



Alvarez

ALVAREZ
FAMILIA
DOLores
VIVIANA
MIGUEL
DANIEL
FRANCISCA
FRANCISCA

TD
Z5521
FCQ
2007
• A45



1020160679



UANL

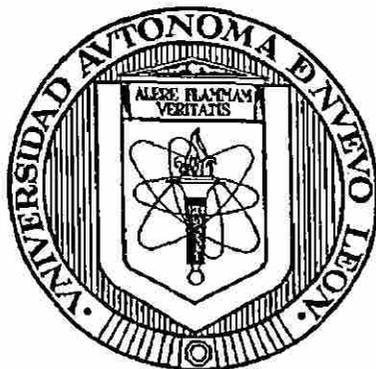
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR
DE RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS**

Por

ANABEL ALVAREZ MÉNDEZ

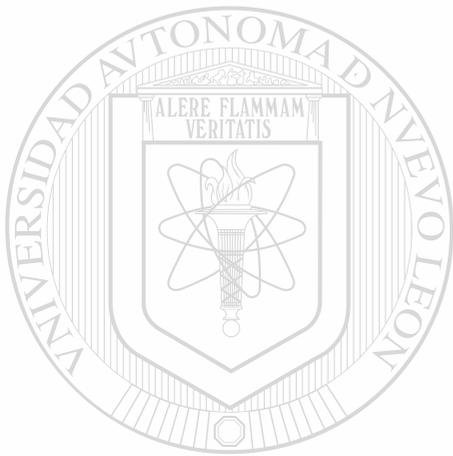
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica ®
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Diciembre, 2007

1465115



TD
Z5521
FCQ
2007
.A75



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



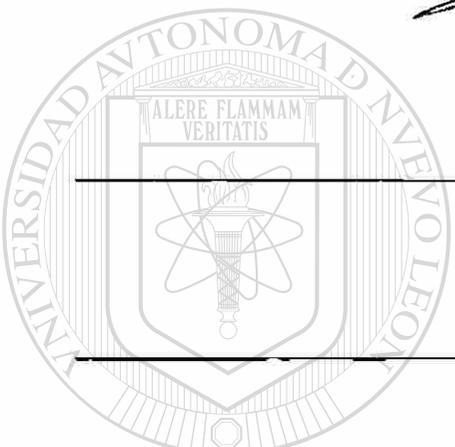
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE
RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS**

Aprobación de la Tesis:



Dr. Luis Carlos Torres González
Director de Tesis



Evaluador de Tesis

Evaluador de Tesis

Evaluador de Tesis

Evaluador de Tesis

Sub-director de Estudios de Postgrado

RESUMEN

Anabel Alvarez Méndez

Fecha de Graduación: Diciembre 2007

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS.

Número de páginas: 130

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con especialidad en Ingeniería Cerámica.

Área de Estudio: Ciencias de los materiales

Propósito y Método del Estudio: El control de los procesos de la cinética de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios, que conduzca a la producción de una gama de materiales con propiedades prometedoras, reviste importancia científica y tecnológica. Por tal motivo, y tratando de aportar un beneficio ecológico a la sociedad, el propósito de este trabajo fue llevar a cabo un estudio de la cinética de cristalización en la síntesis de vitrocerámicos, partiendo de tres residuos industriales inorgánicos de alto nivel de generación en la zona noreste de México. Éste se realizó por análisis térmico diferencial, bajo condiciones no isotérmicas. Los datos se analizaron por los métodos de Ozawa y de Augis-Bennett para calcular el parámetro de Avrami, n , relacionado con el mecanismo dominante de cristalización, y por el método de Kissinger modificado por Bansa! y col. para evaluar la energía de activación de la cristalización. Los mecanismos dominantes de cristalización y las microestructuras desarrolladas se caracterizaron por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). La evolución de las fases cristalinas se evaluó por difracción de rayos-X en polvos. Las propiedades de los vitrocerámicos sintetizados, tales como resistencia al ataque químico y microdureza Vickers, se determinaron por medio del Procedimiento de Lixiviación Característica de Toxicidad, apéndice I, sección 40 CFR 268 de la EPA y por la norma ASTM E384-89, respectivamente.

Contribuciones y Conclusiones: Durante la síntesis de vitrocerámicos partiendo de residuos industriales, se caracterizó la cinética de cristalización, elucidando parámetros cinéticos y los mecanismos dominantes del proceso de cristalización. Los mecanismos calculados a través del análisis cinético, se confirmaron por MO y MEB. Se logró cambiar el mecanismo de cristalización de superficial a volumétrico con la incorporación de dos agentes nucleantes al vidrio base. Se confirmó que las propiedades de los vitrocerámicos preparados fueron superiores a las del vidrio de partida y comparables a otros estudios, en virtud de las fases cristalinas desarrolladas. Se incorporaron con éxito tres residuos industriales inorgánicos de alto volumen de generación en la zona noreste del país, constituyendo un 85.9% en peso de la masa vitrificable, lo que representaría, de realizarse su producción industrial, retirar del medio ambiente una cantidad importante de dichos residuos. Así, la combinación del proceso vitrocerámico con el reciclaje de residuos industriales representa una solución adecuada al problema del deterioro medio ambiental producido por varias actividades industriales, dándole valor comercial a los residuos.

