nuevo material vitrocerámico a partir de un vidrio homogéneo, el cual fue obtenido al fundir una mezcla de ceniza volante y escoria de titanio, utilizando $MgCO_3$ como aditivo. Para obtener el material vitrocerámico, se utilizó una temperatura de nucleación de 850 °C por 2 horas y una temperatura de cristalización de 985 °C por 1.5 horas, en base a los resultados de análisis térmico diferencial. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX) se determinó que la fase cristalina principal del material es la corderita de hierro sustituida $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$ y que está homogéneamente dispersa por toda la matriz vítrea. Los resultados obtenidos con la radiación infrarroja y el coeficiente de expansión térmica demuestran que este material tiene potencial aplicación en un amplio rango del espectro en la región infrarroja y en materiales de secado²⁴.

La cristalización de un vidrio preparado a partir de una mezcla de 31% en peso de escoria de alto horno, 15 % de cullet y 54 % de dolomita fue estudiada por Francis y Youssef (2004) mediante ATD, DRX y MEB. La fase

cristalina mayoritaria fue el dióxido, presentando una microestructura dendrítica. El valor de la energía de activación de 360 kJ/mol fue estimado utilizando la ecuación de Kissinger y el parámetro de Avrami obtenido (1.66) indicó el crecimiento tridimensional mediante difusión controlada¹⁴.

El efecto del tamaño de partícula en la cristalización de vidrios derivados de escorias de alto horno de la producción de hierro y acero sin adición de otros componentes fue estudiado por Francis (2004) mediante ATD, DRX y MEB. Encontró que con tamaños de partícula $< 125 \mu\text{m}$ el mecanismo predominante fue el superficial, mientras que para tamaños de partícula entre los intervalos de 312–500 y 800–1600 μm el mecanismo predominante es la cristalización en volumen. Las fases cristalinas desarrolladas fueron gehelinta, dióxido piroxeno y silicato de bario y aluminio. Además, determinó el grado de cristalización mediante la evaluación de cambios en la densidad a diferentes temperaturas, encontrando que la máxima densidad (máxima cristalización) se alcanza a 900 °C¹⁰.

En otra investigación, el mismo autor estudió la posibilidad de la conversión de vidrios derivados de escorias relativamente ricas en SiO_2 y CaO en vitrocerámicos utilizando las técnicas de ATD, DRX y MEB (2005). El valor del exponente de Avrami, n , obtenido mediante el uso de la ecuación de Ozawa fue de 2.21, confirmando la fuerte dependencia de la nucleación en volumen con el crecimiento cristalino en dos a tres dimensiones. Aplicando el modelo de

Kissinger, el valor obtenido de la energía de activación fue de 457.5 kJ/mol, el cual es menor que los valores determinados para la energía de activación del flujo viscoso (761 kJ/mol) y la relajación estructural (777 kJ/mol), lo que sugiere que la cristalización se lleva a cabo por procesos de difusión⁴.

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN

3.1 Hipótesis

Materiales vítreos estables y vitrocerámicos se pueden generar a partir de escoria proveniente de procesos metalúrgicos de beneficio de Ag, Au y Pb, con aplicación en el sector de la construcción.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Producir materiales vitrocerámicos a través de la cristalización controlada de vidrios obtenidos a partir de escorias metalúrgicas.

3.2.2 Objetivos particulares

- Determinar las condiciones para la obtención de vidrios estables a partir de escorias metalúrgicas.
- Investigar las condiciones óptimas de tratamiento térmico secundario para la generación de materiales vitrocerámicos.
- Investigar la composición química y la microestructura de los materiales obtenidos.
- Definir las propiedades físicas y químicas de los vidrios y vitrocerámicos desarrollados a fin de proponer un posible campo de aplicación.

3.3 Metas

- Obtención de vidrios estables a partir de escorias provenientes de procesos metalúrgicos de beneficio de Ag, Au y Pb.
- Caracterización del comportamiento termodinámico de los vidrios obtenidos.
- Desarrollo de un programa de tratamiento térmico secundario para una cristalización controlada.
- Investigar la necesidad de incluir un agente nucleante a los vidrios desarrollados.
- Obtención de materiales vitrocerámicos a partir de los vidrios derivados de las escorias.

- Determinación de la relación estructura – propiedad de los materiales vitrocerámicos obtenidos.
- Determinar la aplicación más adecuada para los vitrocerámicos obtenidos con base en las propiedades que presenten.
- Publicación de un artículo científico en revista internacional arbitrada
- Asistencia a un congreso internacional.

3.4 Aportación

Generar el conocimiento técnico – científico que permita el aprovechamiento de residuos provenientes de industrias metalúrgicas para la fabricación de nuevos materiales.

Este proyecto está dirigido al desarrollo de materiales vitrocerámicos generados a partir de escorias provenientes de procesos de beneficio de Ag, Pb y Au, que presenten fases cristalinas que les confieran propiedades mecánicas adecuadas para su uso como material para aplicaciones arquitectónicas.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS Y MATERIALES

De manera general, la metodología consistió en la caracterización de la materia prima, la elaboración de mezclas vitrificables y fabricación de vidrios, la cristalización controlada de los vidrios obtenidos y la caracterización de los vitrocerámicos generados mediante diversas técnicas.

4.1 Caracterización de la materia prima

La composición química de la escoria metalúrgica, el cullet y los vidrios fue analizada mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX), en un equipo Bruker S4 Pioneer (CINVESTAV, Saltillo, Coahuila).

Los procesos fisicoquímicos que se presentan en la escoria al aumentar la temperatura y los valores de temperatura de transición vítrea y cristalización

fueron determinados por análisis térmico diferencial con análisis termogravimétrico acoplado (ATD-TG), en un equipo TA Instruments SDT 2960. Los análisis fueron llevados a cabo dentro del intervalo de temperatura desde 25 °C hasta 1300 °C en crisoles de platino, con atmósfera de aire estático y alúmina como material de referencia.

La caracterización mineralógica de la escoria se realizó mediante difracción de rayos X, método de polvos (DRX) con un equipo Siemens D5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$. El voltaje de trabajo y la corriente del tubo fueron 35 kV y 35 mA, respectivamente. Los patrones de difracción generados se compararon con los estándares del Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) de la base de datos del equipo.

4.2 Elaboración de las mezclas vitrificables y obtención de vidrios estables

Se elaboraron distintas mezclas vitrificables con la escoria metalúrgica y adiciones de otros componentes que actúan como fundentes. Se estudió el caso del Na_2O , obtenido a partir de Na_2CO_3 y del cullet (Ver detalles en el Apéndice A).

En el caso del Na_2O , la mezclas vitrificable se seleccionó a partir de diagrama de fases $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$, Figura 3. El punto marcado en el diagrama

de equilibrio de fases indica la composición seleccionada, que pasa por la isoterma de 1200 °C.

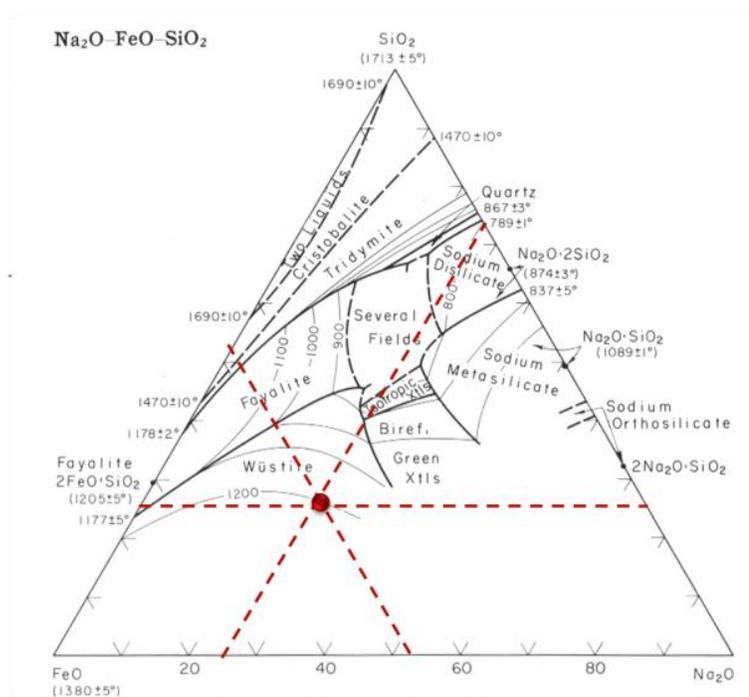


Figura 3. Diagrama de equilibrio de fases $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ ³³.

En el caso del uso del cullet como fundente, se formuló una composición de partida considerando que ésta debía de contener un 70% en peso de óxidos formadores de red (*OFR*), de los cuales el 50 % provendrían de la escoria y el otro 50 % del cullet, siendo el Fe_2O_3 y el SiO_2 los óxidos principales formadores de red vítrea³⁴⁻⁴⁰ y aproximadamente un 25 % en peso de óxidos modificadores de red (*OMR*).

El alto contenido de *OFR*, en este caso, 70 %, fue seleccionado para favorecer la formación de la red vítrea, mientras que el contenido de *OMR* se seleccionó para facilitar el proceso de fusión de la mezcla vitrificable a la

temperatura de trabajo. Por lo tanto, se propuso una composición formada por 58.63 % en peso de escoria y 41.37 % de cullet. Esta composición fue denominada C41, debido a que contiene 41 % de cullet.

A partir de esta composición se generaron composiciones con mayor y menor contenido de escoria, con el fin de establecer el campo de vitrificación para el sistema Escoria-Cullet ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$). La Tabla II muestra las composiciones preparadas y el porcentaje en peso de los óxidos principales.

Tabla II. Porcentaje en peso de los componentes de las mezclas vitrificables preparadas a partir de la escoria y el cullet.

	Composición										
	C70	C65	C60	C55	C50	C41	C40	C35	C30	C25	C20
ESC	30	35	40	45	50	58.6	60	65	70	75	80
CU	70	65	60	55	50	41.4	40	35	30	25	20
SiO₂	55	52.3	49.6	47	44.3	39.6	38.9	36.2	33.5	30.8	28.1
Fe₂O₃	10	11.6	13.2	14.9	16.5	19.3	19.8	21.4	23.1	24.7	26.4
CaO	15.3	15.5	15.7	15.9	16	16.4	16.5	16.7	16.7	17	17.3
Na₂O	8.6	8.0	7.3	6.7	6.1	5.1	4.9	4.3	3.7	3.1	2.5
ZnO	5.3	6.2	7.0	7.9	8.8	10.3	10.6	11.4	12.3	13.2	14.1
Al₂O₃	1.6	1.7	1.9	2.0	2.1	2.3	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
SO₃	1.8	2.1	2.4	2.6	2.9	3.3	3.4	3.7	4.0	4.2	4.5
PbO	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9	0.9	1.0
Total	98	97.8	97.6	97.5	97.3	97.1	97.1	96.9	96.7	96.5	96.6

La escoria y el cullet fueron molidos en un mortero de tungsteno y se tamizaron para obtener un tamaño de partícula $\leq 75 \mu\text{m}$. Las mezclas vitrificables fueron homogeneizadas en seco en un molino de bolas a una velocidad de 300 rpm por espacio de 1 hora.

4.3 Fusión de las mezclas vitrificables y obtención de vidrios

Todas las pruebas de fusión se realizaron en un horno eléctrico Lindberg Blue a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, utilizando crisoles de alúmina para la escoria y de platino para las mezclas vitrificables. Los fundidos fueron vaciados en una placa de acero inoxidable. Las muestras de vidrio que se utilizaron para la determinación de las propiedades elásticas y la dureza fueron vaciadas en moldes de grafito y recocidas a una temperatura $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima de la T_g por espacio de 30 minutos, en un horno eléctrico Vulcan 3-550 para eliminar los esfuerzos generados.

4.4 Tratamiento térmico inicial de los vidrios obtenidos

Todos los vidrios preparados fueron sometidos a un primer tratamiento térmico a las temperaturas de cristalización, con el fin de determinar las fases cristalinas que se forman a cada temperatura. Este primer tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno eléctrico Vulcan 3-550, en el cual se introdujeron crisoles de alúmina con piezas de vidrio que fueron calentadas a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de cristalización, la cual se mantuvo por 2 horas,

transcurridas las cuales se realizó un quenching (enfriamiento brusco) en aire. Los materiales así sintetizados fueron molidos en un mortero de ágata hasta obtener polvos finos, los cuales fueron caracterizados por DRX.

De todas las mezclas vitrificables, se seleccionaron las composiciones que generaban materiales vítreos estables (es decir, que no presentaron cristalización espontánea) para los estudios posteriores y de estas composiciones, se seleccionó la que contenía mayor porcentaje en peso de escoria para el estudio de la cinética de cristalización.

4.5 Estudio de la cinética de cristalización del vidrio con mayor contenido de escoria

En el diseño de materiales vitrocerámicos, un completo entendimiento de la cinética del proceso de cristalización es fundamental para el control de la cristalización y para regular la morfología del producto, asegurando la obtención de la propiedad funcional deseada. Con el fin de obtener las condiciones adecuadas de tratamiento térmico secundario, se investigó la cinética de cristalización total del vidrio C41, que es el que contiene mayor porcentaje de escoria.

Se realizó el estudio de la cinética no isotérmica de cristalización total, es decir, tomando en cuenta la nucleación y el crecimiento cristalino en conjunto. Se determinaron la energía de activación para la cristalización (E_a), y

el parámetro de Avrami (n), el cual es una medida de la dimensionalidad de la transformación vidrio-cristal. Un valor cercano a 3 indica un crecimiento cristalino tridimensional o en volumen, mientras que un valor cercano a 1 indica un crecimiento superficial. Valores intermedios entre 1 y 3 resultan cuando la cristalización superficial y en volumen ocurren de manera simultánea¹⁴. La E_a y n pueden ser determinados a partir de la exoterma de cristalización medida ya sea isotérmica o no isotérmicamente⁴¹.

4.5.1 Cristalización no isotérmica

Cuando una muestra se calienta a una velocidad de calentamiento constante (φ), la temperatura, (T), de la muestra a cualquier tiempo, (t), está dada por:

$$T = T_i + \varphi t \quad (1)$$

siendo (T_i) la temperatura inicial. La constante de velocidad (k), tiene una dependencia del tipo Arrhenius:

$$\ln k = \ln \nu - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

donde (ν) es un factor pre-exponencial y (R) es la constante de los gases. En el caso de la cristalización no isotérmica, la constante de velocidad de la ecuación 2 ya no es una constante sino una función del tiempo.

Tomando en cuenta lo anterior, Kissinger ha derivado la siguiente ecuación para el cálculo de la E_a :

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + cte. \quad (3)$$

donde T_p es la temperatura en el máximo del pico de cristalización y φ es la velocidad de calentamiento del DTA. Un gráfico de $\ln(\varphi/T_p^2)$ vs $1/T_p$ debe ser una línea recta cuya pendiente produce la energía de activación para la cristalización. Bansal y colaboradores realizaron una aproximación alterna y derivaron una ecuación similar a la de Kissinger:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_p^2}\right) = \ln v - \ln\frac{E_a}{R} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

La ecuación 4 predice un posible valor para la constante en la ecuación 3, el cual es el intercepto en la gráfica de Kissinger. Como se indica en la ecuación 6, el factor de frecuencia (v), puede ser determinado a partir del intercepto $\ln v - \ln(E_a/R)^{41}$.

El valor del parámetro de Avrami, se determina a partir de una sola isoterma de cristalización con el método propuesto por Augis y Bennett:

$$n = \frac{2.5 RT_p^2}{\Delta T E_a} \quad (5)$$

donde ΔT es el ancho del pico de cristalización a la mitad del máximo. Se requiere conocimiento previo de la energía de activación de la cristalización para determinar n a partir de esta ecuación. La ecuación 5 indica que un pico de cristalización agudo implica un orden de reacción mayor (crecimiento en

volumen) mientras que un pico ancho implica un orden de reacción menor (crecimiento superficial)⁴¹.

Para la determinación de los parámetros cinéticos a partir de las ecuaciones 4 y 5, se realizaron corridas de ATD de muestras de vidrio de 20 ± 0.1 mg en atmósfera de nitrógeno a diversas velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min). Además, se evaluó el efecto del tamaño de partícula, trabajando con 4 tamaños diferentes: $\leq 45 \mu\text{m}$, $45 \leq x \leq 150 \mu\text{m}$, $150 \leq x \leq 300 \mu\text{m}$ y monolitos (20 ± 0.5 mg).

4.5.2 Curva de nucleación máxima

4.5.2.1 Método de Ray y Day

La determinación de la temperatura en la cual la velocidad de nucleación es máxima, implica la formación de la mayor cantidad posible de núcleos uniformemente distribuidos en todo el volumen del vidrio de partida. La ecuación 6 muestra la relación que existe entre la temperatura máxima del pico de cristalización (T_p), del DTA y el número de núcleos formados por unidad de volumen (N):

$$\ln N = \frac{mE_a}{RT_p} + c \quad (6)$$

En la ecuación 6 se observa que $1/T_p$ es proporcional a N , por lo tanto, el cambio de T_p con la temperatura de nucleación (T_n), se debe primordialmente

al cambio de N en el vidrio. Al respecto se ha justificado teóricamente que se pueden utilizar $1/T_p$ ó $(\delta T)_p$ ($(\delta T)_p$ es la altura del pico a T_p) para determinar la curva de velocidad de nucleación y se ha demostrado que $1/T_p$ y $(\delta T)_p$ son proporcionales, respectivamente, a la concentración y número total de núcleos presentes en la muestra. Ray y Day⁴² han demostrado que un procedimiento experimental no isotérmico de DTA/DSC apropiadamente diseñado, puede usarse para determinar el intervalo de temperatura de nucleación y la velocidad de nucleación relativa a diferentes temperaturas para un vidrio, incluyendo la temperatura para la nucleación máxima.

4.5.2.2 Determinación de la curva de nucleación máxima

Para la obtención de la curva se realizaron experimentos de ATD cada 20 °C iniciando desde la temperatura de transición vítrea, T_g , hasta poco antes de la temperatura de cristalización, T_c . Se utilizó un intervalo de tamaño de partícula de entre 150 y 300 μm , con un tamaño de muestra constante de 20 ± 0.1 mg, en atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 15 °C/min. Las muestras fueron nucleadas por espacio de dos horas y calentadas hasta la temperatura de cristalización. La temperatura de nucleación máxima se seleccionó a partir del gráfico de T_p vs T_n .

Una vez determinados los parámetros de tratamiento térmico secundario para el vidrio con mayor contenido de escoria (temperatura de nucleación, T_n y temperatura de cristalización, T_c), se llevó a cabo la cristalización del mismo.

Para el caso de las otras dos composiciones que generaron vidrios estables, se determinaron los parámetros de tratamiento térmico secundario con base a los datos obtenidos para el vidrio con mayor contenido de escoria.

4.6 Obtención de materiales vitrocerámicos

Los vidrios fueron transformados en vitrocerámicos mediante el proceso de cristalización convencional de dos etapas. A continuación se describe el proceso de desvitrificación.

4.6.1 El proceso de cristalización de vidrios

La cristalización, o desvitrificación de un vidrio para formar un material vitrocerámico es una transformación heterogénea que consiste de dos etapas, la etapa de nucleación y la etapa de crecimiento.

En la etapa primera, pequeños volúmenes estables de la fase (cristalina) son formados, usualmente en sitios preferenciales del vidrio precursor. Los sitios preferenciales son interfases dentro del vidrio precursor o en la superficie libre. Estos últimos son usualmente indeseables, ya que la microestructura

resultante comúnmente consiste en grandes cristales orientados, lo que genera el detrimento de las propiedades mecánicas⁶.

En la mayoría de los casos, se requiere que se lleve a cabo la nucleación interna, conocida también como nucleación en volumen. En este caso, se selecciona una composición del vidrio precursor que contenga especies que induzcan esta forma de nucleación. Estas especies son llamadas agentes nucleantes y pueden ser metálicas (ej. Au, Ag, Pt y Pd) o no metálicas (ej. TiO_2 , P_2O_5 y fluoruros). La velocidad de nucleación es muy dependiente de la temperatura, como se muestra en la Figura 4(a)⁶.

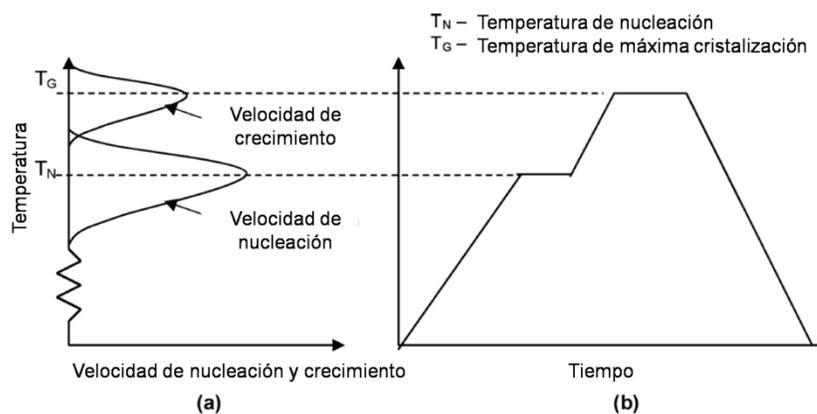


Figura 4. Cristalización de un vidrio para formar un vitrocerámico. (a) Dependencia con temperatura de la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento, (b) Tratamiento térmico de dos etapas.

Una vez que se han formado núcleos estables, comienza la etapa de crecimiento. El crecimiento implica el movimiento de átomos o moléculas desde el vidrio, a través de la interface vidrio-cristal y dentro del cristal. La fuerza que

impulsa este proceso es la diferencia en volumen o energía química libre, ΔG_v , entre los estados vítreo y cristalino. El transporte de un átomo o molécula a través de la interfase está térmicamente activado con una energía de activación asociada, ΔG_a . Modelos que incluyen los términos ΔG_v y ΔG_a han sido desarrollados para la dependencia de la velocidad de crecimiento con la temperatura y la forma de la curva resultante está dada en la Figura 4(a)⁶.

4.6.2 Producción de materiales vitrocerámicos por el método convencional

El método convencional para la producción un vitrocerámico es la desvitrificación de un vidrio mediante un tratamiento de dos etapas⁶ (Figura 4(b)). La primera etapa es un tratamiento térmico a baja temperatura, la cual provee una alta velocidad de nucleación (alrededor de T_N en la figura 4(a)), con lo que se genera una alta densidad de núcleos a través del interior del vidrio. Una alta densidad de núcleos es importante ya que ésta permite una microestructura deseable que consiste en un gran número de pequeños cristales. La segunda etapa es un tratamiento térmico de alta temperatura alrededor de la temperatura de crecimiento (T_G en la Figura 4(a)) para producir el crecimiento de los núcleos a una velocidad razonable⁶.

4.7 Obtención de materiales vitrocerámicos a partir de vidrios

Muestras de los vidrios fueron calentadas en un horno eléctrico Lindberg Blue M a 15 °C/min hasta la temperatura de nucleación, la cual se mantuvo por espacio de 30 minutos, posteriormente se calentaron a la misma velocidad hasta la temperatura de cristalización, que fue mantenida por 90 minutos, transcurridos los cuales se realizó quenching en aire.

4.8 Caracterización de los materiales obtenidos

Una vez obtenidos tanto los materiales vítreos como los vitrocerámicos éstos fueron caracterizados mediante diversas técnicas, las cuales se resumen a continuación.

4.8.1 Caracterización cristalográfica

La caracterización mineralógica de los vitrocerámicos obtenidos se realizó mediante DRX en un difractómetro PHILIPS-binary PW3710 con una radiación $\text{CuK}\alpha$. Los patrones de difracción generados se compararon con los estándares JCPDS de la base de datos del equipo. (Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia).

4.8.2 Densidad y cálculo del grado de cristalización

La densidad de un vitrocerámico es una función aditiva de la fracción volumétrica del vidrio y las fases cristalinas que coexisten en el material, por lo que la variación de la densidad puede revelar el grado de cristalización, especialmente cuando la diferencia entre las densidades del vidrio precursor y el material final son grandes. Karamarov y Pelino⁴³ (1999) desarrollaron un procedimiento teórico para monitorear la cristalización de un vidrio a partir de mediciones de densidad, usando la técnica de picnometría de desplazamiento de helio. En este método, se asume que el vidrio precursor es una solución ideal de componentes, los cuales generarán, en el vitrocerámico, la fase o fases cristalinas y el vidrio residual, respectivamente.

Si solo una fase cristalina es formada en el vitrocerámico, el porcentaje de fase cristalina (x) puede ser obtenido a partir de la siguiente relación:

$$x = 100 \frac{\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_{gc}}}{\frac{1}{\rho_{gt}} - \frac{1}{\rho_c}} \quad (7)$$

Donde ρ_g es la densidad del vidrio precursor, ρ_{gc} es la densidad del vitrocerámico, ρ_{gt} es la densidad teórica del vidrio a partir del cual se forma la fase cristalina y ρ_c es la densidad de la fase cristalina formada.

Cuando se forman varias fases cristalinas, la ecuación 7 puede ser re-escrita con la siguiente corrección:

$$\frac{1}{\rho_{gt}} = \sum \frac{b_i}{\rho_{gti}}; \frac{1}{\rho_c} = \sum \frac{b_i}{\rho_{ci}} \quad (8)$$

Donde $b_i = m_{ci}/m_c$. En esta última expresión, m_{ci} es la fracción en peso de la fase cristalina i y m_c es la fracción total de las fases cristalinas en el vitrocerámico.

La densidad tanto de los vidrios precursores como de los vitrocerámicos obtenidos fue medida usando un picnómetro de desplazamiento de helio Micrometrics AccuPyC 1330. Se utilizaron discos de 1.5 cm de diámetro por 1 cm de espesor. Una vez obtenidas las densidades, se procedió al cálculo del grado de cristalización mediante las ecuaciones 7 y 8. El cálculo de la densidad teórica del vidrio a partir de cual se formaron las fases cristalinas, se obtuvo mediante el método de Appen¹⁹ (Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia).

4.8.3 Análisis Térmicos

4.8.3.1 Dilatometría

En muestras vítreas y cerámicas, la técnica de dilatometría es utilizada para investigar la expansión térmica, evaluar la temperatura de transición vítrea, las transformaciones de estado sólido y la contracción durante la sinterización⁴⁴.

El coeficiente de expansión térmica (α) de un vidrio depende de la asimetría de la amplitud de las vibraciones térmicas, por lo tanto, éste disminuye a medida que la rigidez de la red vítrea se incrementa. Los cationes modificadores disminuyen la rigidez de la red vítrea mediante la introducción de oxígenos no enlazantes y por lo tanto incrementan el CET del vidrio. En los materiales vitrocerámicos, como resultado del proceso de cristalización, dependiendo del tipo y fracción de la fase cristalina y de la composición del vidrio residual, se obtiene una modificación del α ⁴⁴.

En este trabajo, la expansión térmica lineal de los materiales vítreos y vitrocerámicos fue investigada para determinar la factibilidad de su uso como materiales de recubrimiento o fabricación de baldosas. En el caso de los materiales utilizados para la fabricación de baldosas cerámicas, el coeficiente de expansión térmica lineal debe ser similar al de los soportes convencionales sobre los que se coloca (forjados, cerramientos y particiones de ladrillo, soleras de hormigón, etc.), con el fin de evitar la generación de tensiones de cizalladura más allá de las originadas por gradientes térmicos entre capas⁴⁵.

Se debe tener en cuenta éste parámetro en pavimentos y revestimientos exteriores, sobre todo en superficies donde se prevean oscilaciones térmicas importantes (superiores a los 30 °C en el ciclo de un año). No sólo se debe considerar la diferencia de expansión que se puede producir entre un recubrimiento cerámico y material de agarre, sino también la diferencia de expansión entre éste y el soporte, ya que si no consideran, el resultado es un

efecto de cizalla entre estratos y materiales que puede comprometer a largo plazo la cohesión y adherencia⁴⁵.

La norma ISO 10545-8 recoge el método de ensayo para medir el coeficiente de expansión térmica lineal en una baldosa cerámica, en el intervalo de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 100 °C⁴⁵. El ensayo se efectúa en un dilatómetro, que somete la probeta a un proceso de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar los 100 °C. En este trabajo, éste fue el método utilizado para determinar el coeficiente de expansión lineal de los materiales investigados.

El coeficiente de expansión lineal y el porcentaje de expansión lineal de los materiales obtenidos en el intervalo de 50 a 400 °C se determinaron en un equipo Misura 3.32, Expert System Solutions, con una velocidad de calentamiento empleada de 5 °C/min. Las muestras se prepararon en forma de paralelepípedos de 0.5 x 0.5 x 1.3 cm para realizar la medición (Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia).

4.8.3.2 Microscopía de calefacción

En general, los materiales formados por silicatos tienen una composición compleja y al ser calentados no muestran un punto fijo de fusión y reblandecimiento, sino que funden en un intervalo relativamente amplio de

temperaturas hasta que alcanzan el estado líquido. Estos procesos pueden ser monitoreados mediante la microscopía de calefacción, a medida que se llevan a cabo cambios en la forma de la muestra (debidos a los procesos de sinterización, reblandecimiento, fusión, etc.).

Las muestras en polvos comúnmente suelen ser prensadas en especímenes cilíndricos (cerca de 3 mm de diámetro por 3 mm de altura) o cúbicos (27 mm³), los cuales son observados durante el calentamiento. Las diferentes etapas del proceso son captadas fotográficamente o por medio de una cámara de video⁴⁶.

Muestras de vidrio finamente molidas fueron prensadas en forma de cilindros y calentadas a 20 °C/min en un equipo Misura 3.32, Expert System Solutions hasta la temperatura de fusión, con el fin de obtener las temperaturas de los procesos de sinterización, reblandecimiento, esfera, media esfera y fusión (Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia).

4.8.3.3 Medición indirecta de la viscosidad mediante la ecuación VFT (Vogel - Fulcher - Tamman)

La curva de viscosidad puede ser determinada de manera indirecta mediante el uso de los datos obtenidos por microscopía de calefacción y dilatometría, utilizando la ecuación VFT:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (9)$$

El cálculo se basa en la hipótesis de que la viscosidad del vidrio en correspondencia con algunos puntos característicos pueda ser considerada constante. La determinación de los parámetros A , B y T_0 se lleva a cabo resolviendo un sistema de ecuaciones a partir de tres pares de valores viscosidad-temperatura (η , T) conocidos⁴⁷.

- T_g ; $\log \eta=13$ Poises (Dilatometría)
- $T_{reblan\ dil}$; $\log \eta=11.3$ Poises (Dilatometría)
- T_{sint} ; $\log \eta= 9$ Poises (Microscopía de calefacción)
- T_{reblan} ; $\log \eta= 7.6$ Poises (Microscopía de calefacción)
- $T_{media\ esfera}$; $\log \eta= 4.5$ Poises (Microscopía de calefacción)
- T_{fus} ; $\log \eta= 3.1$ Poises (Microscopía de calefacción)

Mediante la combinación de los datos obtenidos con la microscopía de calefacción y la dilatometría, fue posible determinar la curva de $\log \eta$ vs temperatura para los vidrios generados.

4.8.4 Determinación de las propiedades elásticas

4.8.4.1 Módulo de Young (E)

El módulo de Young o módulo elástico longitudinal es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza.

Para un material elástico lineal e isótropo, el módulo de Young tiene el mismo valor para una tracción que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico, y es siempre mayor que cero: si se tracciona una barra, aumenta de longitud, no disminuye.

Tanto el módulo de Young como el límite elástico son distintos para los diversos materiales. El módulo de elasticidad es una constante elástica que, al igual que el límite elástico, puede encontrarse empíricamente con base al ensayo de tracción del material⁴⁸.

4.8.4.2 Módulo de Corte (G)

El módulo de corte (también llamado módulo de elasticidad transversal) es una constante elástica que caracteriza el cambio de forma que experimenta un material elástico cuando se aplican esfuerzos cortantes.

Para un material elástico lineal e isótropo, el módulo de elasticidad transversal tiene el mismo valor para todas las direcciones del espacio. La

forma más sencilla para visualizar el módulo de corte es considerar un cubo como el de la figura 5 y someterlo a una fuerza cortante, para pequeñas deformaciones, el módulo de corte es la razón entre la tensión y la distorsión angular⁴⁹.

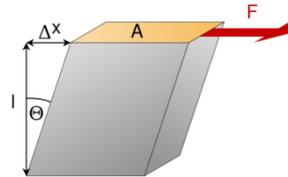


Figura 5. Esquema para la medición del esfuerzo cortante.

4.8.4.3 Coeficiente de Poisson (ν)

El coeficiente de Poisson es una constante elástica que proporciona una medida del estrechamiento de sección de un prisma de material elástico lineal e isótropo cuando se estira longitudinalmente y se adelgaza en las direcciones perpendiculares a la de estiramiento.

Si se toma un prisma mecánico fabricado en el material cuyo coeficiente de Poisson se pretende medir y se somete este prisma a una fuerza de tracción aplicada sobre sus bases superior e inferior, el coeficiente de Poisson se puede medir como la razón entre el alargamiento longitudinal producido dividido por el acortamiento de una longitud situada en un plano perpendicular a la dirección de la carga aplicada⁵⁰.

4.8.4.4 Medición de las propiedades elásticas

Para la medición del comportamiento elástico de los materiales obtenidos, se utilizó la técnica de excitación por impulso, la cual es un método de prueba no destructivo que utiliza la frecuencia natural, dimensiones y la masa de una muestra de prueba para determinar el módulo de Young, el módulo de Corte y el coeficiente de Poisson. La frecuencia natural se determina golpeando suavemente una muestra y analizando la vibración ⁵¹.

La inducción de la vibración flexural en la muestra permite la determinación del módulo de Young, mientras que para la obtención del módulo de corte se induce en la muestra la vibración de tipo torsional ^{51, 52}.

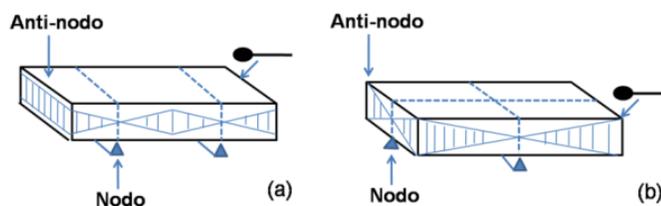


Figura 6. Muestra vibrando en modo flexural (a) y en modo torsional (b).

Una vez determinados el módulo de Young (E), y el módulo de corte (G), el coeficiente de Poisson (ν), puede ser calculado mediante la siguiente ecuación ⁵⁰:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (10)$$

Se elaboraron discos de 4 cm de diámetro por 0.4 cm de espesor, tanto de los vidrios como de los vitrocerámicos, y se procedió a la determinación del

módulo de Young, el módulo de corte y el coeficiente de Poisson utilizando un equipo Grindosonic Mk5, J.W. Lemmens (Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia).

4.8.5 Medición de la dureza

4.8.5.1 Microdureza de Vickers (HV)

El ensayo de dureza Vickers, llamado el ensayo universal, es un método para medir la dureza de los materiales. El método Vickers tiene dos intervalos distintos de fuerzas, micro (10g a 1000g) y macro (1kg a 100 kg), para cubrir todas las necesidades del ensayo.

En el ensayo de dureza Vickers, un penetrador de diamante piramidal con un ángulo de 136° entre las caras opuestas en el vértice es presionado contra la superficie de la muestra utilizando una fuerza F determinada (Figura 7), y, una vez que se ha retirado, se miden ópticamente las diagonales d_1 y d_2 de la huella de forma cuadrada que deja en la muestra (Figura 8). La duración de la aplicación de la carga es de 2 a 8 segundos, y esta carga se mantiene durante 10 a 15 segundos⁵³.

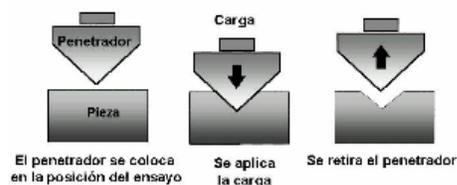


Figura 7. Ensayo de dureza de Vickers.

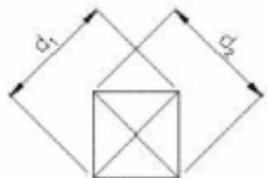


Figura 8. Diagonales de la huella del ensayo de dureza de Vickers.

El resultado de dureza Vickers (HV) viene dado por la fórmula⁵³:

$$HV = 0.102 \times \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^3} \quad (11)$$

Siendo d la media aritmética (en mm) de las dos diagonales d_1 y d_2 .

Muestras de los vidrios y los vitrocerámicos en forma de discos de 1 cm de diámetro y 4 mm de espesor fueron montadas en resina Inplex y pulidas hasta acabado espejo, posteriormente la microdureza de Vickers fue medida en un microdurómetro digital 402MVD Wolpert (Figura 9). Se realizaron 20 mediciones para cada muestra, no muy cercanas entre sí y ubicadas en el centro de las probetas, lejos de las bordes (Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia).



Figura 9. Durómetro de Vickers 402MVD Wolpert.

4.8.6 Durabilidad química del vidrio

La resistencia química del vidrio, mejor conocida como durabilidad, expresa el comportamiento de la superficie del vidrio al ataque químico de cualquier naturaleza, incluido el ataque provocado por agentes atmosféricos responsables del proceso de envejecimiento de la superficie, conocido como "weathering".

En general, se puede decir que a las temperaturas usuales, el vidrio resiste a casi todos los productos químicos, sin embargo, esto no quiere decir que no sea atacado sino que las velocidades de reacción son muy bajas y comúnmente disminuyen con el tiempo. Entre los reactivos más comunes, el único que ataca rápidamente los vidrios de silicato es el ácido fluorhídrico, que ataca directamente el retículo de sílice formando SiF_4 gaseoso o ácido fluosilícico (H_2SiF_6), un ácido fuertemente ionizado en agua⁵⁴.

4.8.6.1 Ataque ácido (H^+)

Los vidrios de silicato están constituidos de un retículo Si-O cuyos huecos están ocupados por iones modificadores del retículo mismo. Las soluciones ácidas están caracterizadas por la presencia de iones $\text{H}^+/\text{H}_3\text{O}^+$. Las interacciones entre estos iones y el retículo son poco significativas, mientras que los iones modificadores, disponiendo de una cierta libertad de movimiento, pueden migrar de un hueco a otro y por lo tanto a la solución de contacto. Sin

embargo, en este fenómeno difusivo la condición de electroneutralidad en un volumen muy pequeño debe ser siempre satisfecha. Por lo tanto, puede tener lugar en el interior del vidrio la migración de los cationes en el sentido inverso, mientras que en la interface vidrio/solución los iones H^+ pueden reemplazar a los modificadores del retículo:



La consecuencia es un intercambio iónico durante el cual el vidrio se empobrece preferencialmente de iones alcalinos y la superficie se enriquece de sílice (lixiviación). La cantidad de iones alcalinos que pasan a la solución en un ataque ácido es linealmente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo⁵⁴.

El mecanismo descrito para el ataque ácido es independiente de la concentración del ácido hasta un pH alrededor de 7, después del cual la disolución del retículo comienza a asumir una cierta importancia, pero siguiendo un mecanismo diverso.

4.8.6.2 Ataque alcalino (OH^-)

En el caso del ataque del vidrio por parte de soluciones alcalinas, es el ion OH^- quien juega un papel determinante interactuando con el retículo vítreo según la reacción:



de la ecuación 13 se puede observar la ruptura de puentes de oxígeno que, en condiciones particularmente severas, conduce a la formación de

aniones silicatos solubles. Esto lleva a la solubilización progresiva del vidrio, cuya solubilidad crece linealmente con el tiempo y al crecer el pH de la solución de ataque⁵⁴. Se puede entonces decir que el proceso de corrosión se realiza en tres fases:

- 1) Absorción del catión
- 2) Ataque de los iones OH^-
- 3) Formación y disolución de los silicatos

4.8.6.3 Ataque acuoso (H_2O)

El ataque del vidrio por parte del agua es de tipo intermedio entre los mecanismos para el ataque ácido y básico y puede ser esquematizado en tres estados:

- 1) Intercambio iónico entre los iones H^+ y/o H_3O^+ presentes en el agua y los iones alcalinos del vidrio.
- 2) Hidratación parcial
- 3) Disolución del vidrio en la solución de contacto

Una representación esquemática de la estructura de la superficie de un vidrio de silicato después de reaccionar con agua se muestra en la Figura 10:

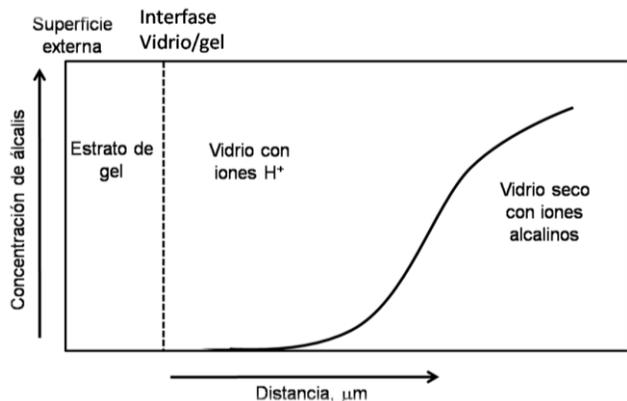


Figura 10. Disolución de un vidrio expuesto al ataque acuoso⁵⁴.

El vidrio "seco" contiene iones alcalinos en su composición original. A medida que se avanza hacia la superficie externa, hay una disminución de la concentración de iones alcalinos que resulta del intercambio con los iones H^+ del agua. En este estrato de intercambio parcial la estructura del retículo permanece intacta y cada intercambio solo conlleva a la sustitución de un ion por otro. En la interfase, el retículo se hidrata parcialmente por reacción de los enlaces Si-O con el agua. Esta hidratación parcial genera una estructura más abierta que la original: iones y moléculas de agua de la solución pueden penetrar a través de este estado parcialmente hidratado o al estado de gel, con movilidad mucho más alta respecto a la que se tendría en un retículo vítreo que no haya sufrido la ruptura de los puentes de oxígeno.

La curva en forma de S que aparece en la figura 10 es típica de un proceso de difusión. Resumiendo, se puede decir que el ataque del agua al vidrio comienza con un mecanismo de intercambio entre los iones H^+ del agua

y los iones alcalinos del vidrio hasta que el pH aumenta por efecto de la disminución de los iones H^+ , después de lo cual el ataque se asiste de la ruptura del retículo con la consiguiente disolución del vidrio^{19, 54}.

Las pruebas de ataque químico de los materiales obtenidos se realizaron con base al Estándar GOST 10134-62 (Rusia) para el ataque ácido y alcalino, y con base al Estándar JISR-3520 (Japón) para el ataque acuoso. La técnica consiste en introducir una cantidad pesada de la muestra en forma de polvo ($\leq 150 \mu m$) en un recipiente de PET, agregar un volumen de una solución ácida o alcalina de concentración conocida, o agua destilada, y llevar las muestras a una temperatura de $96 \text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 1 hora para el ataque acuoso y de 3 horas para el ataque ácido o alcalino. Una vez transcurrido el tiempo, se filtra la solución y se pesa el residuo sólido, con el fin de determinar el porcentaje de pérdida en masa. La Tabla III muestra las condiciones para cada prueba. Cada prueba se hizo por triplicado.

Tabla III. Condiciones para las pruebas de durabilidad

	Ataque acuoso	Ataque ácido	Ataque básico
Peso (g)	2	10	10
Solución	Agua destilada	HCl 1N	NaOH 1N
Volumen (mL)	50	100	100
Tiempo (h)	1	3	3

4.8.7 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite un estudio detallado del proceso de conversión de un vidrio en un vitrocerámico. Además de la evaluación cualitativa de los cambios morfológicos, esta técnica también permite mediciones cuantitativas, especialmente del número de partículas, su tamaño y distribución, la determinación del volumen total de la fase separada, etc⁵⁵. Debe ser enfatizado que la técnica usada para preparar las muestras es crítica para obtener buenos resultados. Comúnmente, es necesario realizar un *etching* (ataque con HF) a las muestras²¹.