FIRMA DEL ASESOR:



TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Reciclaje de Residuos Sólidos Industriales	1
1.2 Residuos Utilizados	4
1.3 Composición Seleccionada.....	6
1.4 Los Piroxenos.....	6
1.5 Los Materiales Vítreos.....	8
1.5.1 Definición de Vidrio	8
1.5.2 El Diagrama Entalpía/Temperatura.....	9
<hr/>	
1.6 Teoría Cinética de la Formación de Vidrio	13
1.6.1 Velocidad de Nucleación	13
1.6.2 Velocidad de Crecimiento Cristalino.....	15
1.7 Los Materiales Vitrocerámicos.....	15
1.7.1 El Proceso Vitrocerámico.....	16
1.8 Antecedentes de Investigaciones sobre Vitrocerámico	18
1.8.1 Historia de los Vitrocerámicos.....	18
1.8.2 Investigaciones sobre Vitrocerámicos a Partir de Residuos	20
1.9 Hipótesis	29
1.10 Objetivos.....	29

1.10.1	Objetivo General	29
1.10.2	Objetivos Particulares	30
1.11	Relevancia del Trabajo.....	30
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.1	Recolección y Muestreo de Residuos Industriales	31
2.2	Caracterización de Residuos	32
2.2.1	Composición Química.....	32
2.2.2	Mineralogía	33
2.2.3	Estabilidad Térmica	34
2.3	Preparación del Vidrio.....	35
2.4	Cinética de Cristalización Total por DTA/DSC	36
2.4.1	Modelo Termoanalítico.....	38
2.4.1.1	Cristalización Isotérmica	38
2.4.1.2	Cristalización no Isotérmica	40
2.4.2	Elucidación de Parámetros Cinéticos y Parámetro de Avrami .	43
2.4.3	Método de Ray y Day para Determinación de Curvas de Nucleación.....	44
2.4.4	Curva de Nucleación Máxima.....	45
2.4.5	Efecto del Tamaño de Partícula.....	45
2.4.6	Efecto de Cr ₂ O ₃ y Sb ₂ O ₃ sobre la Cristalización	46
2.5	Síntesis y Caracterización de Vitrocerámicos	47
2.5.1	Síntesis de Vitrocerámicos	47
2.5.2	Difracción de Rayos-X.....	47

2.5.3	Microscopía Óptica	48
2.5.4	Microscopía Electrónica	48
2.5.4.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	48
2.5.4.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	49
2.5.5	Resistencia al Ataque Químico	50
2.5.6	Resistencia Mecánica	51

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de Residuos

3.1.1 Composición Química.....

3.1.2 Mineralogía

3.1.3 Estabilidad Térmica

3.2 Síntesis y Caracterización del Vidrio de Partida.....

3.3 Cinética de Cristalización Total por DTA.....

3.3.1 Experimentos no Isotérmicos por DTA.....

3.3.1.1 Vidrio sin Agente Nucleante

3.3.1.1.1 Efecto del Tamaño de Partícula en Vidrio sin Agentes Nucleantes

3.3.1.1.2 Elucidación de Parámetros Cinéticos y Parámetro de Avrami

3.3.1.2 Vidrios con Agentes Nucleantes

3.3.1.2.1 Vidrio con Cr₂O₃ como Agente Nucleante ..

3.3.1.2.1.1 Curva de Nucleación Máxima ..

3.3.1.2.2 Vidrio con Sb₂O₃ como Agente Nucleante .

3.4	Síntesis y Caracterización de Vitrocerámicos	80
3.4.1	Síntesis de Vitrocerámicos.....	80
3.4.1.1	Vidrio con Cr ₂ O ₃	80
3.4.1.2	Vidrio con Sb ₂ O ₃	80
3.4.2	Difracción de Rayos-X en polvos.....	80
3.4.2.1	Vidrio con Cr ₂ O ₃	80
3.4.2.2	Vidrio con Sb ₂ O ₃	85
3.4.3	Microscopía Óptica	85
3.4.3.1	Vidrio sin Agente Nucleante.....	85
3.4.3.2	Vidrio con Cr ₂ O ₃	87
3.4.3.3	Vidrio con Sb ₂ O ₃	89
3.4.4	Microscopía Electrónica.....	90
3.4.4.1	MEB de Vidrio sin Agentes Nucleantes.....	90
3.4.4.2	Vidrio con Cr ₂ O ₃	91
3.4.4.3	Vidrio con Sb ₂ O ₃	94
3.4.5	TEM de Vidrio con Cr ₂ O ₃	95
3.4.6	Resistencia al Ataque Químico del Vidrio con Cr ₂ O ₃	95
3.4.7	Resistencia Mecánica del Vidrio con Cr ₂ O ₃	98
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	100
	BIBLIOGRAFÍA.....	105
	APÉNDICES.....	114

APÉNDICE A.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVOS Y ANÁLISIS TÉRMICOS DIFERENCIALES/TERMOGRAVIMÉTRICOS SIMULTÁNEOS DE LOS RESIDUOS UTILIZADOS	115
APÉNDICE B.- CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO SIN AGENTES NUCLEANTES A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA	119
APÉNDICE C.- CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO CON 0.5% EN PESO DE Cr_2O_3 A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA	122
APÉNDICE D.- CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO CON 2% EN PESO DE Sb_2O_3 A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA	125



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Composición Química de Residuos Utilizados, Base Óxidos	55
II. Fases Cristalinas Presentes en Residuos Utilizados.....	55
III. Estabilidad Térmica de los Residuos hasta 1200°C.....	56
IV. Parámetros Cinéticos de Vidrio Basado en Residuos, sin Agente Nucleante.....	64
V. Parámetros Cinéticos de Vidrio Basado en Residuos con 0.5% de Cr ₂ O ₃	72
VI. Parámetros Cinéticos de Vidrio Basado en Residuos con 2% de Sb ₂ O ₃	78
VII. Pérdida de Peso de Vidrios y Vitrocerámicos por 24 h en HCl y Na ₂ CO ₃ a 95°C	97
VIII. Microdureza Vickers de Vidrio de Partida y de Vitrocerámico.....	99

LISTA DE FIGURAS

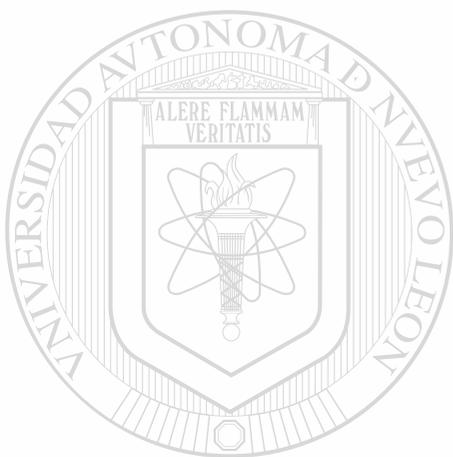
Figura	Página
1. Estructura de los piroxenos, SiO_3	7
2. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio.....	10
3. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino, u , y de la velocidad de nucleación, I , con la temperatura, T	14
4. Tratamiento térmico en un proceso vitrocerámico.....	17
5. Exoterma típica de cristalización mostrando el método para calcular la fracción de volumen cristalizada, α_1 , en el tiempo t_1	40
<hr/>	
6. Método para calcular el exponente de Avrami, n , utilizando una exoterma de cristalización de DTA/DSC.....	43
7. Composición seleccionada en el sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con contenido constante del 10% de Al_2O_3	57
8. Vidrio de partida.....	57
9. Difractograma del vidrio de partida mostrando patrón amorfo característico.....	58
10. Termograma del vidrio de partida mostrando transición vítrea característica.....	58

11.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 45 μm	60
12.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 462 μm	60
13.	Exotermas de DTA para diferentes tamaños de partícula de vidrio sin agente nucleante, obtenidas a una velocidad de calentamiento de 15°C·min ⁻¹	62
14.	Gráficas de Kissinger para vidrio piroxeno sin agente nucleante para diferentes tamaños de partícula, a velocidades de calentamiento entre 5 y 25°C·min ⁻¹ ($n=m=1$).....	63
15.	Determinación de la cantidad óptima de Cr ₂ O ₃ usada como agente nucleante.....	66
16.	Exotermas de DTA a diferentes tamaños de partícula, para vidrio con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , obtenidas a una velocidad de calentamiento de 5°C·min ⁻¹	67
17.	Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , obtenidas a un tamaño de partícula de 462 μm	68
18.	Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , obtenidas a un tamaño de partícula de 780 μm	68
19.	Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la primera exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , obtenidas a velocidades entre 5 y 25°C·min ⁻¹	70
20.	Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la segunda exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , obtenidas a velocidades entre 5 y 25°C·min ⁻¹	70
21.	Curva de nucleación máxima para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃	73

22.	Determinación de la cantidad óptima de Sb_2O_3 usada como agente nucleante.....	74
23.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 462 μm	75
24.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 780 μm	76
25.	Exotermas de DTA para diferentes tamaños de partícula de vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a una velocidad de calentamiento de $15^\circ C min^{-1}$	76
26.	Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^\circ C min^{-1}$	77
27.	Difractograma de vitrocerámico obtenido a $750^\circ C$ por 1 h y $1078^\circ C$ por 0.5 h	81
28.	Evolución estructural de vitrocerámicos obtenidos a $750^\circ C$ por 1 h y a $976^\circ C$ por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. W=Wollastonita, D=Dióxido.....	83
29.	Evolución estructural de vitrocerámicos obtenidos a $750^\circ C$ por 1 h y a $1078^\circ C$ por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. A=Anortita, W=Wollastonita, D=Dióxido	84
30.	Difractograma de vitrocerámico obtenido a $760^\circ C$ por 2 h y $1074^\circ C$ por 0.5 h	85
31.	Micrografías de monolitos de vidrio tipo piroxeno tratados térmicamente a $725^\circ C$ por 1 h y a $1054^\circ C$ por diferentes tiempos de cristalización ...	86
32.	Detalle de micrografía de vidrio tipo piroxeno tratada térmicamente a $725^\circ C$ por 1 h y a $1054^\circ C$ por 30 min.....	86

33.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratada térmicamente a 750°C por 1.5 h y a 976°C por 1 h, mostrando cristales en forma de estrella de tamaño moderado, embebidos en una matriz vítrea	88
34.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratada térmicamente a 680°C por 5 h y a 924°C por 20 minutos, mostrando cristales de 3-5 micrones embebidos en una matriz vítrea	88
35.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb ₂ O ₃ tratada térmicamente a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h	89
36.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno sin agente nucleante tratada térmicamente a 725°C por 2 h y a 1059°C por 1 h, mostrando cristales aciculares que crecen desde la superficie hacia el centro del monolito	90
37.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratado térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, mostrando separación de fases	91
38.	Espectro EDS de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratado térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, mostrando su composición.....	92
39.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratado térmicamente a 750°C por 2 h y a 1078°C por 1 h, mostrando una microestructura densa.....	93
40.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb ₂ O ₃ tratado térmicamente a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h, mostrando microestructura densa.....	94
41.	Micrografía de TEM de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , tratada térmicamente a 750°C por 1 h y a 1078°C por 0.5 h. La barra representa 100 nanómetros.....	95

42.	Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en HCl al 5% a $95 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$	96
43.	Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en Na_2CO_3 0.02 N a $95 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$	96
44.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno mostrando huella característica de indentación y parámetro α	98



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS

1.1 Reciclaje de Residuos Sólidos Industriales

Desde hace tiempo se ha desarrollado en las sociedades modernas una sensibilidad especial hacia la conservación del medio ambiente, por lo que se han multiplicado de forma considerable las investigaciones sobre el desarrollo de nuevas tecnologías que produzcan menor cantidad de residuos, y además permitan su reciclado.

El reciclaje es una actividad transformadora de desechos en nuevos productos que

genera una serie de beneficios secundarios: menor explotación de recursos vírgenes no renovables, ingreso de divisas a través de la explotación de materiales recuperados, generación de empleos y ahorros energéticos.

En la actualidad un gran volumen de diversos residuos se almacena en diferentes tipos de contenedores cerrados o en reservas selladas cerca de las plantas productivas. En Estados Unidos se realizan acciones gubernamentales y medioambientales para evitar problemas de contaminación, además de los problemas de espacio u ocupación del suelo (que ya es caro o escaso) en prácticamente todas las áreas en que han sido instaladas las industrias que generan estos residuos.

En Europa se tienen grandes avances en la materia. Las empresas integran consorcios para crear sistemas de recolección y reciclaje, en forma tal, que las materias primas regresan a ellas, con enormes dividendos económicos; es solamente una tarea de organización.

Sin embargo, en México la industria del reciclaje es mínima frente al potencial susceptible de ser aprovechado, ya que los residuos tanto urbanos como industriales, son un problema de grandes dimensiones al que no se le ha dado la importancia que merece. Paradójicamente, representan un valioso recurso al que se le pueden obtener grandes ganancias utilizando una materia prima abundante y fácil de conseguir.