Todos los materiales preparados fueron cortados en forma de discos de 1 cm de diámetro y 4 mm de espesor y fueron montados en resina Implex, pulidos hasta acabado espejo y observados en un microscopio Philips XL 40 equipado con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX PV 9900).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de la escoria metalúrgica

La Tabla IV muestra la composición (expresada como % en peso) de la escoria metalúrgica utilizada en esta investigación a partir del análisis por FRX.

Tabla IV. Composición de la escoria metalúrgica.

Óxido	% Peso	Óxido	% Peso	Óxido	% Peso
Fe₂O₃	32.91	K₂O	0.93	MoO₃	0.14
CaO	18.04	CuO	0.79	SeO₂	0.09
ZnO	17.59	MgO	0.70	As₂O₃	0.07
SiO₂	17.38	MnO	0.50	Cr₂O₃	0.06
SO₃	5.55	TiO₂	0.33	SrO	0.06
Al₂O₃	3.16	BaO	0.27	ZrO₂	0.01
PbO	1.21	P₂O₅	0.19	Suma	99.97

Como se observa en la Tabla IV, la escoria tiene un alto contenido de FeO, CaO, ZnO y SiO₂, y fueron estos óxidos los considerados como mayoritarios. La Figura 11 muestra los procesos fisicoquímicos que ocurren en la escoria al aumentar la temperatura, éstos fueron obtenidos mediante ATD-TG y DRX.

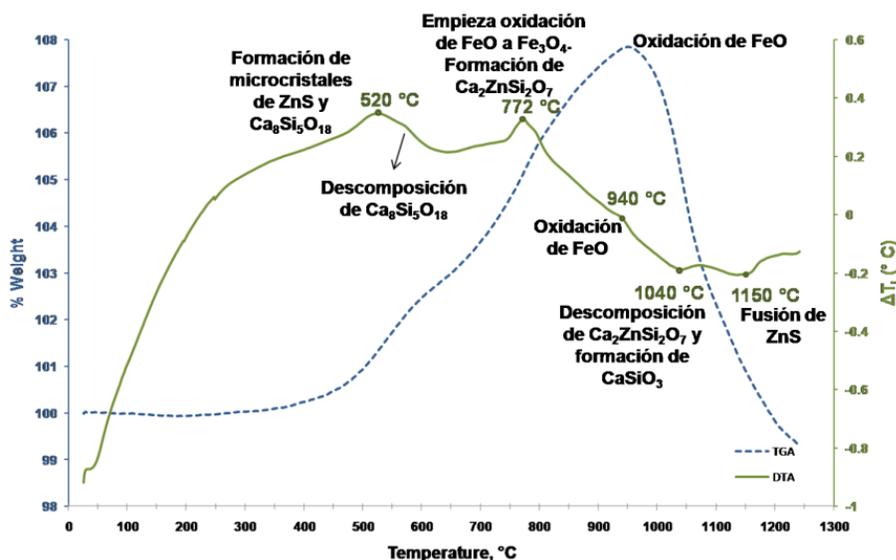


Figura 11. ATD-TG de la escoria metalúrgica.

Como se observa en la Figura 11, la escoria presenta tres picos exotérmicos a 520, 772 y 940 °C, y dos picos endotérmicos a 1040 y 1150 °C. Además puede observarse un aumento en peso de aproximadamente 8 % que empieza a llevarse a cabo a partir de los 400 °C, llegando a un máximo a los 940 °C y cayendo por debajo de 99.5 % a los 1230 °C.

La Figura 12 muestra los patrones de difracción de muestras de escoria tratadas a las temperaturas de cada uno de los picos de la curva de ATD.

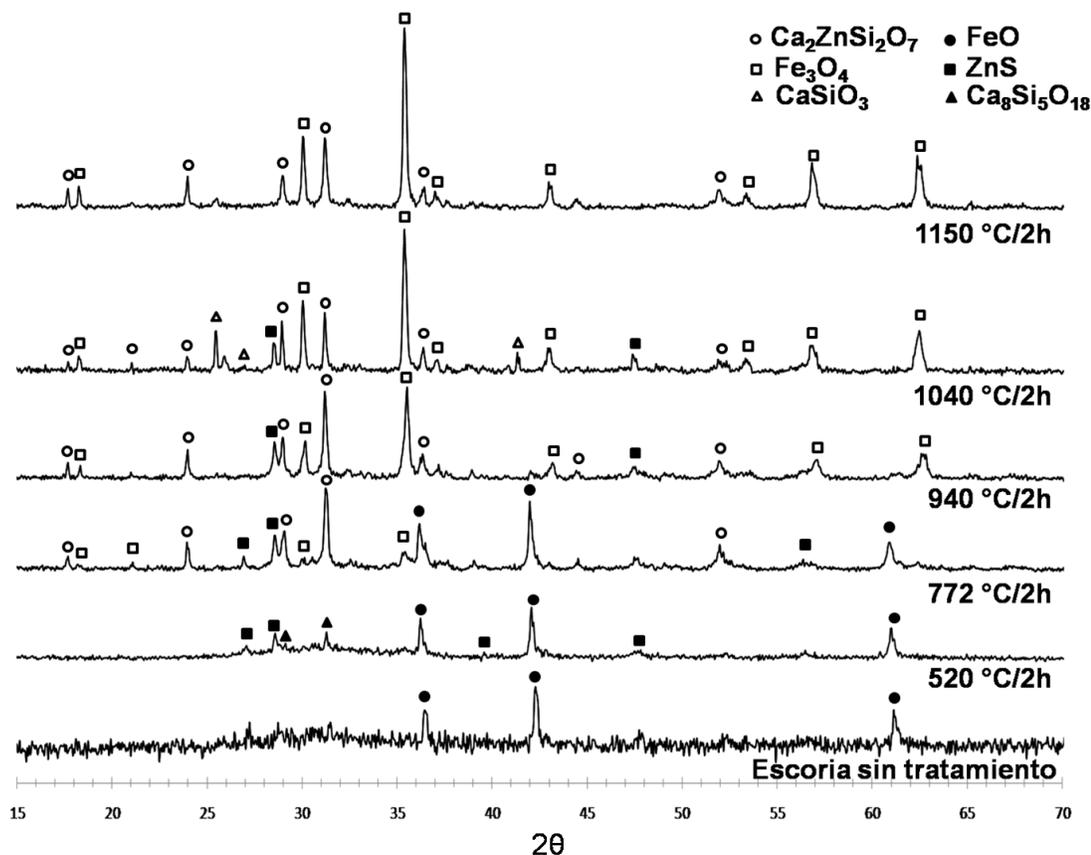


Figura 12. Patrones de difracción de la escoria sin tratamiento y tratada a diversas temperaturas.

La parte inferior de la Figura 12 muestra que la escoria sin ningún tratamiento térmico es predominantemente amorfa y presenta los picos de difracción característicos del óxido ferroso, FeO. De acuerdo con los resultados de DRX, el primer pico exotérmico de la Figura 11 ($T_{ex}^1 = 520$ °C) se atribuye a la formación de microcristales de silicato de calcio, $Ca_8Si_5O_{18}$ y de sulfuro de zinc, ZnS. Además, a esta temperatura se sigue presentando el FeO. El ΔT negativo en la curva de DTA en el intervalo de temperatura de 560 a 630 °C de la Figura 11, se debe a la descomposición del $Ca_8Si_5O_{18}$. El segundo pico

exotérmico ($T_{ex}^2 = 772 \text{ °C}$) se atribuye a la formación de microcristales de hardystonita, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ y al comienzo de la oxidación del ion ferroso en férrico, para formar la magnetita, Fe_3O_4 . El tercer pico exotérmico ($T_{ex}^3 = 940 \text{ °C}$), se atribuye a la máxima oxidación del FeO, también debido a este proceso se observa el aumento de peso en el termograma.

El primer pico endotérmico ($T_{en}^1 = 1040 \text{ °C}$) se atribuye al comienzo de la descomposición del $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, lo que se puede confirmar con la disminución de la intensidad de los picos en el patrón de difracción y al comienzo de la formación de la wollastonita, CaSiO_3 . El segundo pico endotérmico ($T_{en}^2 = 1150 \text{ °C}$), se explica debido a la fusión de los microcristales de ZnS (T.F. ZnS = 1185 °C^{56}).

La pérdida en peso registrada en el termograma a partir de 940 °C se puede atribuir a la pérdida del SO_3 contenido en la escoria.

5.2 Obtención de vidrios

5.2.1 Obtención de vidrio sin adición de otros componentes: fusión de la escoria metalúrgica

La temperatura de fusión de la escoria fue investigada mediante diagramas de equilibrio de fases, con el fin de determinar la factibilidad de

obtener vidrios sin la adición de fundentes. Los óxidos de hierro, calcio, zinc y silicio fueron considerados como los componentes mayoritarios. La tabla V muestra el porcentaje en peso de cada uno de los óxidos y la reformulación que se realizó para ubicar el punto en el diagrama cuaternario del sistema FeO-CaO-ZnO-SiO₂, que se muestra en la Figura 13.

Tabla V. Composición de la escoria para el sistema FeO-CaO-ZnO-SiO₂.

Óxido	% Peso	% Peso*	% Molar
SiO ₂	17.38	20.23	22.82
ZnO	17.59	20.47	16.78
CaO	18.04	21.0	24.83
FeO	32.91	38.30	35.57
Suma	85.92	100	100

% Peso * = % Peso reformulado

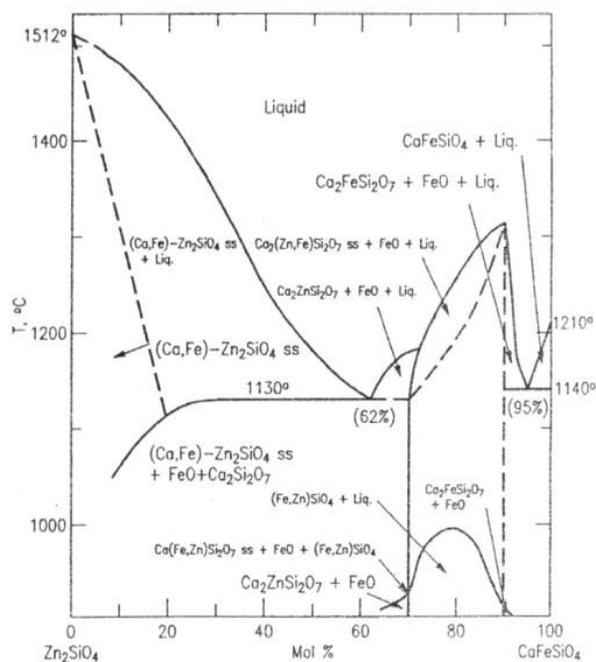


Figura 13. Diagrama de equilibrio de fases del sistema FeO-CaO-ZnO-SiO₂⁵⁷.

Al ubicar el punto en el diagrama de fases cuaternario, se determinó que el contenido de FeO máximo en el diagrama es de 33.3 % molar, mientras que la escoria contiene 35.57 % molar de FeO. Debido a esto, se reformuló la composición de la escoria para ubicarla en los sistemas ternarios CaO-FeO-SiO₂ y CaO-ZnO-SiO₂, con el fin de obtener un posible intervalo de temperaturas de fusión. Las Tablas VI y VII muestran las composiciones de la escoria reformuladas para estos sistemas, respectivamente.

Tabla VI. Composición reformulada de la escoria para el sistema CaO-FeO-SiO₂.

Óxido	% Peso*	% Peso ¹
CaO	21.00	26.41
FeO	38.30	48.16
SiO ₂	20.23	25.44
Suma	79.53	100

% Peso¹ = % Peso para el componente en el sistema ternario.

Tabla VII. Composición reformulada de la escoria para el sistema CaO-SiO₂-ZnO.

Óxido	% Peso*	% Peso ¹
CaO	21.00	34.03
SiO ₂	20.23	32.79
ZnO	20.47	33.18
Suma	61.70	100

% Peso¹ = % Peso para el componente en el sistema ternario

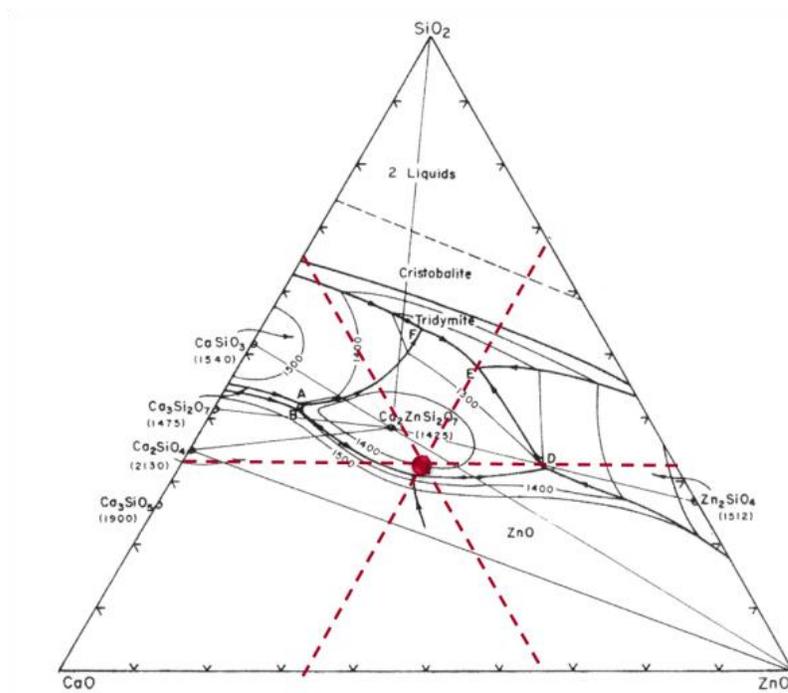


Figura 15. Sistema CaO-ZnO-SiO₂⁵⁹.

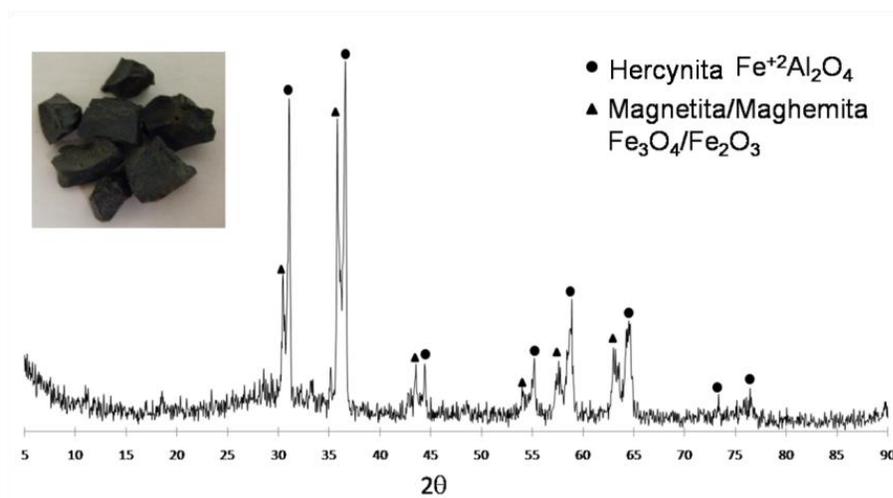


Figura 16. Patrón de difracción de la escoria tratada a 1450 °C/2h.

Como puede observarse en la Figura 16, la escoria sinteriza y el FeO contenido en la muestra se oxida a maghemita, Fe₂O₃ y a magnetita, Fe₃O₄. La

aparición de aluminio en la muestra se debe a la difusión de la alúmina desde el crisol hacia la muestra, ya que la escoria contiene sólo 3.16 % en peso de Al_2O_3 , lo que la hace indetectable por DRX, ya que el límite de detección de esta técnica es del 5 % en peso.

5.2.2 Elaboración de mezclas vitrificables y obtención de vidrios

5.2.2.1 Uso del Na_2O como fundente

La Tabla VIII muestra la composición elegida para la prueba de fusión de la escoria con Na_2O como fundente (Composición 1), formada por 84.72 % en peso de escoria y 15.28 % de Na_2O . La composición 1 se ubica sobre la isoterma de 1200 °C en el diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ (Figura 3, página 36) sin embargo, la prueba de fusión se realizó a 1450 °C debido al error asociado a la reformulación.

Tabla VIII. Composición 1 del sistema $\text{Na}_2\text{O-FeO-SiO}_2$ (Escoria + Na_2O).

Óxido	% Peso
Na_2O	26.41
FeO	48.16
SiO_2	25.44
Suma	100

Se realizaron dos pruebas de fusión de la composición 1 a 1450 °C por 2 y 5 horas, para determinar si el tiempo de fusión influye en la formación de vidrio. En ambos casos, se obtuvo un fundido no homogéneo. El incremento del tiempo de fusión no facilitó la formación de vidrio, ya que mediante DRX se determinó que ambas muestras son totalmente cristalinas y que contienen óxido de hierro y zinc, $ZnFe_2O_4$, silicato de sodio y zinc, Na_2ZnSiO_4 y silicato de calcio, $Ca_2(SiO_4)$. La Figura 17 muestra los patrones de difracción de ambas muestras.

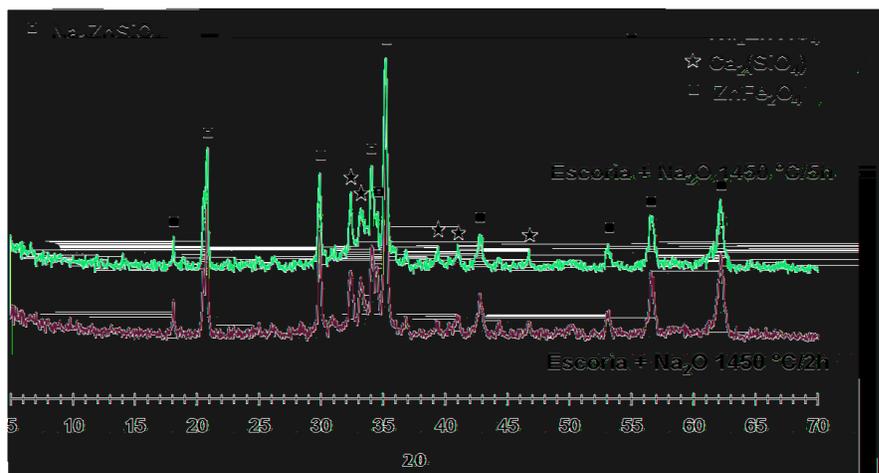


Figura 17. Difractogramas de la composición 1 tratada a 1450 °C por 2 y 5h.

De los resultados anteriores se concluyó que la adición de Na_2O como fundente en un porcentaje de 15.28 % no favorece la vitrificación de la escoria, lo que puede atribuirse a que, al ser el SiO_2 el principal óxido formador de red, la cantidad de éste presente en la composición 1 es de apenas 25.44 % en peso, la cual resulta insuficiente para estabilizar la red. Por otra parte, no se

puede asegurar que todo el Fe^{2+} presente en la escoria se oxida a Fe^{3+} a la temperatura de 1450 °C.

5.2.2.2 Uso del cullet como fundente

Se procedió a la elaboración de mezclas vitrificables con escoria y cullet, el cual se utilizó para introducir SiO_2 a la escoria, para que actuara como formador de red. La composición química del mismo se muestra en la Tabla IX.

Tabla IX. Composición química del cullet.

Óxido	% Peso	Óxido	% Peso
SiO_2	71.15	TiO_2	0.144
CaO	14.09	Fe_2O_3	0.11
Na_2O	12.23	MgO	0.0891
Al_2O_3	0.972	ZrO_2	0.0228
K_2O	0.304	PxC	0.64
SO_3	0.207	Total	99.96

PxC = Pérdidas por calcinación.

La composición de partida se formuló con la consideración de que ésta debía de contener un 70% en peso de óxidos formadores de red. Esta composición fue denominada C41, debido a que contiene 41% en peso de cullet.

Las Figuras 18 y 19 muestran el patrón de difracción y el ATD-TG del material obtenido a partir de la composición C41.

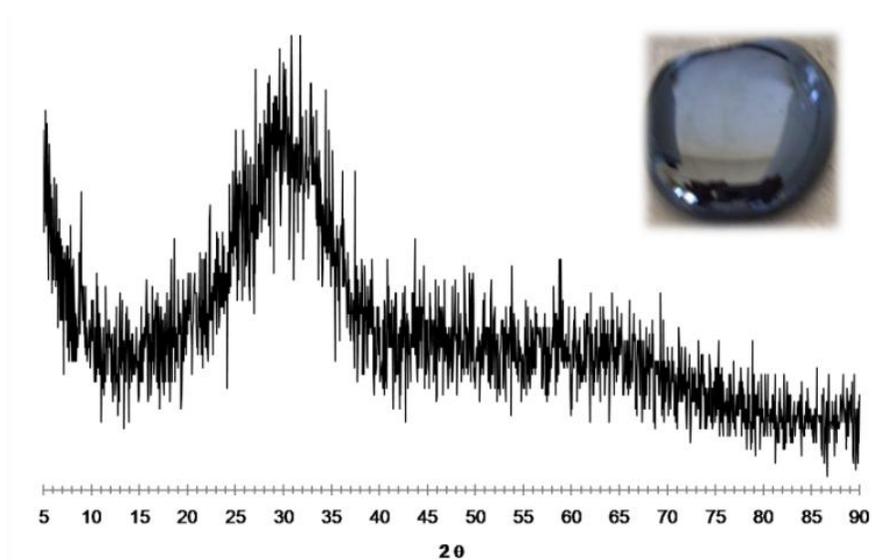


Figura 18. Patrón de difracción del material obtenido a partir de la composición C41.