Particularmente, en la zona norte de México se concentra la mayor parte de la industria maquiladora del país, destacándose Nuevo León como el estado fronterizo con mayor desarrollo industrial, crecimiento demográfico avanzado y considerado además como uno de los estados con mayor infraestructura para el desarrollo comercial entre México, Estados Unidos y Canadá.

El estado de Nuevo León está conformado por 51 municipios, 7 de los cuales forman el área metropolitana: Monterrey, Guadalupe, Apodaca, San Nicolás de los Garza, Santa Catarina, Escobedo y San Pedro Garza García. En éstos 7 municipios se concentra el 81.7% de la población del Estado, es decir, aproximadamente 3,500,000 habitantes distribuidos en una superficie de 236,963 hectáreas, equivalentes al 10% de la superficie total del Estado. El 96.8% de los establecimientos industriales del Estado, comprendiéndose no solo las grandes y medianas empresas, sino también las pequeñas y microempresas, se concentran en el área metropolitana. Actualmente y debido al acelerado crecimiento demográfico, junto con el desarrollo industrial que se ha venido

presentando en las últimas décadas, el área metropolitana produce diariamente poco más de 4,000 toneladas de desechos sólidos entre los que se comprenden, además de los industriales, los comerciales y domésticos.¹ Estos residuos representan una amenaza potencial si no se retiran de los sitios en los que se acumulan actualmente.

Por lo anterior, existen grandes oportunidades de abrir nuevos campos de investigación e inversión de los que se desconocen en realidad sus amplias posibilidades de aprovechamiento. Las empresas del futuro se dirigen al reciclaje de lo que hasta ahora se consideraba un estorbo. Por esta razón y para recuperar elementos valiosos, las compañías alrededor del mundo están trabajando en procesos de tratamiento de los desechos para producir materiales útiles y transformarlos en otras formas menos perjudiciales para el medio ambiente.²

Dada la gran cantidad de desechos industriales que se producen en nuestro país, se vislumbra atractivo el reciclaje de éstos para intentar obtener beneficios económicos y ecológicos al retirar del medio ambiente los residuos potencialmente nocivos para la salud de las comunidades.

En este contexto, el proceso vítreo y el vitrocerámico se perfilan como alternativas reales y útiles para el reciclado de residuos industriales y urbanos. El interés por utilizar las técnicas habituales de estos procesos, no solo en el extensamente usado almacenamiento de residuos radiactivos, sino también para otros tipos de residuos y su posible reciclado, se ha incrementado de forma importante en los últimos años. El máximo reto consiste en demostrar la utilidad del proceso y llegar a la producción de materiales capaces de competir en el mercado, impactando positivamente al medio

ambiente por un lado, con la desaparición de los depósitos existentes de tales residuos, y por otro, con el ahorro de recursos y materias primas naturales.

Para lograr ésto, en el presente estudio, desde el punto de vista tecnológico se pretende detectar a los residuos inorgánicos de mayor volumen de generación en la zona noreste del país, para consolidar su reciclaje a través de la síntesis de vitrocerámicos, impactando de forma positiva la conservación del medio ambiente. Así mismo, desde la perspectiva científica resulta atractivo elucidar los parámetros cinéticos y el mecanismo de cristalización en la síntesis de materiales vitrocerámicos.

1.2 Residuos Utilizados

Es importante mencionar que en México, una buena parte de los residuos industriales son mantenidos formando grandes montículos a campo abierto, estando en muchos casos a distancias cercanas de las unidades habitacionales, lo cual representa un peligro para la salud de los pobladores. Esto es porque cuando los residuos se

encuentran en forma de polvo fino, las corrientes de aire pueden transportarlos fácilmente y por lo tanto ser aspirados por las personas.

En otros casos más favorables *solo* desde el punto de vista del confinamiento de los residuos, cuando éstos llegan a ser enterrados en el subsuelo, eventualmente las corrientes subterráneas de agua pueden lixiviar algunos componentes tóxicos y transportarlos hasta los mantos freáticos, que posteriormente se integran en su destino final, para consumo humano o animal.

Existe otro tipo de residuos sólidos que se generan en nuestro país, como subproductos de un producto principal, los cuales, ya sea que se almacenan o simplemente se depositan ocupando grandes espacios de las empresas que los producen, ocasionándoles un enorme problema. Tal es el caso de las compañías beneficiadoras de minerales.

Los residuos seleccionados de la extensa búsqueda que se realizó, fueron:

- ***Ceniza volante*** (fly ash) de la central carboeléctrica de la Comisión Federal de Electricidad ubicada en Río Escondido, Coahuila. Es un residuo proveniente de la combustión del carbón, cuya energía se aprovecha para alimentar las turbinas que posteriormente generan energía eléctrica. Consiste en un polvo extremadamente fino y poco denso que actualmente se acumula en forma de grandes montículos al aire libre, en un extenso terreno aledaño a la planta de CFE. Su generación es de 135,000 toneladas mensuales, de las cuales solo una parte mínima se usa en el relleno de caminos y carreteras.
- ***Arena de cuarzo*** del Grupo Materias Primas, proveniente de su planta situada en Canoitas, Coahuila. Este es un producto fuera de especificaciones que se genera durante la extracción de la arena de cuarzo utilizable en la fabricación de vidrio. Debido a que se encuentra contaminado con carbón y por su alta concentración de hierro, este subproducto no ha encontrado alguna aplicación hasta el momento y solo se acumula en los terrenos de la planta. Se generan alrededor de 12,000 toneladas mensuales.
- ***Dolomita*** del Grupo Peñoles, de su planta ubicada en Laguna del Rey, Coahuila. Este también es un subproducto fuera de especificaciones debido a su granulometría, por lo cual no tiene ningún uso actual. Como en los casos

anteriores, solo se acumula dentro de la misma planta. Su generación es de 70,000 toneladas anuales.