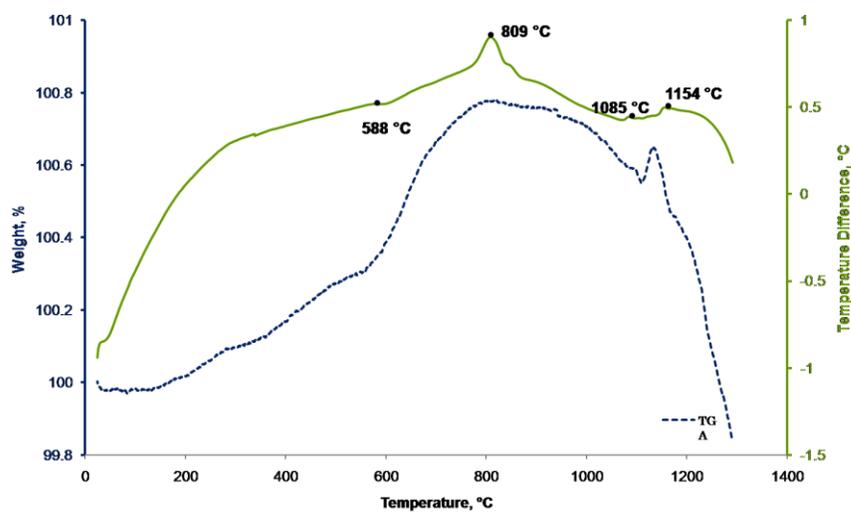


Figura 19. Curvas de ATD-TG para el material obtenido a partir de la composición C41.

Como puede observarse en el patrón de difracción de la Figura 18, el material obtenido presenta el patrón de rayos X característico de un material

amorfo. En la curva de ATD de la Figura 19, puede observarse que a 588 °C se presenta la transición vítrea (T_g). Además, se observa un pico exotérmico a 809 °C y dos más pequeños a 1085 °C y 1154 °C. De estos resultados se concluye que la composición C41 es formadora de vidrio, ya que por fusión se obtiene un material amorfo que presenta transición vítrea y que puede ser transformado en una material vitrocerámico, al presentar al menos un pico exotérmico de cristalización.

La estabilidad del vidrio se verificó al momento del vaciado, debido a que el material obtenido no presentó cristalización espontánea, y mediante los datos obtenidos de la curva de ATD, ya que la diferencia entre la temperatura del primer pico exotérmico y la temperatura de transición vítrea es de 221 °C ($T_p^{ex} - T_g > 100$ °C para vidrios estables⁶⁰).

Se estableció el campo de vitrificación en el sistema ESCORIA-CULLET ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-ZnO}$) mediante la formulación de composiciones con adiciones mayores tanto de escoria como de cullet. En la Tabla II se enlistan las composiciones estudiadas (Página 37).

La Figura 20 muestra los patrones de difracción de los materiales obtenidos a partir de las composiciones anteriores y la Figura 21 muestra sólo las curvas de DTA de los materiales amorfos.

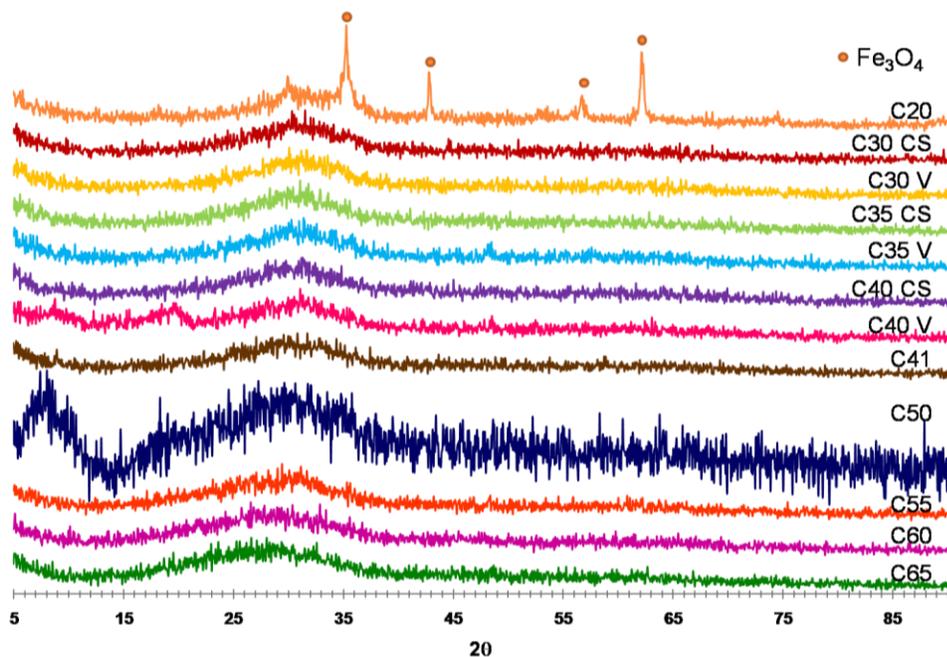


Figura 20. Patrones de difracción de los materiales obtenidos a partir de las mezclas escoria-cullet.

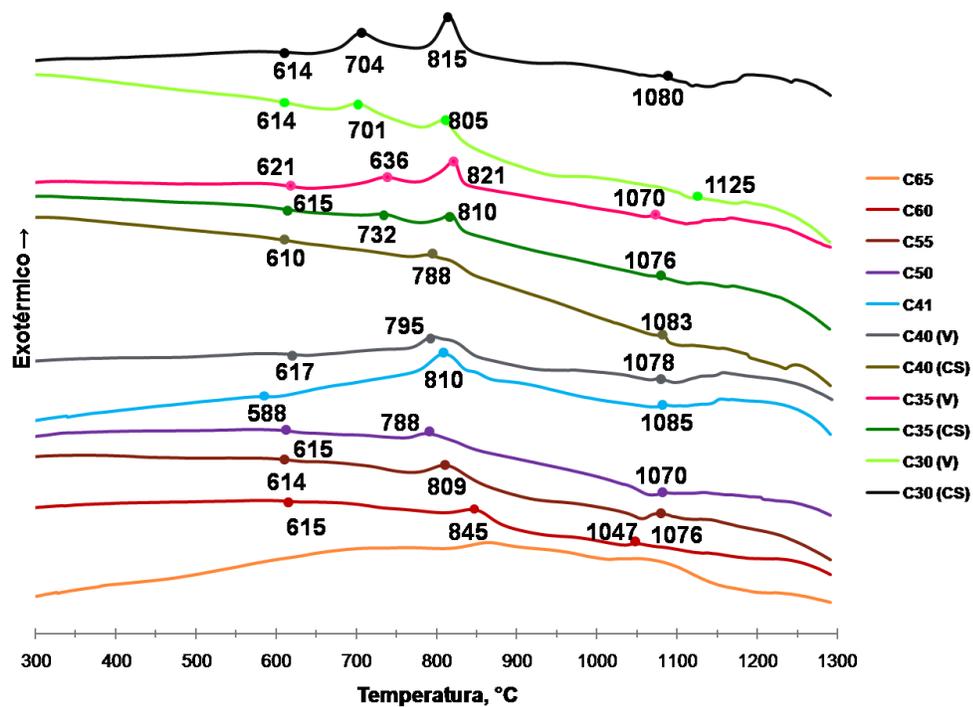


Figura 21. Curvas ATD de los materiales amorfos obtenidos a partir de las mezclas escoria-cullet.

De las Figuras 20 y 21 se observa que las composiciones en el intervalo de 30 hasta 65 % en peso de cullet (35- 70% de escoria) son formadoras de vidrio, ya que generan materiales amorfos que presentan transición vítrea. La composición C20 (80% en peso de escoria) produce un material amorfo pero con cristales de magnetita, debido al alto contenido de hierro de esta composición (26.4 % en peso).

De las curvas ATD de la Figura 21, se observa que la temperatura de transición vítrea se mantiene prácticamente constante (614 – 621 °C) en todas las composiciones, excepto para la composición C41, donde la T_g tiene un valor de 588 °C. El valor menor de T_g del vidrio C41 pudiera deberse al contenido de hierro en el vidrio, ya que concuerda con el valor de T_g (580 °C) reportado por Piscicella y Pelino⁶¹ (2008) para un vidrio del sistema $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-(CaO,MgO)}$ con un contenido de Fe_2O_3 del 24,1 % en peso, similar al porcentaje en peso de hierro del vidrio C41 (21.74 %).

Las composiciones C30, C35 y C40 generan vidrios con cristalización espontánea, sin embargo, la cristalinidad en estos materiales es menor al 5% en peso (ya que no se observa en DRX). De las curvas de ATD de la Figura 21, se observa que la cristalización superficial espontánea no afecta de manera significativa los valores de T_g de los vidrios obtenidos. La cristalización espontánea en estas composiciones se atribuye al alto contenido de escoria (60 - 70%). Debido a que la escoria contiene óxidos que pudieran actuar como

agentes nucleantes, entre ellos el TiO_2 , el Cr_2O_6 y el Fe_2O_3 (efecto cinético del Cr_2O_6 y Fe_2O_3), el MoO_3 y el ZrO_2 ^{6, 62-64}, al incrementar la cantidad de escoria se favorece la cristalización durante el vaciado.

Las composiciones C41, C50 y C55 generan vidrios estables (es decir, que no cristalizan espontáneamente) y fáciles de vaciar, mientras que las composiciones C60, C65 y C70 producen fundidos muy viscosos que dificultan la liberación de los gases formados durante la fusión y provocan el derrame del fundido fuera del crisol durante el proceso de fusión.

Con los resultados anteriores, se estableció el campo de vitrificación del sistema escoria-cullet ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-ZnO}$), mostrado en las Figuras 22 y 23.

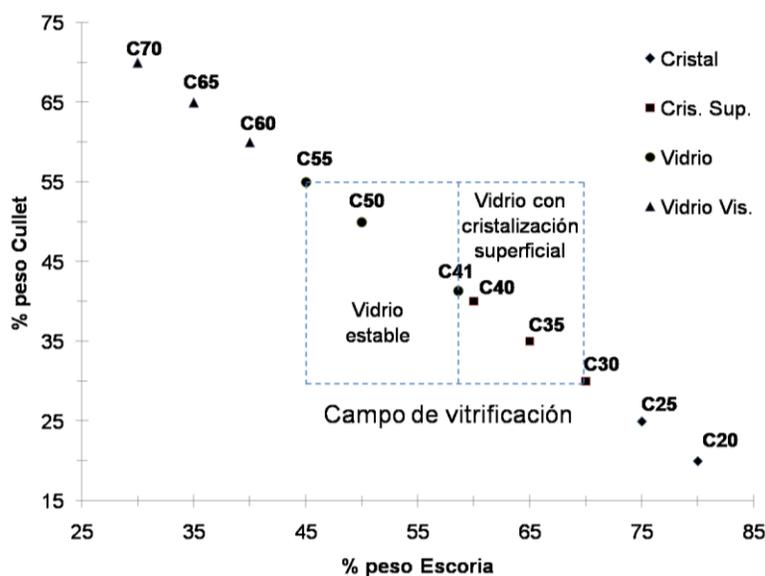


Figura 22. Campo de vitrificación del sistema escoria-cullet expresado como % en peso de estos componentes.

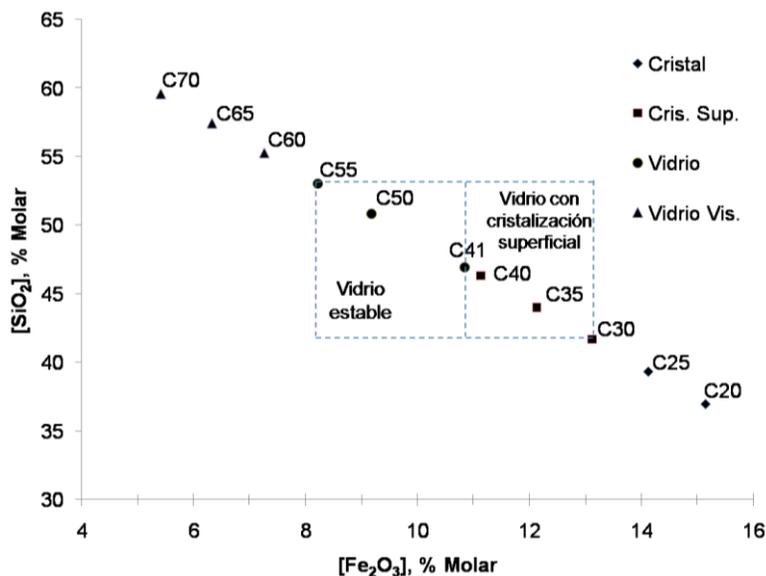


Figura 23. Campo de vitrificación del sistema escoria-cullet expresado como % molar de SiO₂ y Fe₂O₃.

Los resultados obtenidos muestran que el intervalo de composiciones escoria-cullet para la formación de vidrios estables y de fácil vaciado es el intervalo desde 41 hasta 55 % en peso del cullet.

Se determinó la composición química de los vidrios C41, C50 y C55 para confirmar la composición formulada y determinar si existe volatilización de componentes durante el proceso de fusión.

La Tabla X muestra los resultados obtenidos, además se muestra la composición formulada para una fácil comparación.

Tabla X. Composición formulada y analizada por FRX (% en peso) de los vidrios estables.

	C41	C41	C50	C50	C55	C55
	(Teórica)	(FRX)	(Teórica)	(FRX)	(Teórica)	(FRX)
Fe₂O₃	19.34	21.74	16.51	19.83	14.87	17.24
CaO	16.41	16.73	16.07	16.87	15.87	16.24
ZnO	10.31	11.7	8.80	10.7	7.92	9.22
Na₂O	5.06	5.96	6.12	6.21	6.73	7.28
SiO₂	39.63	37.8	44.27	40.75	46.95	44.62
SO₃	3.341	0.083	2.880	0.158	2.612	0.247
Al₂O₃	2.25	2.46	2.07	2.18	1.96	2.20
PbO	0.709	0.696	0.605	0.658	0.544	0.568
K₂O	0.670	0.636	0.616	0.619	0.585	0.581
CuO	0.461	0.549	0.394	0.528	0.354	0.459
MgO	0.447	0.521	0.395	0.436	0.364	0.408
MnO	0.291	0.312	0.249	0.283	0.224	0.252
TiO₂	0.255	0.257	0.239	0.258	0.230	0.244
BaO	0.159	0.162	0.136	0.147	0.122	0.131
P₂O₅	0.108	0.129	0.093	0.11	0.083	0.096
MoO₃	0.083	0.089	0.071	0.085	0.063	0.07
Cr₂O₃	0.037	0.052	0.032	0.043	0.028	-
SrO	0.033	0.04	0.029	0.04	0.026	0.034
ZrO₂	0.016	-	0.017	0.014	0.017	0.015
Suma	99.703	99.916	99.646	99.919	99.61	99.93

De la Tabla X se observa que en todas muestras el contenido de los óxidos que provienen principalmente de la escoria difiere del formulado

teóricamente, ya que la escoria, por ser un residuo proveniente de un proceso metalúrgico, tiene una composición variable. Los óxidos que provienen mayormente del cullet, poseen valores que concuerdan mejor con los formulados, debido a que este es un residuo de composición prácticamente constante (vidrio calizo de botellas), exceptuando el caso del SiO_2 , que proviene tanto de la escoria como del cullet.

La Tabla X además muestra que los óxidos que provienen principalmente de un solo componente, por ejemplo, el PbO que proviene de la escoria o el Na_2O que proviene del cullet, tienen valores que son similares a los de la composición formulada. En cuanto a la volatilización, en todos los casos el valor del SO_3 disminuye drásticamente, lo que se atribuye a su liberación al momento de la fusión.

5.3 Tratamiento térmico inicial de los vidrios estables

Se realizaron tratamientos térmicos de todos los vidrios obtenidos para determinar las fases cristalinas que se desarrollan en cada uno de estos. La Figura 24 muestra los patrones de difracción de los materiales obtenidos a partir de los vidrios estables.

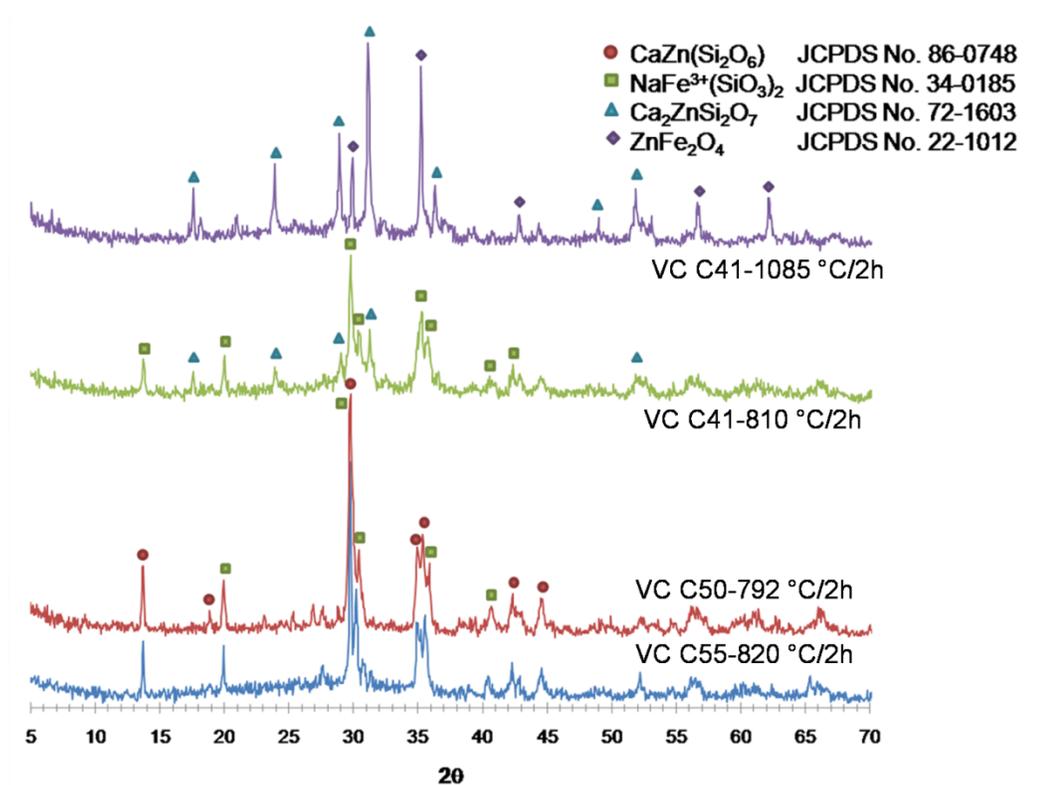


Figura 24. Patrones de difracción de los materiales obtenidos a partir de los vidrios estables.

A partir de la Figura 24 se observa que los vidrios de composición C50 y C55, al ser tratados a 792 y 820 °C, respectivamente, presentan las mismas fases cristalinas: los piroxenos petedunnita, $\text{CaZn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ y aegirina, $\text{NaFe}^{3+}(\text{SiO}_3)_2$. El vidrio de composición C41, tratado a 810 °C, presenta el sorosilicato hardystonita, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ y el piroxeno aegirina, mientras que tratado a 1085 °C sigue presentando la hardystonita y además una fase isoestructural a la magnetita con la sustitución del ión Fe^{2+} por el ion Zn^{2+} , ZnFe_2O_4 .

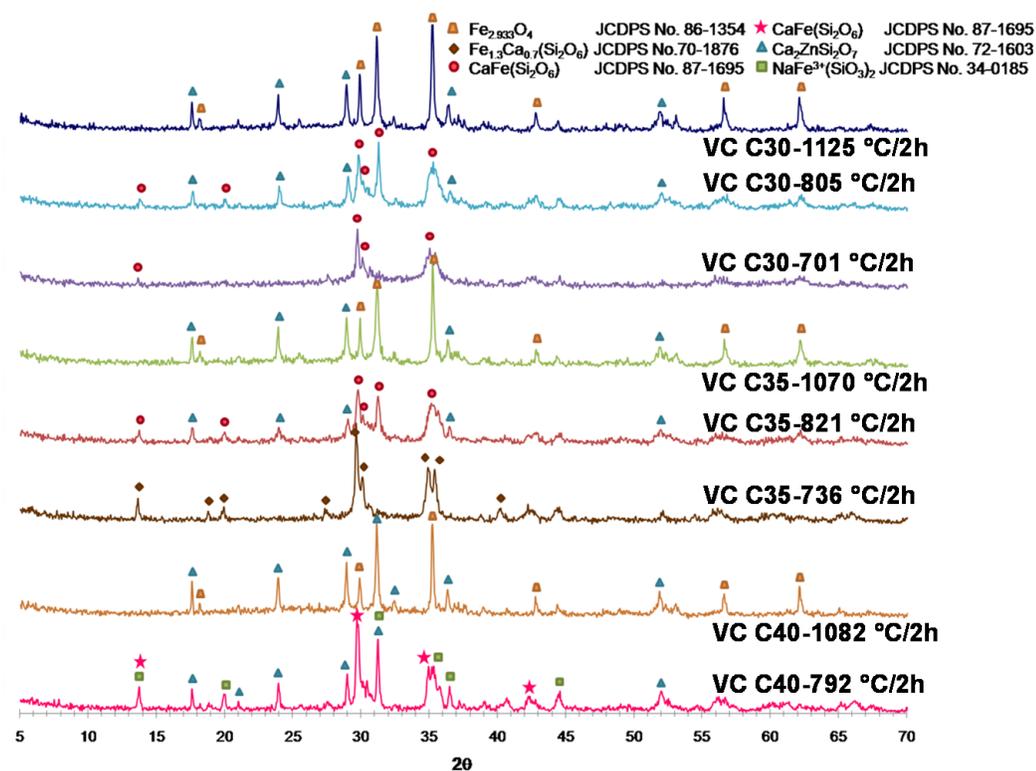


Figura 25. Patrones de difracción de los materiales obtenidos a partir de los vidrios con cristalización espontánea.

La Figura 25 muestra los patrones de difracción de los materiales generados a partir de los vidrios con cristalización espontánea. Se observa que todas las composiciones generan materiales compuestos principalmente de silicatos, diversos piroxenos y el sorosilicato hardystonita. Para todas las composiciones, en las muestras tratadas a la temperatura mayor registrada por el ATD, se presenta la magnetita.

En base a los resultados anteriores, se seleccionaron como vidrios precursores para la fabricación de materiales vitrocerámicos aquéllos que se

obtienen a partir de las formulaciones C41, C50 y C55, debido a que a partir de estas composiciones se obtienen vidrios estables y al momento de desvitrificar, desarrollan piroxenos y sorosilicatos como fases cristalinas, las cuales han sido reportadas como fases cristalinas principales en vitrocerámicos de elevada dureza²¹.

5.4 Estudio de las condiciones de tratamiento térmico secundario

Con el fin de obtener las condiciones adecuadas de tratamiento térmico secundario, se investigó la cinética de cristalización total del vidrio con mayor porcentaje de escoria.

5.4.1 Estudio de la cinética de cristalización del vidrio C41

5.4.1.1 Determinación de la energía de activación para la cristalización, E_a , el factor de frecuencia, ν y el número de Avrami, n

Se determinó el valor de la energía de activación para la cristalización y el factor de frecuencia para la primera exoterma del vidrio C41, por el método no isotérmico de Kissinger. Las Figuras 26-29 muestran las curvas de ATD obtenidas.

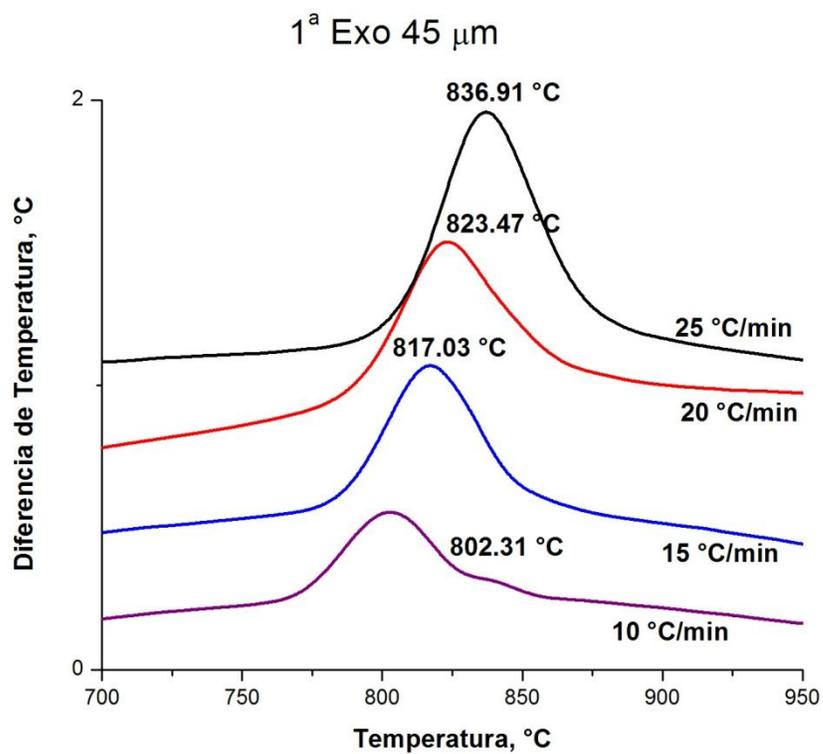


Figura 26. ATD del vidrio C41 con tamaño de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$.

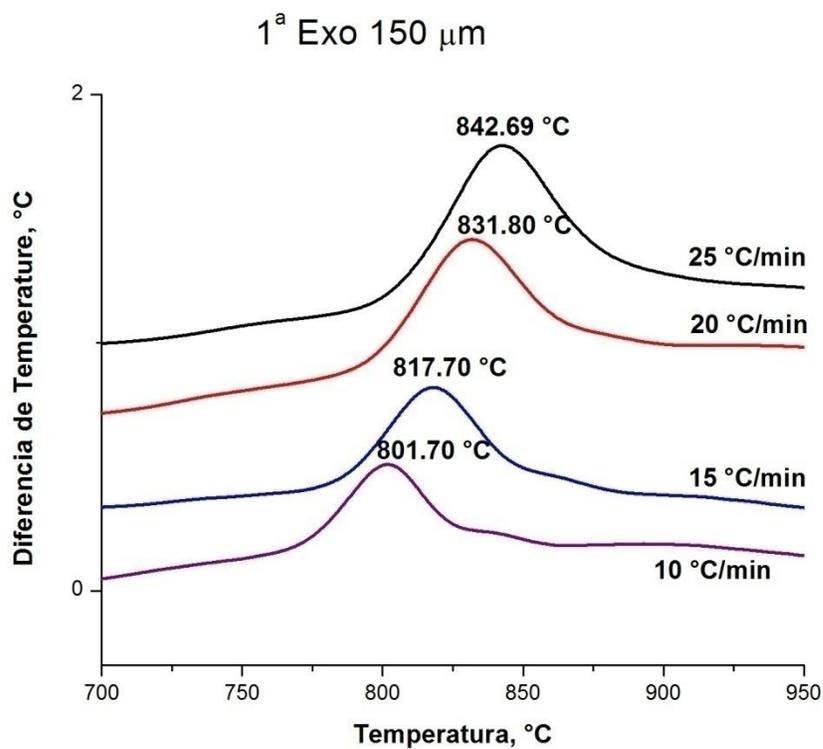


Figura 27. ATD del vidrio C41 con tamaño de partícula $45 \leq x \leq 150 \mu\text{m}$.

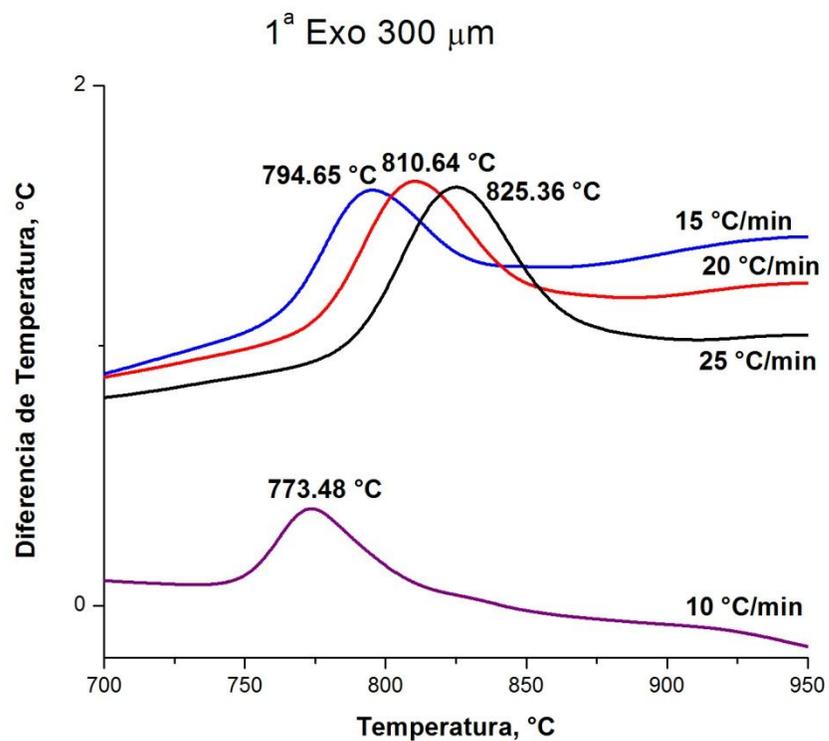


Figura 28. ATD del vidrio C41 con tamaño de partícula $150 \leq x \leq 300 \mu\text{m}$.

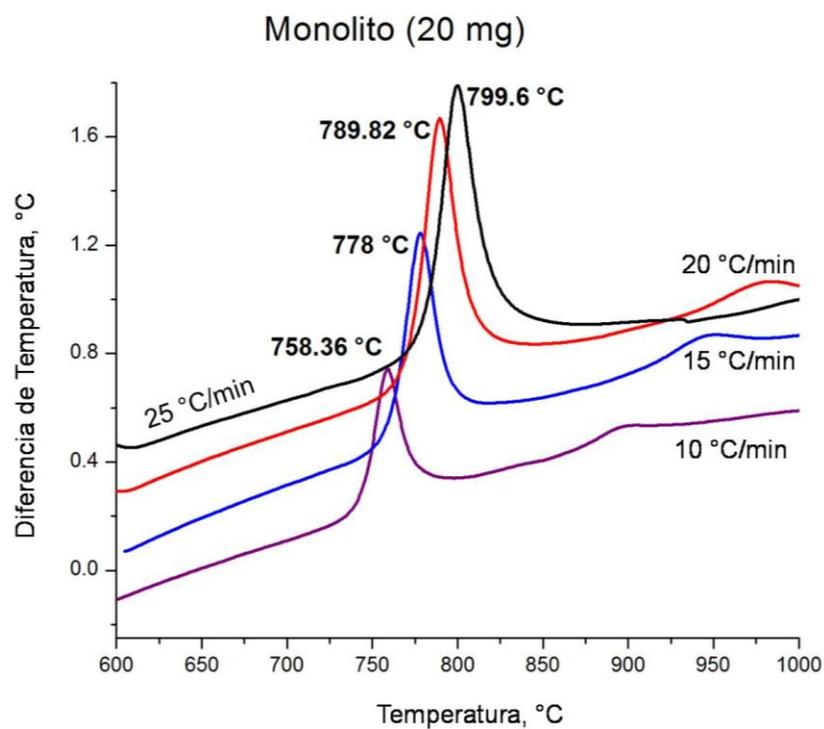


Figura 29. ATD de monolitos de vidrio C41 ($20 \pm 5 \text{mg}$).

De las figuras anteriores se puede observar que la temperatura del pico de cristalización se desplaza hacia valores menores a medida que disminuye la velocidad de calentamiento. Esto se explica debido a que al calentar lentamente un vidrio susceptible a la cristalización, éste tiene más tiempo para la formación de núcleos y el crecimiento de los cristales, por lo que el máximo se presenta a temperaturas menores¹³.

En cuanto al tamaño de partícula, los valores de temperatura del pico se desplazan hacia temperaturas mayores al aumentar el tamaño de partícula desde 45 hasta 150 μm , mientras que disminuyen al aumentar el tamaño de partícula hasta 300 μm y al utilizar monolitos.

Este fenómeno se explica al analizar la expresión que relaciona la T_p del DTA con N , el número de núcleos por unidad de volumen en un vidrio (Ecuación 6).

$$\ln N = \frac{mE}{RT_p} + cte. \quad (6)$$

En esta ecuación, se observa que la T_p depende de la concentración total de núcleos superficiales o internos, disminuyendo al aumentar la concentración de núcleos. Para partículas pequeñas, la relación área específica/volumen aumenta, lo cual da lugar a la formación de los núcleos de manera preferencial en la superficie de las partículas. A medida que aumenta el tamaño de partícula, ésta relación disminuye, por lo que se espera que la

nucleación se lleve a cabo preferencialmente en todo el volumen de la partícula, en lugar de su superficie.

La Figura 30 muestra el gráfico del $\ln(\phi/T_p^2)$ vs $1/T_p$, a partir del cual se calcularon la E_a y v .

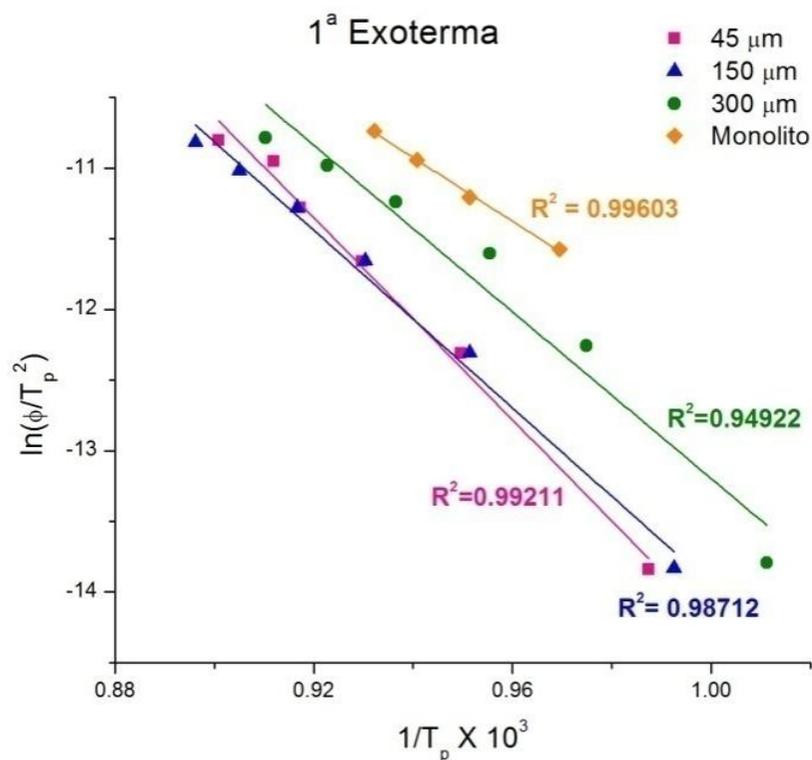


Figura 30. Gráfico del método no isotérmico de Kissinger para la determinación de la E_a del vidrio C41.

Mediante los valores del pico de cristalización y la anchura del pico a la mitad del máximo, utilizando el método de Augis-Bennett (Ecuación 5), se calculó el parámetro de Avrami.

De la Tabla XI se puede observar que el valor de la energía de activación disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula. Los valores obtenidos para el parámetro de Avrami, indican que el mecanismo de cristalización cambia con el tamaño de partícula.

Un análisis de las curvas de las Figuras 26 - 39 y la ecuación de Augis-Bennett (Ecuación 5), permite explicar el cambio en el mecanismo de cristalización con el tamaño de partícula.

$$n = \frac{2.5 RT_p^2}{\Delta T E_a} \quad (5)$$

De la ecuación 5 se observa que al aumentar la anchura de pico, ΔT , el valor del parámetro de Avrami disminuye, con lo que el mecanismo predominante es la cristalización superficial. Esto sucede para las partículas pequeñas, que como ya se explicó anteriormente, tienen una relación área específica/volumen grande, lo que da lugar a este tipo de cristalización. Para tamaños de partícula mayores, la disminución de ΔT , trae como consecuencia valores grandes para el parámetro de Avrami, lo que se relaciona con la cristalización en volumen.

Tabla XI. Valores de E_a , ν y n obtenidos para el vidrio C41 en distintas condiciones.

Tamaño de partícula (μm)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ν (min^{-1})	φ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	n
≤ 45	297.4	8.25×10^{13}	10	1.80
			15	1.91
			20	1.76
			25	2.00
			n_{prom}	1.87
$45 \leq x \leq 150$	260.81	1.15×10^{12}	10	2.58
			15	2.34
			20	2.11
			25	2.10
			n_{prom}	2.28
$150 \leq x \leq 300$	245.17	3.51×10^{11}	10	2.56
			15	2.19
			20	2.13
			25	2.16
			n_{prom}	2.26
Monolito (20 ± 0.5 mg)	187.17	6.27×10^8	10	6.33
			15	5.92
			20	5.81
			25	5.21
			n_{prom}	5.82

5.4.1.2 Determinación de la temperatura de máxima nucleación ($T_n^{m\acute{a}x}$) del vidrio C41

Se construyó la curva de nucleación máxima con el método de Ray y Day. La Figura 31 muestra la curva obtenida, donde se puede observar que la máxima nucleación ocurre a 640 °C. Cabe mencionar que la T_n sólo fue investigada para el vidrio C41, por ser el que posee la composición con mayor contenido de escoria, mientras que para los vidrios C50 y C55 la temperatura de máxima nucleación no fue determinada experimentalmente.

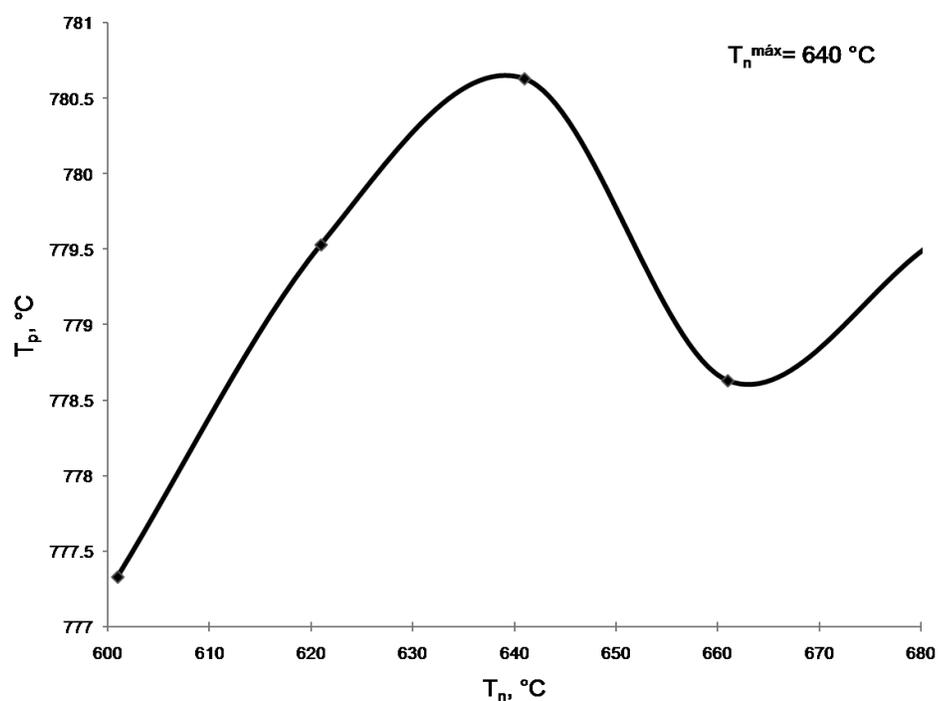


Figura 31. Curva de máxima nucleación para el vidrio C41.

5.4.2 Determinación de las condiciones de tratamiento térmico secundario

Como ya se ha explicado anteriormente, el método convencional de dos etapas consiste en un primer tratamiento de los vidrios a la temperatura de nucleación (T_n) y un segundo tratamiento a la temperatura de cristalización (T_C). Este método fue seleccionado debido a que si el primer tratamiento es llevado a cabo a $T_n^{máx}$, se desarrollan en la muestra la máxima cantidad de núcleos posibles, lo que favorece la formación de una gran cantidad de pequeños cristales al momento del tratamiento a T_C .

La curva de la Figura 31 muestra que para el vidrio C41 la máxima nucleación ocurre a 640 °C. Por lo tanto, la nucleación de éste vidrio fue llevada a cabo a 640 °C por 30 minutos. En el caso los vidrios C50 y C55, se tomó como temperatura de nucleación aquella que se encuentra a la mitad del intervalo de temperaturas entre la T_g y la T_C , en las curvas ATD de ambas composiciones, ya que $T_n^{máx}$ no fue definida experimentalmente. La temperatura de cristalización fue seleccionada a partir de las curvas de ATD, seleccionando la temperatura del máximo del pico exotérmico ($T_p = T_C$).

Debido a que los resultados de la cinética de cristalización mostraron que el mecanismo de cristalización en volumen ocurre para tamaños grandes de partícula, todos los tratamientos térmicos fueron realizados en piezas de

vidrio, con el fin de favorecer el desarrollo de los cristales en todo el volumen de la muestra. La Tabla XII muestra un resumen de las condiciones de tratamiento térmico secundario para los vidrios C41, C50 y C55.

Tabla XII. Condiciones de tratamiento térmico secundario de los vidrios.

Composición	T_n (°C)	t_n (min)	T_c (°C)	t_c (min)
C41	640	30	795	90
C50	704	30	792	90
C55	612	30	809	90

5.5 Obtención de materiales vitrocerámicos por el método convencional de dos etapas

Se fabricaron materiales vitrocerámicos a partir de los vidrios C41, C50 y C55 utilizando las condiciones establecidas en el apartado anterior (Tabla XII). La Tabla XIII muestra las fases cristalinas desarrolladas en los materiales (obtenidas por DRX).

Tabla XIII. Fases cristalinas desarrolladas en cada vitrocerámico.

Composición	Fases Cristalinas
C41	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$
C50	$\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$
C55	$\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$

5.6 Caracterización de los materiales obtenidos

5.6.1 Caracterización cristalográfica

La Figura 35 muestra los patrones de difracción de los vitrocerámicos obtenidos.

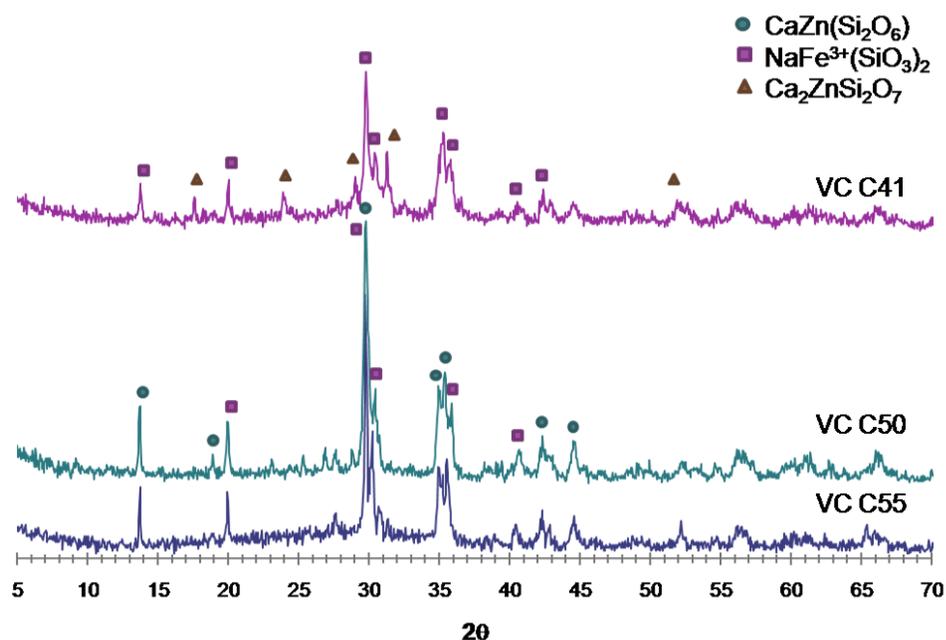


Figura 32. Patrones de difracción de los materiales obtenidos después del tratamiento térmico secundario de los vidrios C41, C50 y C55.

De la Figura 32 se puede observar que los materiales obtenidos presentan en el intervalo de 2θ de 5 a 10, aproximadamente, la fase vítrea residual.

5.6.2 Determinación de la densidad y cálculo del grado de cristalización

La Tabla XIV muestra los valores de densidad de los vitrocerámicos y sus vidrios precursores.

Tabla XIV. Densidad de los materiales obtenidos.