1.3 Composición Seleccionada

Se seleccionó la composición (en peso) 55% de SiO_2 , 25% de CaO , 10% de MgO y 10% de Al_2O_3 por las siguientes razones: 1) Se ajusta a la composición química de los residuos industriales; 2) se ubica en el centro del campo primario de cristalización de la fase piroxeno del diagrama de fases del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ correspondiente al corte con contenido constante del 10% de Al_2O_3 . Ésto permitiría la formación de la fase a pesar de la variación de la composición química típica de los residuos, debido a la facilidad de formación de soluciones sólidas en estos materiales, lo que les permite conservar sus propiedades sin modificaciones substanciales. Se establece entonces un interés tecnológico, ya que el control sobre las especificaciones de las materias primas sería menos riguroso; 3) la fase tipo piroxeno formada exhibe buenas propiedades de resistencia mecánica y química; 4) permite la incorporación de una alta cantidad de residuos en la formulación del vidrio de partida (85.9% en peso), lo que conduciría directamente a retirar del medio ambiente una buena cantidad de estos residuos.

1.4 Los Piroxenos

Los silicatos son minerales de gran importancia ya que constituyen alrededor del 90% de la corteza terrestre. Se clasifican de acuerdo al arreglo del tetraedro de SiO_4 en: nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. En

los inosilicatos (del griego *ino*, cadena o hilo) los tetraedros de SiO_4 se pueden entrelazar por compartición de oxígenos, formando cadenas sencillas o dobles. En la estructura de cadenas sencillas, dos de los cuatro oxígenos de cada tetraedro de SiO_4 están compartidos dando una razón de $\text{Si}:\text{O}=1:3$.

Los piroxenos están incluidos dentro de los inosilicatos de cadenas sencillas, constituyendo un importante grupo de minerales. En la Figura 1 puede visualizarse su estructura conformada de cadenas paralelas de silicio-oxígeno que se extienden indefinidamente en la dirección *c*, unidas a través de cationes, principalmente Ca, Mg y Fe. La distancia que se repite a lo largo de las cadenas, ésto es, la dimensión *c* de la celda unitaria, es aproximadamente 5.3 Å.

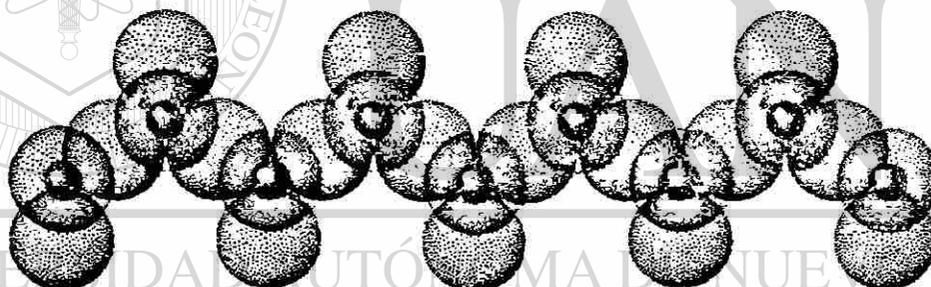


Figura 1. Estructura de los piroxenos, SiO_3 .

La estructura de cadena simple de los piroxenos puede representarse por la fórmula general: $\text{XY}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Las cadenas paralelas silicio-oxígeno se mantienen juntas por enlaces iónicos a través de los cationes X y Y. Los cationes X son grandes y cargados débilmente, generalmente Na y Ca en coordinación 8 con el oxígeno. Los cationes Y son más pequeños, produciendo coordinación 6 con el oxígeno, y pueden ser Mg, Fe^2 , Fe^3 , Al, Mn^2 o Mn^3 , o aún Li ó Ti. La introducción de un ión de mayor o menor carga

puede compensarse por una sustitución simultánea de Al por Si en los sitios tetraédricos. En general, los piroxenos son monoclinicos cuando los sitios X y Y están ocupados respectivamente por iones grandes y pequeños. Sin embargo, si los sitios X y Y están ocupados por iones pequeños, el resultado es una simetría ortorrómbica.

El grupo de los piroxenos está formado por la enstatita ($Mg_2Si_2O_6$), el hipersteno ($(Mg,Fe)_2Si_2O_6$), el diópsido ($CaMgSi_2O_6$), la hedenbergita ($CaFeSi_2O_6$), la augita ($XYSi_2O_6$), el espodumeno ($LiAlSi_2O_6$), la jadeíta ($NaAlSi_2O_6$) y la aegirina ($NaFeSi_2O_6$).

Las fases tipo piroxeno presentan interesantes propiedades tales como resistencia a la abrasión, resistencia mecánica y química altas³, que las convierten en candidatas para ser utilizadas en la industria de la construcción.⁴ Además tienen características promisorias para ser preparadas a partir de residuos industriales, por su tendencia hacia la formación de soluciones sólidas.

1.5 Los Materiales Vítreos

Puesto que los vitrocerámicos son materiales necesariamente producidos a partir de un vidrio, es necesario pues, primero definir un vidrio, cómo se forma éste, así como sus principales características.

1.5.1 Definición de Vidrio

El comportamiento especial de los vidrios y la peculiaridad del estado físico que les proporcionan cierta analogía con los sólidos cristalinos, pero que se asemejan mucho más a los líquidos, no permite enunciar con rigor una definición basada en conceptos físicos y estructurales. Por otra parte, la complejidad de la mayoría de los vidrios y la

diferente naturaleza química de los mismos, impiden definirlos con base a su composición. En el aspecto tecnológico, sus campos de aplicación son tan diversos que tampoco resulta fácil llegar a una unificación de criterios desde un punto de vista utilitario. Así mismo, existen modernos métodos de preparación, además del tradicional por enfriamiento de un fundido.

A estas limitaciones se debe que las diferentes definiciones propuestas resulten incompletas. Sin embargo, todos los vidrios comparten dos características comunes: carecen de arreglo atómico periódico de largo alcance y exhiben un comportamiento dependiente del tiempo denominado *transformación vítrea*. Este comportamiento ocurre en un intervalo de temperatura conocido como la región de transformación vítrea. Por lo tanto, un vidrio puede definirse como **'un sólido no cristalino que carece de estructura atómica periódica y que exhibe una región de comportamiento de transformación vítrea'**. Así, cualquier material, inorgánico, orgánico, o metálico, formado por cualquier técnica, que exhiba un comportamiento de transformación vítrea, es un vidrio.