Muestra	Densidad (g/cm ³)
Vidrio C41	3.1600 ± 0.0002
Vidrio C50	3.0259 ± 0.0004
Vidrio C55	2.9928 ± 0.0006
Vitrocerámico C41	3.4018 ± 0.0001
Vitrocerámico C50	3.2869 ± 0.0003
Vitrocerámico C55	3.2056 ± 0.0002

A partir de los datos de densidad, se calculo el grado de cristalización de los materiales vitrocerámicos obtenidos utilizando el método de Karamanov y Pelino. El porcentaje de fases cristalinas (x), se calculó a partir de la Ecuaciones 7 y 8.

La densidad teórica del vidrio a partir del cual se forma cada una de las fases cristalinas, fue calculada utilizando la ecuación de Appen:

$$\rho_{Appen} = \frac{\sum M_i a_i}{\sum \rho_i a_i} \quad (14)$$

donde M_i es la masa molecular del componente i , a_i es el porcentaje molar del componente i y ρ_i es el factor de Appen para el componente i ¹⁹.

La Tabla XV muestra los factores de Appen para diversos óxidos y la tabla XVI muestra las densidades teóricas de los vidrios a partir de los cuales se forman las fases cristalinas encontradas en los materiales vitrocerámicos, así como la densidad de las fases cristalinas.

Tabla XV. Factores de Appen para el cálculo de la densidad teórica del vidrio¹⁹.

Componente	ρ_i	Componente	ρ_i
SiO₂	26,10-27,25	SrO	18,0
TiO₂	20,5	BaO	22,0
As₂O₅	55	ZnO	14,5
Al₂O₃	40,4	CdO	17,0-18,2
B₂O₃	18,5-34,0	PbO	20,0-23,6
Sb₂O₃	40	Li₂O	11,0 (11,9)
BeO	7,8	Na₂O	20,2 (20,6)
MgO	12,5 (13,5)	K₂O	34,1 (33,5)
CaO	14,4		

Tabla XVI. Densidad teórica de los vidrios de partida y de las fases cristalinas desarrolladas.

Composición del vidrio de partida	Densidad de Appen del vidrio, ρ_{gti} (g cm ⁻³)	Densidad de las fases Cristalinas ⁶⁵ , ρ_{ci} (g cm ⁻³)
Hardystonita, Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	3.2847	3.420
Petedunnita, CaZn(Si ₂ O ₆)	3.1764	3.680
Aegirina, NaFe ³⁺ (SiO ₃) ₂	2.8410	3.576

A partir de los valores de las mediciones de densidad, los calculados y los reportados, así como de las intensidades del pico principal de cada fase cristalina en los difractogramas de rayos X, se determinó el porcentaje de cristalización de los vitrocerámicos C41, C50 y C55. La Tabla XVII muestra los resultados obtenidos

Tabla XVII. Fases cristalinas, condiciones de tratamiento térmico secundario y porcentaje de cristalización de los vitrocerámicos obtenidos.

Composición	Fases Cristalinas	Tratamiento térmico	% Fases Cristalinas
C41	Hardystonita	N = 640 °C/ 30 min	88.58
	Aegirina	C = 795 / 1h 30 min	
C50	Petedunnita	N = 704 °C/ 30 min	53.67
	Aegirina	C = 792 °C/ 1h 30 min	
C55	Petedunnita	N = 612 °C/ 30 min	44.20
	Aegirina	C = 809 °C / 1h 30 min	

* N = Nucleación, C = Cristalización

De la Tabla XVII se puede observar que el vitrocerámico C41 es el que presenta el mayor grado de cristalización, esto debido a que fue nucleado a la temperatura de máxima nucleación, lo que favorece la formación de una mayor cantidad de pequeños cristales. Los vidrios de composición C50 y C55 también fueron nucleados, sin embargo, la determinación de la temperatura de máxima nucleación para estos vidrios no fue definida experimentalmente. Esto se refleja en los valores del grado de cristalización para estos vitrocerámicos, los cuales son de 53.7 y 44.2 %, respectivamente. En el caso del vitrocerámico C55, el bajo grado de cristalización puede también atribuirse a la elevada viscosidad del material con esta composición.

5.6.3 Análisis térmicos

5.6.3.1 Dilatometría

La Figura 33 muestra la curva de porcentaje de expansión vs temperatura de los vidrios C41, C50 y C55, donde se observa que los vidrios presentan un porcentaje de expansión lineal del orden del 0.35 %, en el intervalo de temperaturas desde 50 °C hasta 400 °C.

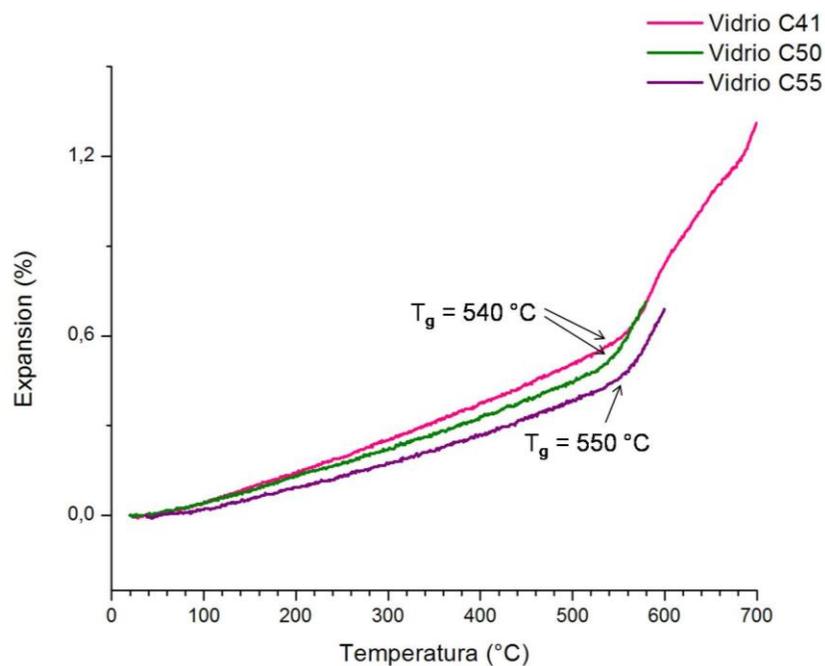


Figura 33. Curva dilatométrica para los vidrios C41, C50 y C55.

La curva de expansión de la Figura 33 muestra además que el valor de T_g para los vidrios C41 y C50 es de 540°C mientras que para el vidrio C55 es de 550 °C. Estos valores difieren de los obtenidos mediante ATD (Tabla XVIII), ya que la velocidad del análisis fue distinta (5 °C/min para dilatometría y 10 °C/min para ATD).

Tabla XVIII. Diferencias de T_g entre dilatometría y ATD.

Composición	T_g (°C) ATD	T_g (°C) Dilatometría
C41	588	540
C50	615	540
C55	614	550

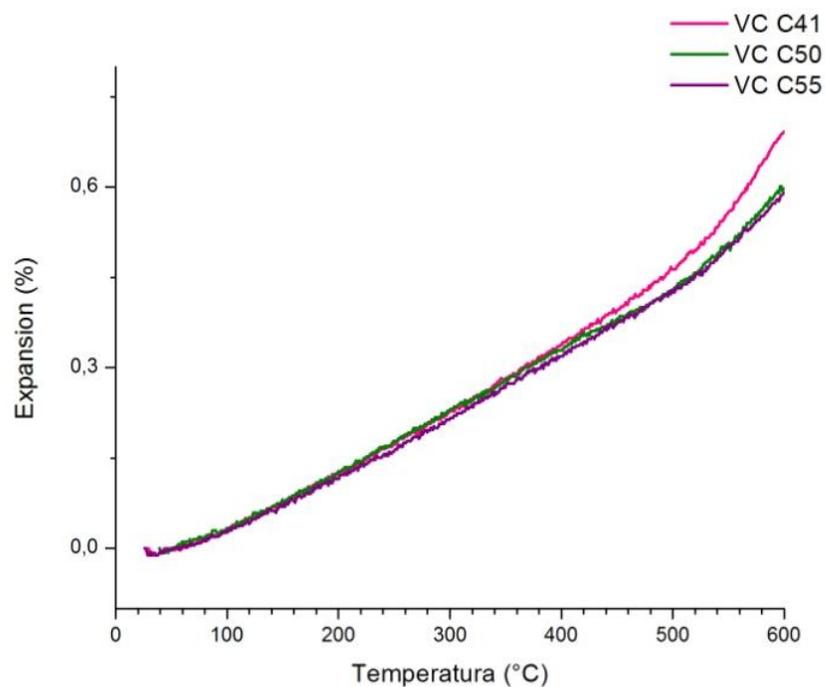


Figura 34. Curva dilatométrica para los vitrocerámicos C41, C50 y C55.

La Figura 34 muestra la curva de porcentaje de expansión vs temperatura correspondiente a los vitrocerámicos, que presentan un porcentaje de expansión de alrededor del 0,30 %, en el intervalo de 50 a 400 °C. Estos resultados indican que todos los materiales obtenidos son estables térmicamente, ya que expanden menos de 0,5 % en un intervalo de 350 °C.

De los experimentos de dilatometría se obtuvieron los valores del coeficiente de expansión térmica lineal (α) para los materiales estudiados. En la Tabla XIX se resumen los valores de α en el intervalo de 50 a 100 °C, así como los del gres porcelánico, el mármol y distintos tipos de materiales de anclaje.

Tabla XIX. Coeficiente de expansión térmica de los materiales analizados.

Material	$\alpha_{50-100^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	Material	$\alpha_{50-100^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
Vidrio C41	8.106	Gres porcelánico ⁶⁶ (ALFA)	6.4
Vidrio C50	5.465	Mármol ⁴⁵	4.0 - 7.0
Vidrio C55	4.233	Mortero de cemento ⁴⁵	10.0 - 13.0
Vitrocerámico C41	6.309	Hormigón ⁴⁵	10.0 - 13.0
Vitrocerámico C50	6.582	Hormigón con perlita ⁴⁵	6.0 - 8.0
Vitrocerámico C55	6.140	Yeso ⁴⁵	18.0 -21.0

El valor de α para los vidrios disminuye a medida que disminuye el contenido de hierro (o el contenido de escoria). Además, α es igual a $10.58 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para el vidrio C41 (21.74 % de hierro en peso), valor que es similar al valor de $\alpha = 7.72 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para un vidrio con un contenido similar de hierro (24.1 % en peso).

Como se observa en la Tabla XIX, el valor de α de los materiales vitrocerámicos se mantiene prácticamente constante para las tres composiciones, esto se debe a que están formados por combinaciones de las mismas fases cristalinas ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ y $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$).

La Tabla XIX muestra que el valor de α para el gres porcelánico ($6.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y para el mármol ($4.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) son muy similares al de los vitrocerámicos obtenidos ($6.14 - 6.58 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Además, se observa que de

los distintos tipos de materiales de agarre, el más adecuado para su uso con los vitrocerámicos obtenidos es el hormigón con perlita.

5.6.3.2 Microscopía de calefacción o de alta temperatura

Se determinaron los valores de temperatura de sinterización, reblandecimiento, esfera, media esfera y fusión de los vidrios C41, C50 y C55 mediante microscopía de calefacción. Es conveniente mencionar que la medición de las temperaturas para el vidrio C41 se realizó dos veces, ya que al trazar la curva de viscosidad vs temperatura, la curva no mostraba la forma característica para un vidrio, por lo que se decidió confirmar los valores con una segunda medición.

La Figura 35 muestra las imágenes del vidrio C50 para cada etapa al aumentar la temperatura. La Tabla XX resume los valores de temperatura para cada vidrio en sus diferentes etapas de reacción.

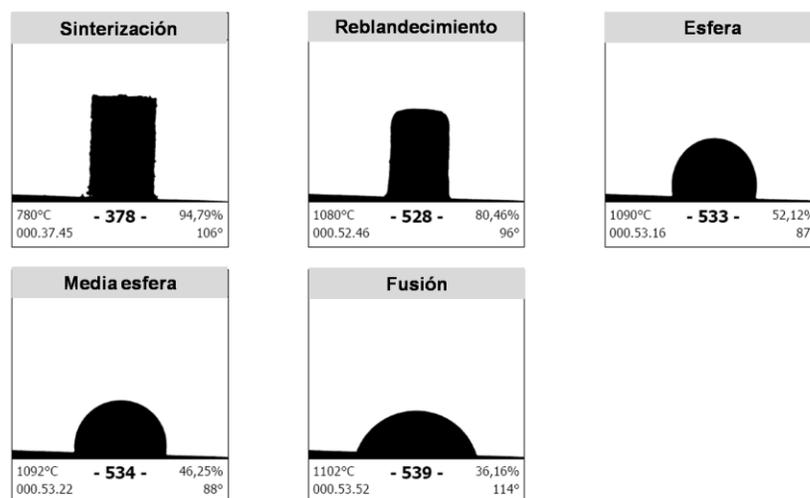


Figura 38. Imágenes de la microscopía de calefacción para el vidrio C50.

Tabla XX. Valores de temperaturas características para los vidrios C41, C50 y C55.

Forma	Temperatura (° C)			
	C41	C41 (R)	C50	C55
Sinterización	1028	1024	780	728
Reblandecimiento	1092	1048	1080	1060
Esfera			1090	1070
Media esfera	1116		1092	1076
Fusión	1122	1120	1102	1086

5.6.3.3 Determinación indirecta de la viscosidad mediante la ecuación VFT

La Figura 36 muestra la curva de $\log \eta$ vs T en el intervalo de 550 a 1050 °C de los vidrios C50 y C55 obtenida de manera indirecta mediante los datos

de dilatometría y microscopía óptica. La curva de viscosidad para el vidrio C41 no pudo ser determinada mediante ésta técnica, ya que es un vidrio que tiende a cristalizar fácilmente debido al alto contenido de escoria.

La variación de la viscosidad con la temperatura de la curva de la figura 36 muestra la misma tendencia que la variación de la viscosidad para un vidrio calizo común (Figura 37). La Tabla XXI muestra los valores de los parámetros A, B y T_0 de la ecuación VFT obtenidos mediante ajuste algebraico para estos vidrios.

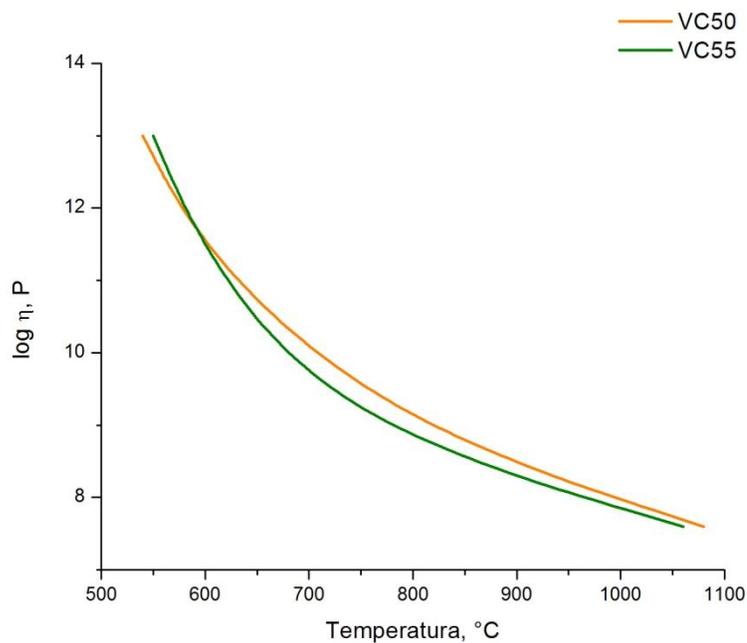


Figura 36. Variación de la viscosidad con la temperatura de los vidrios C50 y C55.

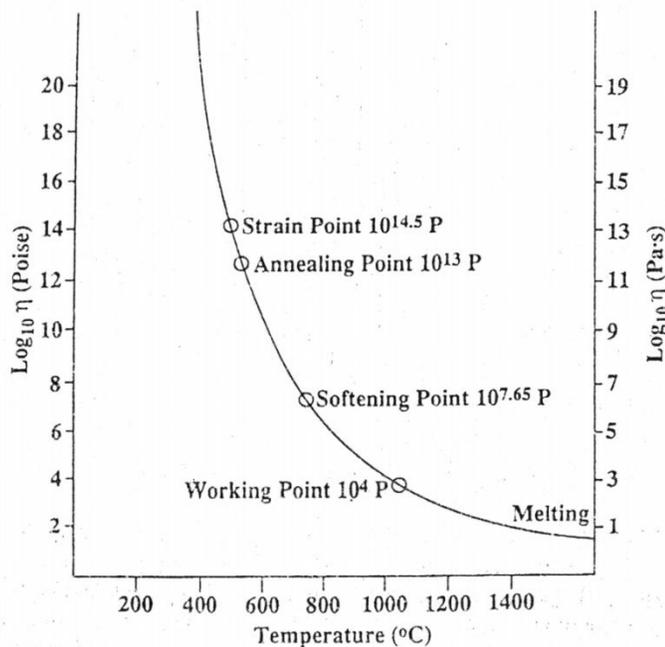


Figura 37. Variación de la viscosidad con la temperatura del vidrio calizo común⁶⁷.

Tabla XXI. Valores A, B y T₀ para los vidrios C50 y C55.

Vidrio	A	B	T ₀ (°C)
C50	5.71	1436.33	342.86
C55	4.52	1692.55	350.49

5.6.4 Caracterización del comportamiento elástico

La Tabla XXII muestra los resultados valores del módulo de Young (E) el módulo de corte (G) y el coeficiente de Poisson (ν) obtenidos para los vidrios y vitrocerámicos de las composiciones C41 y C50, así como los valores reportados para otros materiales. Estos parámetros no se determinaron para

los materiales generados a partir de la composición C55, ya que las probetas necesarias no pudieron ser formadas.

Tabla XXII. Valores de E , G y ν .

Material	E (GPa)	G (GPa)	ν
Vidrio C41	77	30	0.30
Vidrio C50	77	30	0.29
Vitroc�er�mico C41	116	45	0.29
Vitroc�er�mico C50	117	45	0.28
Vidrio calizo⁶⁸	72	30	0.22
Ladrillo⁶⁹	14	-	-
M�rmo⁶⁹	50	-	-
Concreto⁶⁹	20	-	-
Granito⁶⁹	45	-	-

Como se presenta en la Tabla XXII, los valores de E y G para los vidrios obtenidos son similares a los del vidrio calizo. En el caso de los materiales vitrocerámicos, estos poseen valores de E , G mayores que los vidrios obtenidos y el vidrio calizo. Los valores del módulo de Poisson para los vidrios y vitrocerámicos estudiados son mayores que el del vidrio calizo.

En la Tabla XXII además se observa que el módulo de Young es mayor para los vidrios y vitrocerámicos estudiados que para los ladrillos, el concreto, el granito y el m rmo, materiales utilizados en la industria de la construcción.

Dados estos resultados, los vitrocerámicos obtenidos a partir de la escoria investigada pueden ser utilizados para la fabricación de baldosas para pavimento, ya que poseen valores de E mayores que el granito y el mármol, piedras naturales utilizadas para la fabricación de pisos.

5.6.5 Medición de la microdureza de Vickers

La Tabla XXIII muestra la microdureza de los materiales vítreos estudiados. Los vidrios fabricados poseen valores de dureza en el intervalo de 483 hasta 575 kg/mm².

Tabla XXIII. Microdureza de Vickers de los vidrios.

Material	HV kg/mm ²
Vidrio C41	537.7 ± 34.9 HV 0.1
Vidrio C50	550.0 ± 24.5 HV 0.1
Vidrio C55	517.5 ± 34.8 HV 0.1

La Tabla XXIV resume los valores obtenidos para los materiales vitrocerámicos. En este caso, al realizar las mediciones se obtuvieron valores de microdureza que diferían mucho entre sí. Esto se explica si se considera que al medir la dureza de Vickers en un material vitrocerámico formado por varias fases cristalinas, el indentador puede ser colocado en un área de la muestra donde está presente una fase cristalina x_i , que posea una dureza HV_i . Si el indentador se coloca sobre un área de la muestra con una fase cristalina

diferente, x_j o sobre la fase vítrea residual x_v , el resultado de la medición será la dureza HV_j o HV_v , respectivamente.

Debido a este efecto, los valores de dureza de los vitrocerámicos fueron divididos en tres grupos, asignando a cada grupo los valores más parecidos (aquellos que presentaban la menor desviación estándar) y relacionándolos con los valores de dureza reportados para las fases cristalinas⁶⁵, como se observa en la Tabla XXIV y en la Figura 38.

Tabla XXIV. Microdureza de Vickers para las fases cristalinas y la fase vítrea residual de los vitrocerámicos obtenidos (kg/mm²).

Vitrocerámico	Hv 0.1 Vidrio residual	Hv 0.1 Fase Cristalina 1	Hv0.1 Fase Cristalina 2
C41	422.12 ± 38.98	546.03 ± 16.6	658.94 ± 46.05
C50	458.53 ± 31.13	557.87 ± 32.02	639.81 ± 25.75
C55	473.15 ± 12.46	584.53 ± 10.97	650.66 ± 35.08

Los valores de microdureza de los vitrocerámicos, en general, están en el intervalo de 383 a 704 kg/mm². Estos valores son mayores que para los vidrios precursores.

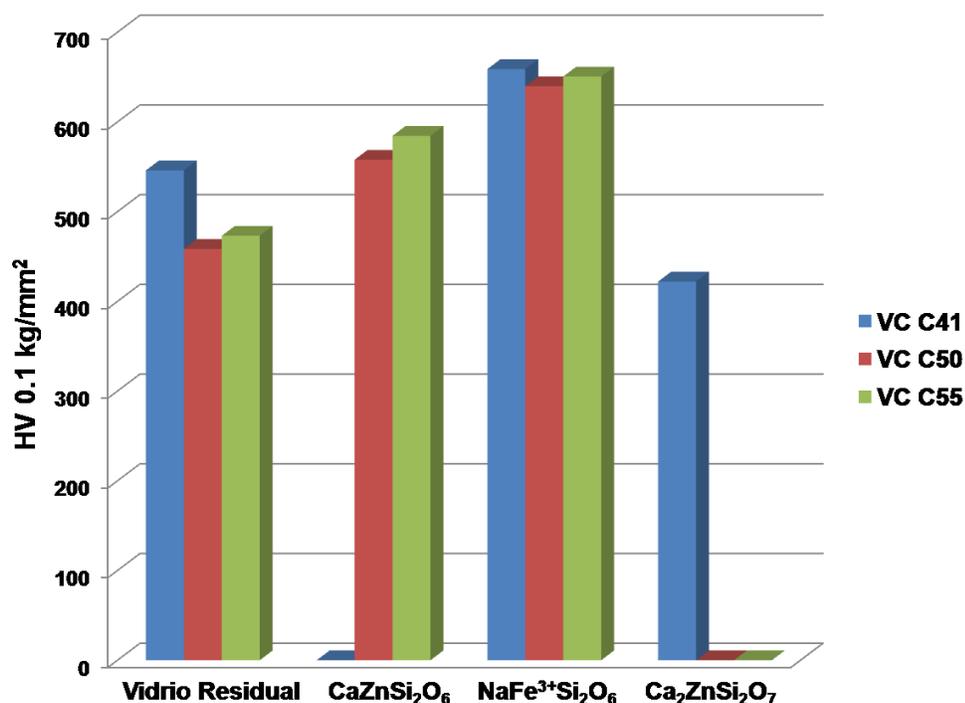


Figura 38. Microdureza de Vickers de los materiales vitrocerámicos.

El valor de dureza de los vitrocerámicos C50 y C55 (427 - 685 kg/mm²) puede ser modificado si se incrementa el grado de cristalización. Como se reporta en la Tabla XVII, los vitrocerámicos C50 y C55 poseen porcentajes de cristalización de 53.67% y 44.20 %, respectivamente. Debido a que la dureza de los vitrocerámicos se debe a las fases cristalinas desarrolladas, si los vidrios de composiciones C50 y C55 son tratados térmicamente a sus respectivas $T_n^{máx}$, se favorecerá la formación de la máxima cantidad de núcleos y por lo tanto una gran cantidad de pequeños cristales serán desarrollados. Esto podría tener como consecuencia un aumento en la dureza de estos materiales.

5.6.6 Resistencia al ataque químico

La durabilidad química (expresada como porcentaje de pérdida en peso) de los materiales vítreos y vitrocerámicos de composición C41, C50 y C55, así como de la escoria y el cullet de partida, fue evaluada en medio acuoso, alcalino y ácido, siguiendo los procedimientos descritos en el Estándar JISR-3520 (Japón) para el ataque acuoso y el Estándar GOST 10134-62 (Rusia) para el ataque ácido y alcalino. La Tabla XXV muestra los resultados obtenidos.

Tabla XXV. Durabilidad química de los materiales obtenidos.

Muestra	% Pérdida en peso		
	Ataque ácido	Ataque alcalino	Ataque neutro
Escoria	15.30	0.20	1.75
Cullet	4.30	12.19	4.49
Vidrio C41	5.75	0.6	0.75
Vidrio C50	5.55	0.2	1.25
Vidrio C55	3.8	0.4	0.75
Vitroceraámico C41	8.3	1.2	1.5
Vitroceraámico C50	6.5	1.2	1.5
Vitroceraámico C55	5.3	1.2	1.5

De la Tabla XXV se puede observar que de los materiales de partida, la escoria metalúrgica es muy susceptible al ataque en medio ácido, mientras que es relativamente estable en medios neutro y acuoso, ya que presenta pérdidas

en peso de 1.75 y 0.2 %, respectivamente. En el caso del cullet, se observa que éste es susceptible a los tres tipos de ataque, siendo el ataque en medio básico el predominante.

Todos los vidrios preparados son atacados de manera más intensa en medio ácido, mientras que para el ataque en medio neutro y el acuoso son relativamente estables, al igual que la escoria metalúrgica. El vidrio de composición C41 es el más susceptible al ataque ácido, mientras que el vidrio de composición C55 es el que reúne los valores más bajos de pérdida en peso para el ataque ácido y básico.

En el caso de los materiales vitrocerámicos, al igual que los vidrios precursores, éstos son más susceptibles al ataque el medio ácido, disminuyendo el porcentaje de pérdida en peso a medida que disminuye el contenido de escoria en la composición. Estos materiales son también relativamente estables a los medios básico y neutro, presentando pérdidas de peso de 1.2 y 1.5 %, respectivamente.

El fuerte ataque en medio ácido de los vidrios desarrollados se explica al considerar la composición de los vidrios de estudio, los cuales son vidrios de silicato ricos en hierro (17 - 21 % en peso), calcio (alrededor de 16% en peso), zinc (9 -11 % en peso) y sodio (6 -7 % en peso). Estos vidrios están constituidos de un retículo Si-O cuyos huecos están ocupados por iones

modificadores, que, disponiendo de una cierta libertad de movimiento, pueden migrar de un hueco a otro y por lo tanto a la solución de contacto. En la interfase vidrio/solución los iones H^+ pueden reemplazar a los modificadores del retículo, trayendo como consecuencia un intercambio iónico durante el cual el vidrio se empobrece preferencialmente de iones alcalinos y la superficie se enriquece de sílice⁵⁴.

5.6.7 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 39 muestra la micrografía a 600x del vidrio C41 atacado con HF al 4% (etching). En la micrografía, se observan claramente los huecos generados cuando una de las fases vítreas es disuelta por el HF.

El análisis por EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X) de la zona gris más clara, se muestra en la Tabla XXVII. En esta tabla se puede observar que la fase vítrea residual se compone de principalmente de hierro, silicio y calcio.

Las partículas blancas de gran tamaño que se observan en la figura 39 son partículas de CaF_2 , que se forman cuando residuos de HF permanecen en la muestra después del etching y reaccionan con el calcio presente en la muestra.

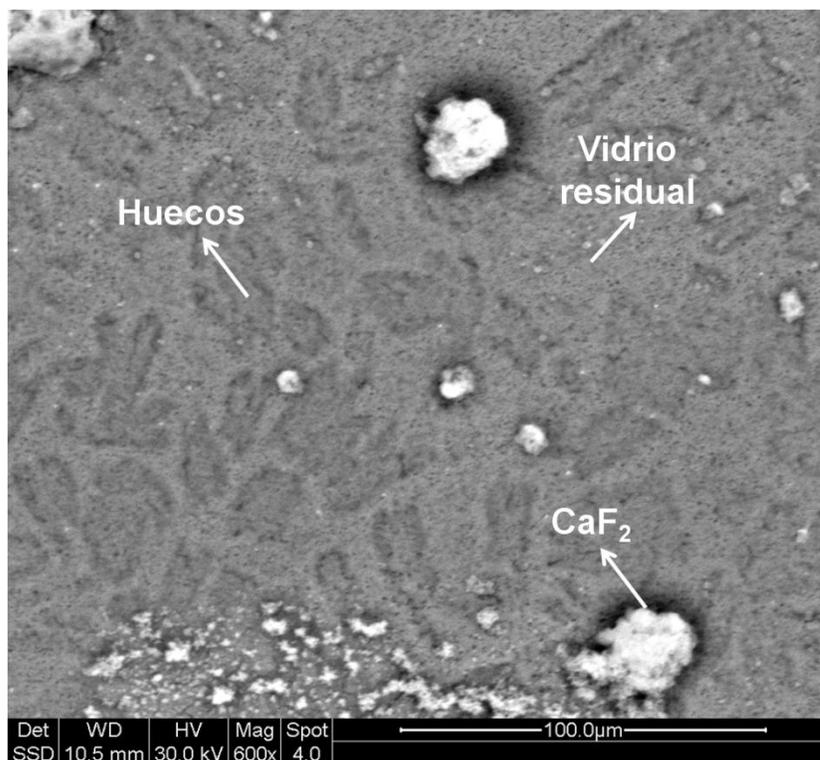


Figura 39. Micrografía del vidrio C41 después del etching con HF al 4%.

Tabla XXVI. Análisis por EDS del vidrio C41.

Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
Si	19.9	Al	1.25
Fe	20.6	Mg	0.31
Ca	11.8	Mn	0.36
Na	4.1	Cu	0.29
Zn	6.9		

La Figura 40 muestra la micrografía del vitrocerámico C41 a 1200x mientras que en la Tabla XXVII se muestran los análisis de EDS para esta muestra.

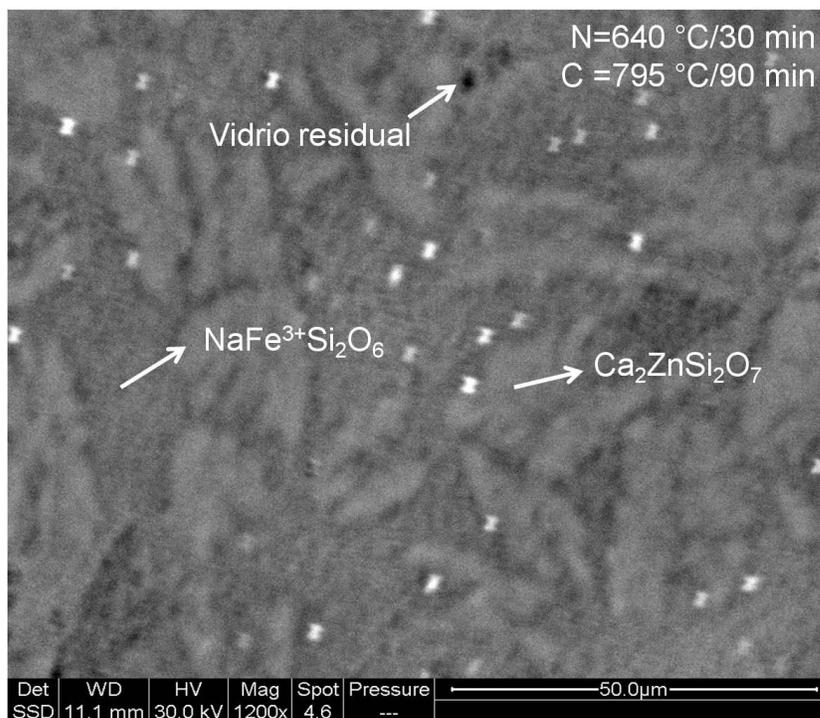


Figura 40. Micrografía a 1200x del vitrocerámico C41.

Tabla XXVII. Análisis por EDS del vitrocerámico C41.

Elemento	% Peso Fase 1	% Peso Fase 2
Si	20	20
Fe	11	15
Ca	16	7.5
Na	4.5	6.7
Zn	9.5	7.0

De la Figura 40 se desprende que el vitrocerámico C41 está formado por dos tipos de aglomerados de pequeñas partículas, uno rico en Si y Ca, que se atribuye a la fase $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ (Fase 1) y otro rico en Si y Fe, que se atribuye a

la fase $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (Fase 2). Además, puede apreciarse la microestructura de grano fino ($\approx 0.1\ \mu\text{m}$) característica de estos materiales.

La Figura 41 muestra la micrografía del vitrocerámico C50 a 1300 x, en la que se observan aglomeraciones de cristales pequeños ($\approx 1\ \mu\text{m}$).

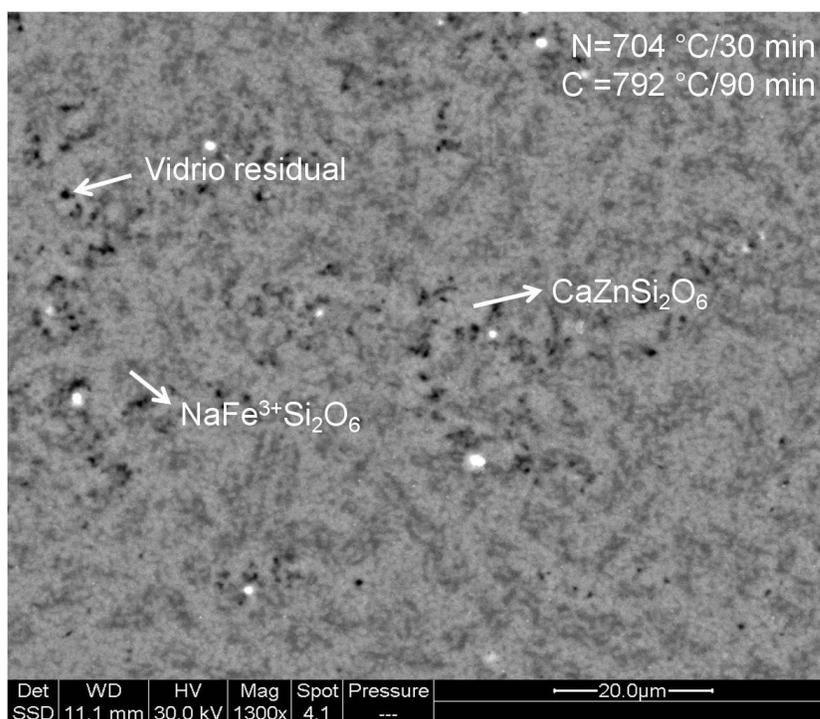


Figura 41. Micrografía a 1300x del vitrocerámico C50.

La Tabla XXVIII muestra el análisis por EDS de la zona gris clara de esta muestra. La relación Si/Ca para este vitrocerámico es 2.2, lo cual puede atribuirse a la fase cristalina $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$, presente en este material. El alto contenido de hierro se atribuye a la fase $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$.

Tabla XXVIII. Análisis por EDS del vitrocerámico C50.

Elemento	% Peso
Si	22
Fe	11
Ca	10
Na	5
Zn	7

La Figura 42 muestra la micrografía a 1300x del vitrocerámico C55. Se observa una microestructura homogénea, los tamaños de cristal son de aproximadamente 3 μm .

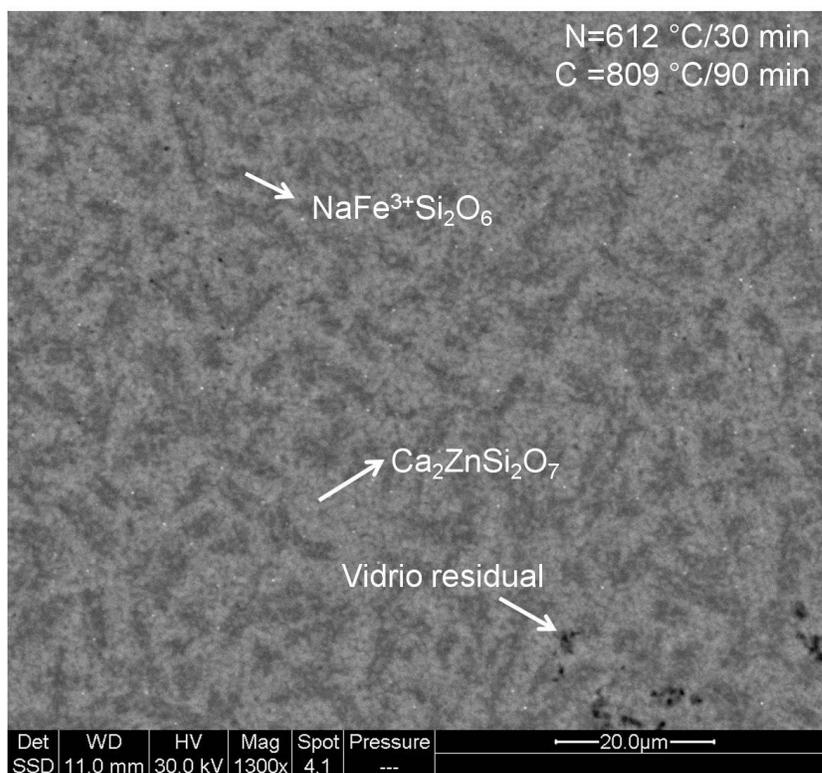


Figura 42. Micrografía a 1300x del vitrocerámico C55.

La Tabla XXIX muestra el análisis por EDS de la zona cristalina del vitrocerámico C55. Al igual que el vitrocerámico C50, éste material contiene $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ y $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ como fases cristalinas. El análisis por EDS y DRX confirma estos resultados.

Tabla XXIX. Análisis por EDS del vitrocerámico C55.

Elemento	% Peso
Si	24
Fe	13
Ca	10
Na	6
Zn	7

De los resultados anteriores se observa que el tratamiento térmico de dos etapas (nucleación y crecimiento cristalino) utilizado para la síntesis de los materiales vitrocerámicos, permite la generación de materiales homogéneos con pequeños tamaños de partícula.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

El tratamiento de la escoria a 1450 °C por dos horas no favorece la fusión, por lo que se requieren adiciones de materiales que actúen como fundentes.

La composición 1 (84.72 % de Escoria - 15.28 % de Na₂O) no genera materiales vítreos.

La vitrificación de la escoria requiere del incremento del SiO₂, hasta valores de 60% molar.

Se obtuvieron materiales vítreos por fusión a 1450 °C/2h de mezclas vitrificables con contenidos de cullet en el intervalo de 20 a 70% en peso.

Las mezclas vitrificables con contenidos del 60 al 70 % en peso de cullet generan vidrios muy viscosos y difíciles de vaciar.

A partir de mezclas vitrificables con contenidos de 41 hasta 55 % en peso de cullet se obtienen vidrios estables (es decir, sin cristalización espontánea) y de fácil vaciado.

Las mezclas vitrificables que generan vidrios con cristalización espontánea contienen de 30 a 40 % en peso de cullet.

Los vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios estables desarrollan aegirina ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$), petedunnita ($\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$) y hardystonita ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$), como fases cristalinas principales.

Los vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios con cristalización espontánea presentan magnetita (Fe_3O_4) como una de las fases cristalinas principales, asociada al alto contenido de escoria de estas composiciones.

El estudio de la cinética de cristalización total del vidrio C41 reveló que la energía de activación disminuye al aumentar el tamaño de partícula, indicando que el mecanismo de cristalización cambia con el tamaño de partícula.

Los valores obtenidos del parámetro de Avrami son cercanos a la unidad para partículas pequeñas, lo que indica que la cristalización se lleva a cabo en

la superficie de las partículas, mientras que son cercanos a tres al aumentar el tamaño de partícula, lo que apunta a la cristalización por el mecanismo en volumen.

Las condiciones de tratamiento térmico secundario establecidas en esta investigación, permitieron la generación de materiales vitrocerámicos con porcentajes de cristalización del 44% al 89 % y tamaños pequeños de partícula (alrededor de 100 nm).

La variación de la viscosidad con la temperatura de los vidrios C50 y C55 muestra la misma tendencia que la variación de la viscosidad para un vidrio calizo común.

Los materiales vítreos y vitrocerámicos desarrollados presentan un porcentaje de expansión lineal menor al 0.5 %.

El valor del coeficiente de expansión lineal para los vitrocerámicos obtenidos es similar al del gres porcelanato y al de algunos materiales de anclaje.

El módulo de Young de los vidrios y vitrocerámicos estudiados es mayor que para algunos materiales utilizados en la fabricación de pisos, lo que hace factible su uso en la industria de la construcción.

Los valores de microdureza de los vitrocerámicos están en el intervalo de 383 a 704 kg/mm². Estos valores son mayores que para los vidrios precursores.

Los vidrios y vitrocerámicos preparados son susceptibles al ataque en medio ácido, mientras que para el ataque en medio neutro y el acuoso son relativamente estables.

Así, de manera general, este estudio concluye que los materiales obtenidos poseen propiedades que los hacen adecuados para su uso como materiales en la industria de la construcción, principalmente como pisos y recubrimientos, ya que son materiales homogéneos que poseen buenas propiedades mecánicas y son estables térmica y químicamente.

CAPÍTULO 7

PROSPECTIVA

A partir de la escoria metalúrgica utilizada en este trabajo se desarrollaron materiales vítreos ricos en hierro (17 - 21 % en peso). Es conveniente realizar una investigación más detallada acerca del papel que desempeña el hierro en la formación de estos vidrios, ya que ésta podría ayudar a explicar algunas de las propiedades que se presentaron en los materiales vítreos obtenidos, entre ellas la viscosidad a altas temperaturas, el coeficiente de expansión térmica y la durabilidad química en medio ácido.

En esta investigación se encontró que las temperaturas correspondientes a los picos exotérmicos en las curvas de ATD de los vidrios se deben a la cristalización de dos fases cristalinas en el mismo intervalo de temperaturas. Por lo tanto, se recomienda realizar una investigación más detallada para determinar las temperaturas a las cuales cristaliza cada fase, esto permitirá establecer las condiciones de tratamientos térmicos secundarios

selectivos, que generen vitrocerámicos con propiedades basadas en la fase cristalina principal desarrollada.

Además, la determinación de las temperaturas de máxima nucleación para los vidrios C50 y C55, así como la determinación del tiempo adecuado de nucleación para todos los vidrios, permitirán establecer las condiciones de tratamiento térmico secundario óptimas que generen vitrocerámicos con cristales distribuidos homogéneamente en todo el volumen, un alto grado de cristalización y tamaños de partícula pequeños.

Los materiales desarrollados en esta investigación presentan propiedades que los hacen adecuados para su uso en la industria de la construcción. Se recomienda su caracterización completa mediante pruebas de resistencia a la compresión, absorción de agua y aislamiento térmico a fin de comparar los resultados obtenidos con la normativa actual.

REFERENCIAS

1. SEMARNAT. *Informe de la situación del medio ambiente en México, Compendio de Estadísticas Ambientales* (2008).
2. *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR)*. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 8 de octubre de 2003.
3. Normatividad Ambiental, *Norma Oficial Mexicana, NOM-052-ECOL-2005, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos*. (2006).
4. Francis A. A., *Non-Isothermal Crystallization Kinetics of a Blast Furnance Slag Glass*. J. Am. Ceram. Soc., 88 [7] 1859-1863 (2005).
5. *Norman SEMARNAT y CANACERO el uso industrial de las escorias siderúrgicas*. Consulta: Septiembre 18, 2008; 11:30 hrs.
URL:<http://www.canacero.org.mx/archivos/comunicados/NORMAN%20CANACERO%20SEMARNAT%20USO%20ESCORIAS.pdf>
6. Rawlings R.D., Wu J.P. and Boccaccini A.R., *Glass-ceramics: Their production from wastes- A review*. J. Mater. Sci. 41, 733–761 (2006).