1.5.2 El Diagrama Entalpía/Temperatura

Para discutir el comportamiento de la transformación vítrea es adecuado utilizar diagramas de entalpía o volumen vs. temperatura como el que se muestra en la Figura 2. Ya que la entalpía o el volumen se comportan de forma similar, la elección de la ordenada es algo arbitraria. En cualquiera de los casos, se considera un volumen pequeño de un líquido a una temperatura por debajo de su temperatura de fusión. A medida que se enfría el líquido, la estructura atómica del fundido cambiará

gradualmente y será una característica de la temperatura exacta a la cual se mantiene el fundido.

Enfriando a cualquier temperatura por debajo de la temperatura de fusión del cristal, normalmente resultaría en la conversión del material al estado cristalino, con la formación de un arreglo atómico periódico de largo alcance. Si ésto ocurre, la entalpía disminuirá abruptamente hasta el valor apropiado para el cristal. Si se continúa enfriando el cristal, disminuirá más su entalpía debido a su capacidad calorífica.

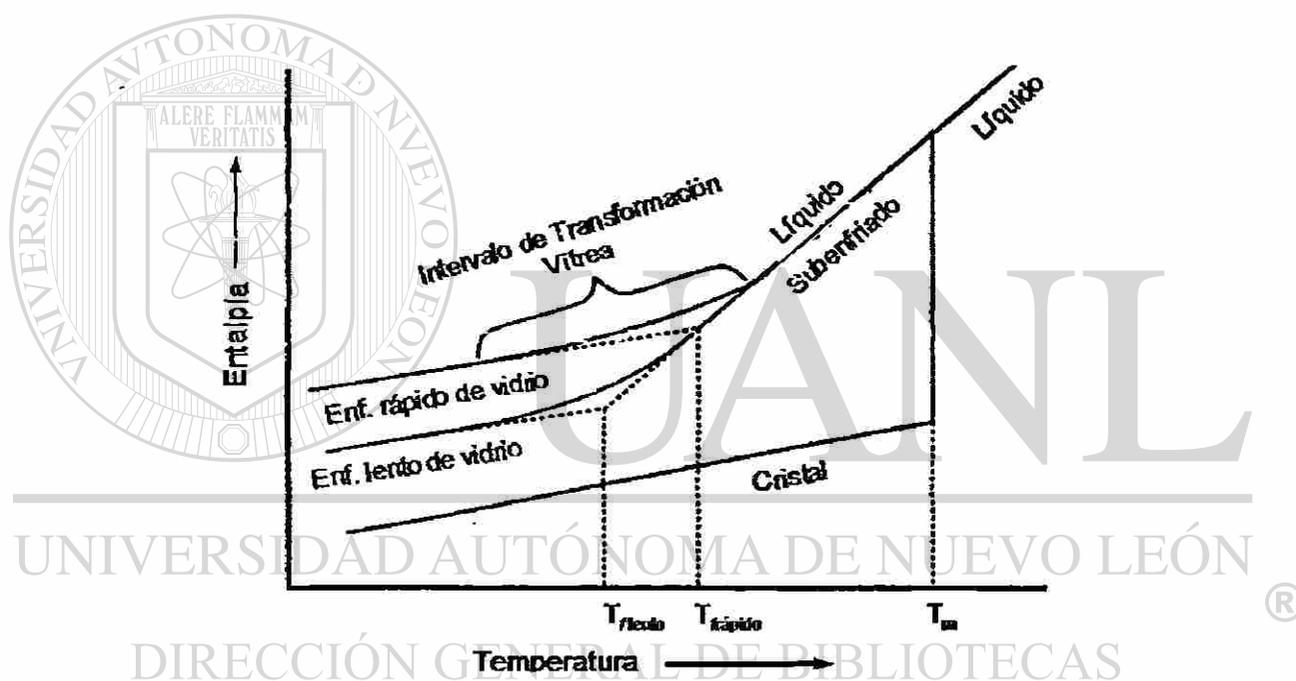


Figura 2. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio.

Si el líquido puede ser enfriado por debajo de la temperatura de fusión del cristal sin que ocurra la cristalización, se obtiene un líquido subenfriado. La estructura del líquido continúa acomodándose a medida que disminuye la temperatura, pero no ocurre una disminución abrupta de la entalpía debido a que ocurre un arreglo

estructural discontinuo. A medida que el líquido se enfría más, la viscosidad aumenta. Este incremento de la viscosidad eventualmente llega a ser tan grande que los átomos ya no pueden reacomodarse completamente a la estructura del líquido en equilibrio, durante el tiempo permitido por el experimento. La estructura comienza a revestirse de la que estaría presente si se le diera suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio. La entalpía se comienza a desviar desde la línea de equilibrio, siguiendo una curva cuya pendiente disminuye gradualmente, hasta que eventualmente llega a determinarse por la capacidad calorífica del líquido subenfriado, es decir, la viscosidad se hace tan grande que la estructura del líquido se fija y ya no depende de la temperatura. La región de temperatura existente entre los límites donde la entalpía es la del líquido en equilibrio y la del sólido congelado se conoce como la *región de transformación vítrea*. El líquido subenfriado ahora es un vidrio.

Debido a que la temperatura donde la entalpía se desvía de la curva de equilibrio está controlada por la viscosidad del líquido, es decir, por factores cinéticos, el uso de una velocidad de enfriamiento menor permitirá a la entalpía seguir la curva de equilibrio a una temperatura menor. La región de transformación vítrea se desplazará a temperaturas menores y la formación de un líquido subenfriado, o vidrio, no ocurrirá sino hasta una temperatura más baja. El vidrio obtenido tendrá una entalpía menor que la obtenida con una velocidad de enfriamiento más rápida. El arreglo atómico será el característico del líquido en equilibrio a una temperatura más baja que la del vidrio enfriado más rápidamente.

Aunque la transformación vítrea realmente ocurre en un intervalo de temperatura, es conveniente definir un término que permita expresar la diferencia en historia térmica

entre estos dos vidrios. Si se extrapolan las líneas del vidrio y del líquido subenfriado, se intersectan en una temperatura definida como la *temperatura ficticia*, T_f . Ver Figura 2. Se considera que la estructura del vidrio es aquella de la del líquido en equilibrio a la temperatura ficticia. Aunque el concepto de temperatura ficticia no es un método completamente satisfactorio para caracterizar la historia térmica de los vidrios, proporciona un parámetro útil para la discusión del efecto de los cambios en la velocidad de enfriamiento sobre la estructura y propiedades del vidrio.