7. Aineto M. y Acosta A., *Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos, Parte 1: Comportamiento en fusión de las escorias GICC y obtención del Vidrio original*. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [6] 399-404 (2005).
8. Bernardo E., Andreola F., Barbieri L. And Lancellotti I., *Sintered Glass-Ceramics and Glass-Ceramic Matrix Composites from CRT Panel Glass*. J. Am. Ceram. Soc., 88 [7] 1886-1891 (2005).
9. Bernardo E., Esposito L., Rambaldi E., Tucci A., Pontikes Y. and Angelopoulos G.N., *Sintered esseneite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste*. Journal of the European Ceramic Society 29, 2921-2927 (2009).
10. Francis A. A., *Conversion of blast furnace into new glass-ceramic material*. Journal of the European Ceramic Society 24, 2819-2824 (2004).
11. Barbieri L., Corradi A. and Lancellotti I., *Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash*. Journal of the European Ceramic Society 20, 1637-1643 (2000).
12. Boccaccini A.R., Rozenstrauha I., Bajare D., Cimdins R., Berzina L. and Bossert J., *The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste*. Ceramics International 32, 115-119 (2006).
13. Torres-González L. C., Alvarez-Méndez A., Alvarez N. and Torres-Martínez L. M., *Kinetic thermal analysis of glass ceramics from industrial wastes*. Journal of Non-Crystalline Solids 329, 73-76 (2003).

14. Francis A. A. and Youssef N. F., *Glass-ceramic from industrial waste materials*. Scandinavian Journal of Metallurgy; 33: 236-241 (2004).
15. Bernardo E., *Micro- and Macro-cellular sintered glass-ceramics from wastes*. Journal of the European Ceramic Society 27, 2415- 2422 (2007).
16. *Manual de Minería*, Estudios Mineros del Perú, S.A.C. (2009).
17. *Escorias*, Wikipedia. Consulta: 13 de Septiembre de 2009, 16:02 hrs. URL: <http://es.wikipedia.org/wiki/Escoria>
18. *Common uses for slag*, National Slag Association, 2009. Consulta: 13 de Septiembre de 2009, 16:51 hrs.
URL: <http://www.nationalslag.org/appmatrix.htm>
19. Fernández Navarro J.M., *El Vidrio*, Segunda Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio. Madrid. (1991).
20. Shelby James E., *Introduction to Glass Science and Technology*. RSC Paperbacks. The Royal Society of Chemistry. (1997).
21. Wolfram Höland and George Beall, *Glass-ceramic technology*. The American Ceramic Society (2002).
22. Lazareva E. A. and Mamaeva Yu. S, *Synthesis of decorative glass-ceramic material based on tinted slag*. Glass and Ceramics, 61, 5 – 6, (2004).
23. Wu Jeremy P., Rawlings Rees D., and Boccaccini Aldo R., *A Glass-Ceramic Derived from High TiO₂-Containing Slag: Microstructural Development and Mechanical Behavior*. J. Am. Ceram. Soc., 89 (8) 2426–2433 (2006).

24. Wang, Shuming and Liang, Kaiming, *High infrared radiance glass-ceramics obtained from fly ash and titanium slag*. Chemosphere, 69 (11), 1798-1801 (2007).
25. *Cleavage (Crystal)*, Wikipedia. Consulta: 6 de Noviembre de 2009, 17:00 horas. URL: [http://en.wikipedia.org/wiki/Cleavage_\(crystal\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Cleavage_(crystal))
26. *Minerales*, Portal Ciencia. Consulta: 6 de Noviembre de 2009, 17:48 horas. URL: <http://www.portalciencia.net/geolomin.html>
27. Ricardo Celis y Diego García, *Inosilicatos, Ortopiroxenos y clinopiroxenos* (2008).
28. Nelson Stephen A., *Inosilicates (Pyroxenes and Amphiboles)*; Mineralogy, Tulane University (2008).
29. Francis A.A., *Magnetic characteristics of iron-containing glass originated from the mixture of various wastes*. Ceramics International 33, 163–168 (2007).
30. Francis A.A., *Crystallization kinetics of magnetic glass-ceramics prepared by the processing of waste materials*. Materials Research Bulletin 41, 1146–1154 (2006).
31. Karamanov A., Aloisi M. and Pelino M., *Vitrification of copper flotation waste*, Journal of Hazardous Materials, 140 (1/2), 333-339 (2007).
32. Karamberi, A.; Orkopoulos, K.; Moutsatsou, A., *Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products*. Journal of the European Ceramic Society, 27 (2/3), 629-636 (2007).
33. Schairer J. F., Yoder H. S., Jr., and Keene A. G.. Carnegite Inst. Washington, Yearbook, 53, 126 (1954).

34. Donald B. Dingwell and David Virgo, *The effect of oxidation state on the viscosity of melts in the system $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 51, pp. 195-205 (1987).
35. Williamson J., Tripple A. J. and Rogers P. S., *Influence of iron oxides on kinetics of crystal growth in $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses*. *J. Iron Steel Inst.* London 206, 898-903 (1968).
36. Cukierman M. and Uhlmann D. R., *Effects of iron oxidation state on viscosity, Lunar composition 15555*. *J. Geophys. Res.* 79, 1594-1598 (1974).
37. Toguri J. M., Kaiura G. H. And Marchant G., *The viscosity of molten $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system*. In *Extraction Metallurgy of Cooper. I. Physical Chemistry of Copper Smelting*, pp. 259-273. Metall. Soc. of AIME, New York (1976).
38. Klein L. C., Fasano B. V. And Wu J. M., *Viscous flow behavior of four iron-containing silicates with alumina, effects of composition and oxidation condition*. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 13th*; *J. Geophys. Res.* 88, A880-A886 (1983).
39. Virgo D. and Mysen B. O., *The structural state of iron in oxidized versus reduced glasses at 1 atm: a ^{57}Fe Mössbauer study*. *Phys. Chem. Mineral.* 12, 65-76 (1985).
40. Donald B. Dingwell and David Virgo, *Viscosities of melts in the $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system and factors controlling relative viscosities of fully polymerized silicate melts*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 52, pp. 395-403 (1988).
41. Ray C. S. and Day D. E., *Nucleation and Crystallization in glasses as determined by DTA*. *Ceramic Transactions*, 30, 207-223 (1993).

42. Ray C. S. and Day D. E., *Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis*. J. Am. Ceram. Soc., 73 [2] 439-442 (1990).
43. Karamarov A. and Pelino M., *Evaluation of the Degree of Crystallization in Glass-ceramics by Density Measurements*. Journal of the European Ceramic Society 19, 649-654 (1999).
44. P. Pisciella, M. Pelino, *Thermal expansion investigation of iron rich glass-ceramic*. Journal of the European Ceramic Society 28, 3021–3026 (2008).
45. *Dilatación térmica lineal, Características fisicoquímicas de las baldosas cerámicas*. Institut de Promoció Ceràmica. España. (2009).
46. Boccaccini A. R., Hamman B. *Review, In Situ high-temperature optical microscopy*, Journal of Materials Science 34, 5419 – 5436 (1999).
47. M. Paganelli, C. Venturelli, *Misure indirette di alcune proprietà dei materiali ceramici e dei vetri ad alta temperatura*. Expert System Solutions / Modena. CERAMICA INFORMAZIONE - LUGLIO-AGOSTO N. 453 (2006).
48. *Módulo de Young*, Wikipedia. Consulta: 27 de Enero de 2010, 11:28 hrs. URL: http://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%B3dulo_de_Young
49. *Módulo de Cizalladura*, Wikipedia. Consulta: 27 de Enero de 2010, 11:30 hrs. URL: es.wikipedia.org/wiki/Módulo_de_cizalladura
50. *Coeficiente de Poisson*, Wikipedia. Consulta: 27 de Enero de 2010, 11:31 hrs. URL: es.wikipedia.org/wiki/Coeficiente_de_Poisson
51. *Impulse excitation technique*, Wikipedia. Consulta: 21 de Enero de 2010, 15:23 hrs.

52. J.M. Lemmens, Grindosonic MK5 "Industrial" Instruments. *Manual del usuario*.
53. Microdurómetro digital 402 MVD, Wolpert group. *Manual del usuario*.
54. Dott.sa Isabella Lancellotti, *Sistemi inorganici complessi a base di ossidi provenienti da materie prime di scarto*. Dottorato di ricerca in scienze chimiche. XII Ciclo. Sede amministrativa Università degli Studi di MODENA e REGGIO EMILIA. Tesi per il conseguimento del titolo di dottore di ricerca.. Anni Accademici 1996-1999.
55. Strnad Zdenek, *Glass Science and technology 8, Glass-Ceramic Materials, Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses*. Elsevier (1986).
56. D. R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics. CRC, Version 2009.
57. Dobrotsvetov B. L., Bogoslovskaya E. I. and Rudnichenko V. E., *System Zn_2SiO_4 - $CaFeSiO_4$, Pseudobinary sistem*. Zh. Neorg. Khim., 12 [8] 2190-2198 (1967), Phase Equilibria Diagrams, Annual '92. The American Ceramic Society.
58. Osborn E. F. and Arnulf Muan, revised and redraw *"Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems" Plate 7*, published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation (1960).
59. Segnit E. R., J. Am. Ceram. Soc. 37 [6] 274 (1954).
60. Araua Jo E. B., Eiras J. A., Hernandez A. C., *Studies on tellurite glasses using differential thermal analysis*. Journal of Materials Science Letters 18 793-795 (1999).
61. Piscicella P. and Pelino M., *Thermal expansion investigation of iron rich glass-ceramic*. Journal of the European Ceramic Society 28 3021–3026 (2008).

62. P. Alizadeh, V. K. Marghussian, *Effect of nucleating agents on the crystallization behaviour and microstructure of SiO₂-CaO-MgO (Na₂O) glass-ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, Volume 20, Issue 6, Pages 775-782 (2000).
63. Anmin Hu, Ming Li, Dali Mao, *Controlled crystallization of glass-ceramics with two nucleating agents*. Materials Characterization, Volume 60, Issue 12, Pages 1529-1533 (2009).
64. Alexander Karamanov, Paola Pisciella, Mario Pelino, *The effect of Cr₂O₃ as a nucleating agent in iron-rich glass-ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, Volume 19, Issue 15, Pages 2641-2645 (1999).
65. *Mineral Data Publishing*, Version 1.2 (2001).
66. Ficha técnica 003 Línea Gres Porcelánico, ALFAGRES S. A.
67. Varshneya Arun K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press. San Diego. (1994).
68. *Soda Lime Glass, Mechanical Properties*, Consulta: 25 de Abril de 2010, 19:43 hrs. URL: <http://www.valleydesign.com/sodalime.htm>
69. Giancoli, Douglas C., *Física para universitarios, Volumen I. Tercera Edición*. Pearson Education. México. (2002).

APÉNDICE A

ELABORACIÓN DE MEZCLAS VITRIFICABLES

A.1 Uso de Na₂O

Para seleccionar el porcentaje de Na₂O para la fusión de la escoria, se sustituyó el CaO en el sistema CaO-FeO-SiO₂ por Na₂O (introducido como Na₂CO₃), para dar lugar al sistema ternario Na₂O-FeO-SiO₂. Este sistema se considera formador de vidrio, ya que el Fe³⁺ es un óxido formador de red mientras que el Fe²⁺ actúa como óxido modificador de red³⁴⁻⁴⁰.

La composición 1 está formada por 84.72 % en peso de escoria y 15.28 % de Na₂O. Si se considera que todo el FeO se oxida a Fe₂O₃ al aumentar la temperatura hasta 1450 °C, entonces en la composición 1 se

tiene 73.6 % de óxidos formadores de red (48.16 % de FeO + 25.44 % de SiO₂) y 26. 41% de modificadores de red.

Se realizaron dos pruebas de fusión de la composición 1 a 1450 °C por 2 y 5 horas. La descarbonatación se realizó a 850 °C durante una hora, transcurrida la cual se aumentó la temperatura hasta 1450 °C por 2 y 5 horas, y se vació el fundido en una placa de acero.

A.2 Uso del cullet

La composición de partida (C41) fue formulada para contener:

- ✓ 70 % en peso de óxidos formadores de red (OFR), de los cuales el 50 % provienen de la escoria y el otro 50 % del cullet
- ✓ Aproximadamente 25 % en peso de óxidos modificadores de red (OMR)

Los óxidos considerados como formadores de red principales fueron el SiO₂ y el Fe₂O₃, mientras que fueron considerados como modificadores de red principales.

La tabla A.1 muestra la composición de la escoria y el cullet expresada como porcentaje en peso de los OFR y OMR.

Tabla A.1. Porcentaje de OFR y OMR presentes en la escoria y en el cullet.

Óxido	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Total OFR	Total OMR
Escoria	32.91	17.38	18.04	-	50.29	18.04
Cullet	0.11	71.15	14.09	12.23	71.26	26.32

De la tabla A.1 se observa que la escoria contiene 50.29 % en peso de OFR, mientras que en el cullet el porcentaje de OFR asciende hasta 71.26 %. En el caso de los OMR, la escoria contiene 18.04 % mientras que el cullet contiene 26.32 %.

Como ya se mencionó anteriormente, el 50 % de los OFR deben provenir de la escoria, esto es, el 35 % en peso de la composición total. De igual manera, el 35 % restante de los OFR, provienen del cullet. Tomando como base una mezcla de 100 g, de los cuales 70 g son OFR y aproximadamente 25 g son OMR, se obtienen el porcentaje en peso de escoria y cullet para generar la composición de partida. La tabla A.2 muestra la composición obtenida, así como la cantidad de cada uno de estos óxidos que aportan la escoria y el cullet.

Tabla A.2. Porcentaje en peso de la escoria y del cullet para la composición de partida.

Aporta				
Componente	Peso	OFR (g)	OMR (g)	% Peso
Escoria	69.5963	35	12.5552	58.63
Cullet	49.1159	35	12.9273	41.37
Total:	118.7123	70	25.4825	100

Por lo tanto, se propuso una composición formada por 58.63 % en peso de escoria y 41.37 % de cullet. Esta composición fue denominada C41, debido a que contiene 41 % de cullet.

Dado que la composición C41 dio lugar a la formación de un vidrio estable después del proceso de fusión, se procedió a la formulación de composiciones con adiciones mayores tanto de escoria como de cullet, con el fin de establecer el campo de vitrificación en el sistema ESCORIA-CULLET ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-ZnO}$).

Al realizar el análisis por DRX de los vidrios con cristalización espontánea superficial, se analizó tanto la parte vítrea como la parte que contenía la cristalización, por ejemplo, los patrones de difracción C35V y C35CS en la figura 23, respectivamente (Capítulo 5).

APÉNDICE B

CÁLCULOS

B.1 Determinación indirecta de la viscosidad

La curva de viscosidad de los vidrios fue determinada de manera indirecta mediante la ecuación de Vogel, Fulcher y Tamman (Ecuación B.1).

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (\text{B.1})$$

La determinación de los parámetros A, B y T_0 se llevó por ajuste algebraico, utilizando pares de valores viscosidad-temperatura (η, T) conocidos.

$$A = \log \eta_1 - \frac{B}{T_1-T_0} \quad (\text{B.2})$$

$$B = \frac{(T_1 - T_0)(T_2 - T_0)}{T_2 - T_1} (\log \eta_1 - \log \eta_2) \quad (\text{B.3})$$

$$T_0 = \frac{T_2(T_3 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_2) - T_3(T_2 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_3)}{(T_3 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_2) - (T_2 - T_1)(\log \eta_1 - \log \eta_3)} \quad (\text{B.4})$$

Los pares de viscosidad-temperatura conocidos son los siguientes:

- ✓ T_g ; $\log \eta = 13$ Poises
- ✓ $T_{reblan\ di}$; $\log \eta = 11.3$ Poises
- ✓ T_{sint} ; $\log \eta = 9$ Poises
- ✓ T_{reblan} ; $\log \eta = 7.6$ Poises
- ✓ $T_{media\ esfera}$; $\log \eta = 4.5$ Poises
- ✓ T_{fus} ; $\log \eta = 3.1$ Poises

Los datos de temperatura fueron obtenidos a partir de las técnicas de dilatometría y microscopía de calefacción.

B.2 Cálculo del grado de cristalización

El grado de cristalización (x) fue calculado utilizando el método desarrollado por Karamanov y Pelino, por medio de la siguiente ecuación:

$$x = 100 \frac{\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_{gc}}}{\frac{1}{\rho_{gt}} - \frac{1}{\rho_c}} \quad (\text{B.5})$$

Donde:

ρ_g = densidad del vidrio de partida

ρ_{gc} = densidad del vitrocerámico

ρ_c = densidad de la fase cristalina

ρ_{gt} = densidad del vidrio de partida de la misma composición que la fase cristalina que se forma

Cuando se forman varias fases la ecuación B.5 se modifica:

$$\frac{1}{\rho_{gt}} = \sum \frac{b_i}{\rho_{gti}}; \quad \frac{1}{\rho_c} = \sum \frac{b_i}{\rho_{ci}} \quad (\text{B.6})$$

Donde $b_i = m_{ci}/m_c$ y m_{ci} es la fracción en peso de la fase cristalina i y m_c es la fracción en peso del total de las fases cristalinas en el vitrocerámico.

B.2.1 Cálculo del grado de cristalización para el vidrio C41

La relación entre las diferentes fases cristalinas fue obtenida comparando las intensidades de los picos en el patrón de difracción de rayos X.

Los valores de m_C , m_H (H = hardystonita) y m_A (A = aegirina) obtenidos fueron 0.9688, 0.7524 y 0.2164, respectivamente.

La densidad teórica de los vidrios de partida fue calculada usando el método de Appen, utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\sum M_i a_i}{\sum \rho_i a_i} \quad (\text{B.7})$$

Donde:

M_i = Masa molecular del componente i

a_i = % Molar del componente i

ρ_i = Factor de Appen de i

La tabla B.1 muestra los factores de Appen para distintos óxidos.

Tabla B.1. Factores de Appen para el cálculo de la densidad teórica del vidrio.

Componente	ρ_i	Componente	ρ_i
SiO ₂	26,10-27,25	SrO	18,0
TiO ₂	20,5	BaO	22,0
As ₂ O ₅	55	ZnO	14,5
Al ₂ O ₃	40,4	CdO	17,0-18,2
B ₂ O ₃	18,5-34,0	PbO	20,0-23,6
Sb ₂ O ₃	40	Li ₂ O	11,0 (11,9)
BeO	7,8	Na ₂ O	20,2 (20,6)
MgO	12,5 (13,5)	K ₂ O	34,1 (33,5)
CaO	14,4		

Sustituyendo los datos en la ecuación B.7, se obtiene la densidad para el vidrio de partida con la misma composición de la Hardystonita, $\rho_{gtH} = 3.2847$ g/cm³ y para el vidrio con la composición de la Aegirina, $\rho_{gtA} = 2.8410$ g/cm³.

A partir de las densidades experimentales y las calculadas por el método de Appen, y de los valores de densidad de las fases cristalinas desarrolladas (reportados en literatura), se determinó el grado de cristalización del vitrocerámico C41:

Datos:

$$\rho_g = 3.1600 \text{ g/cm}^3 \text{ (experimental)}$$

$$\rho_{gc} = 3.4018 \text{ g/cm}^3 \text{ (experimental)}$$

$$m_c = 0.9688 \text{ (DRX)}$$

$$m_H = 0.7524 \text{ (DRX)}$$

$$m_A = 0.2164 \text{ (DRX)}$$

$$\rho_{gtH} = 3.2847 \text{ g/cm}^3 \text{ (Appen)}$$

$$\rho_{gtA} = 2.8410 \text{ g/cm}^3 \text{ (Appen)}$$

$$\rho_{cH} = 3.4200 \text{ g/cm}^3 \text{ (Mineral Data Publishing)}$$

$$\rho_{cA} = 3.576 \text{ g/cm}^3 \text{ (Mineral Data Publishing)}$$

Sustituyendo en las ecuaciones B.5 y BA.6:

$$\frac{1}{\rho_{gt}} = \frac{\frac{0.7524}{0.9688}}{3.2847 \text{ gcm}^{-3}} + \frac{\frac{0.2164}{0.9688}}{2.8410 \text{ gcm}^{-3}} = 0.3150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{\frac{0.7524}{0.9688}}{3.420 \text{ gcm}^{-3}} + \frac{\frac{0.2164}{0.9688}}{3.576 \text{ gcm}^{-3}} = 0.2896 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$x = 100 \frac{\left(\frac{1}{3.16 \text{ gcm}^{-3}} - \frac{1}{3.4018 \text{ gcm}^{-3}} \right)}{0.315 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} - 0.2896 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}} = 88.58$$

Por lo tanto, el grado de cristalización para el vidrio C41 nucleado a 640 °C por 30 minutos y cristalizado a 795 °C por 1.5 horas es 88.58 %.

Nota: Se realizó el mismo procedimiento para calcular el grado de cristalización de los vitrocerámicos C50 y C55.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Erika Iveth Cedillo González

Candidata al Grado de

Maestra en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS A PARTIR DE ESCORIA METALÚRGICA Y SU POSIBLE APLICACIÓN TECNOLÓGICA.

Campo de estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos personales: Nacida en Monterrey, Nuevo León, el 24 de Junio de 1986, hija de Daniel Vicente Cedillo Mosqueda y María Elena González Rosales.

Educación: Egresada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Grado Obtenido: Licenciada en Química Industrial en 2007.

Experiencia profesional: Asistente de Investigación en VALUATEC SERVICIOS TÉCNICOS, S. A. de C. V., del 15 de Febrero al 15 de Agosto de 2007. Asistente de Investigación en VITRO, S. A. de C. V., del 28 de Agosto al 29 de Noviembre de 2007. Training Tecnológico realizado en SACMI S. C. IMOLA, Italia, del 9 al 28 de Febrero de 2009. Estancia de investigación en la Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia, del 7 de Enero al 26 de Marzo de 2010. Participación en congresos: 12th International Ceramics Congress, Montecatini Terme, Toscana, Italia. Junio 6-11, 2010. Trabajos presentados: Use of iron-rich slag as raw material for production of glassy and glass-ceramic pyroxene materials (E.I. Cedillo González, J.J. Ruis Valdés and A. Álvarez Méndez) y Kinetic study on controlled crystallization of a $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ phase in materials obtained from vitrification of metallurgical slag and recycled soda lime glass (E.I. Cedillo González, J.J. Ruis Valdés and A. Álvarez Méndez).