Adicionalmente se requiere definir un término que se utiliza comúnmente. Como se indicó antes, la transformación vítrea ocurre en un rango de temperaturas y no puede caracterizarse por una sola temperatura. Sin embargo es conveniente utilizar la temperatura como una indicación del inicio de la región de transformación vítrea durante el calentamiento de un vidrio. Esta temperatura la cual es llamada *temperatura de transformación vítrea* (T_g) o *temperatura de transición vítrea*, se define por los cambios en las curvas de análisis térmico o de expansión térmica. Estos

cambios se deben a la diferencia de la capacidad calorífica entre el sólido y el sólido viscoelástico. Así mismo también puede detectarse por mediciones de conductividad eléctrica. El valor obtenido para T_g es una función de la velocidad de calentamiento utilizada en las mediciones y no puede considerarse como una verdadera propiedad del vidrio. Sin embargo se puede considerar a T_g como un indicador útil de la temperatura aproximada en la que el líquido subenfriado se convierte en un sólido durante el enfriamiento, o a la inversa, donde el sólido comienza a comportarse como un sólido viscoelástico en el calentamiento.

1.6 Teoría Cinética de la Formación de Vidrio

En la actualidad está bien establecido que *todos los líquidos*, incluyendo el agua y los metales fundidos, pueden ser vitrificados si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente rápida para evitar la cristalización (también llamada devitrificación) por debajo del punto de congelación. La cristalización requiere *primero* la formación de un número mensurable de núcleos, y *luego* la ocurrencia de una velocidad de crecimiento cristalino medible.

Para determinar si un sistema formará vidrio (es decir, que no tendrá una cierta fracción en volumen mínima de cristales), se requieren los siguientes pasos:

1. Calcular la velocidad de nucleación, I , en función de la temperatura.
2. Calcular la velocidad de crecimiento cristalino, u , en función de la temperatura.
3. Combinar 1 y 2 para determinar la fracción de volumen de cristalización, cuando la masa se mantiene a una determinada temperatura en un intervalo de tiempo dado.

1.6.1 Velocidad de Nucleación

Un núcleo es el precursor de un cristal. (Un cristal es un ensamble de átomos en un arreglo regular y periódico, con planos de crecimiento reconocibles). Un núcleo es también un ensamble periódico de átomos, pero no tiene planos de crecimiento reconocibles. La nucleación ocurre porque los átomos están vibrando y moviéndose como resultado de la energía térmica en el sistema. Si cada vibración atómica permite al átomo unirse a un núcleo, la velocidad de nucleación, I , sería simplemente nv por unidad de volumen por segundo, donde n es el número de átomos (por unidad de volumen) y v es la frecuencia de vibración atómica (por segundo).

Pueden definirse dos tipos de nucleación:

1. Nucleación homogénea. La probabilidad de ensamblaje de un número de átomos para formar un grupo que conduce a la disminución de la energía libre neta del sistema, es igual en cualquier parte de todo el material.
2. Nucleación heterogénea. El ensamblaje ocurre sobre superficies preexistentes de materiales "extraños".

En la Figura 3 se grafican I e u vs. T . La curva I vs. T tiene forma de campana la cual alcanza un máximo en I un poco debajo de T_2 y alcanzando cero asintóticamente en ambos extremos de alta y baja temperatura. Se acostumbra mostrar una "zona metaestable de subenfriamiento" debajo de T_2 que corresponde a una región donde los núcleos presentes son tan pocos que no pueden detectarse por un instrumento de medición.

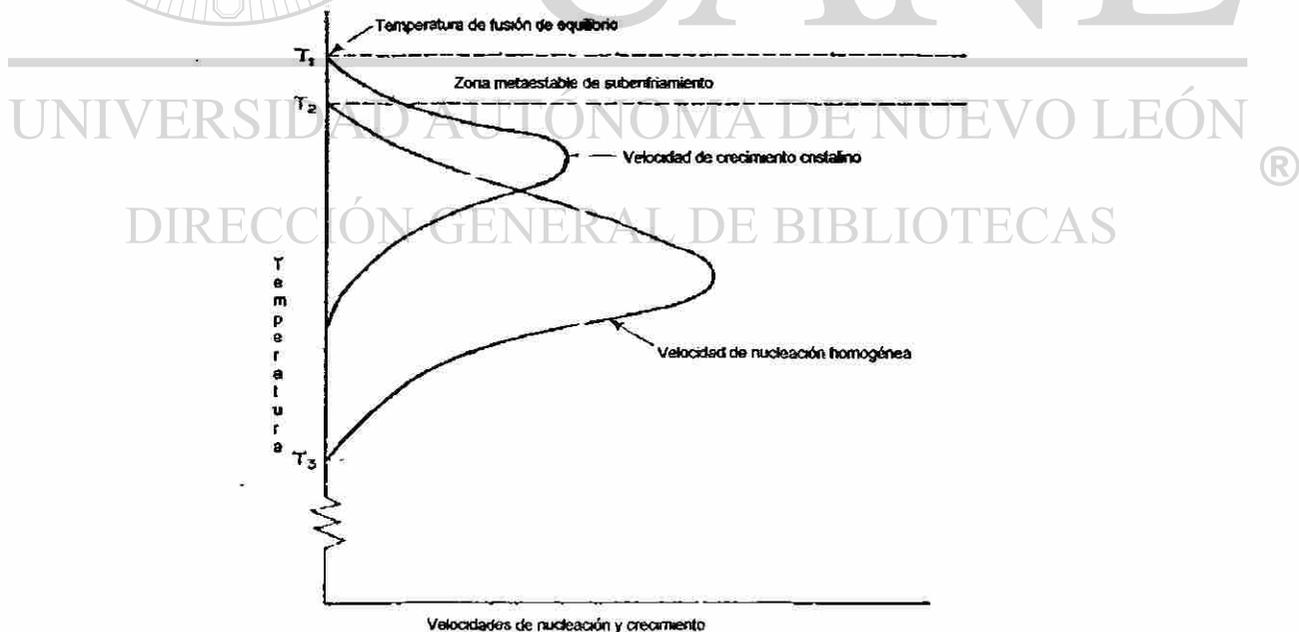


Figura 3. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino, u , y de la velocidad de nucleación, I , con la temperatura, T .

1.6.2 Velocidad de Crecimiento Cristalino

Una vez que se ha formado un núcleo con el tamaño crítico, puede ocurrir el crecimiento del cristal por la depositación de capas atómicas. El crecimiento dependería claramente en qué tan rápido pueden difundirse los átomos desde el líquido hacia la interfase.

Como se puede observar en la Figura 3, el pico $I-T$ aparece a una temperatura menor que el pico $u-T$. Ya que la nucleación debe preceder al crecimiento cristalino para que exista la cristalización, es claro que la extensión del traslape entre las dos curvas en general da la capacidad de un líquido para formar vidrio durante el enfriamiento: entre más pequeño sea el traslape, más fácil es la formación de vidrio.

El argumento esencial de la teoría cinética para la formación de vidrio es que la velocidad de enfriamiento sea mayor o igual que la velocidad de enfriamiento crítica. En resumen, no se pregunta sobre qué características estructurales de las sustancias estimulan la formación de vidrio. Se asume que todas las sustancias pueden llevarse hasta un estado amorfo. La única pregunta que se hace es, cuál es la velocidad de enfriamiento mínima que se requiere para evitar un grado perceptible de cristalización (o devitrificación).

1.7 Los Materiales Vitrocerámicos

Los vitrocerámicos son sólidos policristalinos obtenidos por la cristalización controlada de vidrios. La cristalización se logra sometiendo vidrios a un tratamiento térmico cuidadosamente regulado que produce la nucleación y el crecimiento de fases cristalinas dentro de éste. En muchos casos, el proceso de cristalización puede casi completarse, pero una pequeña proporción de vidrio residual está siempre presente.

En los vitrocerámicos, las fases cristalinas se producen enteramente por crecimiento cristalino a partir de una fase vítrea homogénea, y ésto los distingue de los cerámicos tradicionales, en los cuáles la mayor parte del material cristalino se introduce cuando se prepara la composición cerámica, aunque puede ocurrir algo de recristalización o pueden surgir nuevos tipos de cristales debido a las reacciones en estado sólido. Los vitrocerámicos se distinguen de los vidrios por la presencia de cantidades mayoritarias de cristales, mientras que los vidrios son amorfos.

La preparación exitosa de materiales vitrocerámicos depende especialmente de asegurar la formación de un número suficientemente grande de núcleos cristalinos, los cuales se encuentran distribuidos uniformemente en todo el volumen del vidrio y que continúan creciendo a una temperatura mayor, hasta que la fase cristalina ocupa un volumen que normalmente está entre un 50% y 95-98% del volumen original de vidrio. Los vidrios iniciales para la preparación de materiales vitrocerámicos, usualmente vidrios de óxidos inorgánicos, se preparan de la manera usual, es decir, enfriando un fundido formador de vidrio después de formado previo. Así, es característico para la preparación de vitrocerámicos que la sustancia de partida sea un vidrio, el cual cambia a un material policristalino de grano fino con propiedades requeridas, como resultado de un tratamiento térmico controlado.

1.7.1 El Proceso Vitrocerámico

Consiste en la fusión de un vidrio de una composición dada, incorporando los nucleantes apropiados y el formado del artículo en su conformación final, utilizando técnicas comunes de fabricación de vidrio, tales como: prensado, vaciado, rolado,

hilado, etc. Después del recocido para eliminar esfuerzos, se les aplica un tratamiento térmico a los especímenes, como el que se muestra en la Figura 4.

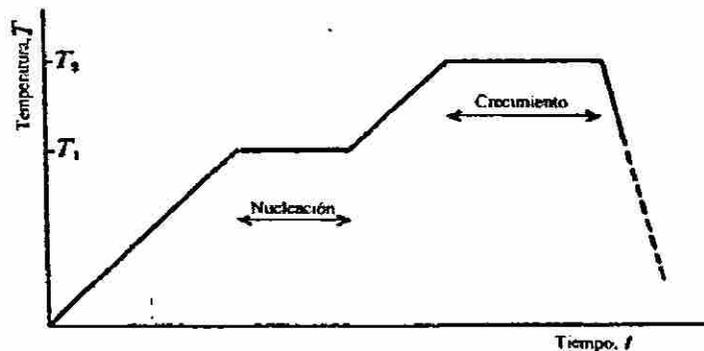


Figura 4. Tratamiento térmico en un proceso vitrocerámico.

En la primera etapa, el objeto es calentado a una velocidad de $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente (o la temperatura de recocido) hasta la temperatura de nucleación T_1 y es mantenida por un tiempo dado. La temperatura óptima de nucleación se determina experimentalmente y corresponde generalmente a una viscosidad en el rango $10^{11}-10^{12}$ dPas.

Al final de la etapa de nucleación, la temperatura se incrementa a una velocidad inferior a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a la temperatura óptima de crecimiento T_2 . Esta temperatura se selecciona para el desarrollo máximo de la fase cristalina, sin que exista deformación del material por flujo viscoso. Generalmente es $25-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura de disolución de la fase cristalina. Después de mantenerlo a esta temperatura por el tiempo requerido (determinado experimentalmente), el objeto cristalizado puede enfriarse rápidamente ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) hasta temperatura ambiente sin necesidad de tratamiento adicional de recocido.

El perfeccionamiento del proceso vitrocerámico consiste esencialmente en estudiar los detalles de las condiciones de devitrificación, para determinar las temperaturas de nucleación y crecimiento.

Como resultado del tratamiento térmico controlado, el vidrio inicial se convierte en un material policristalino en el cual las propiedades finales dependen directamente de la naturaleza de las fases cristalinas desarrolladas, el grado de cristalinidad final logrado, el tamaño de los cristales, etc. La naturaleza de las fases depende no sólo del vidrio base, sino del tratamiento térmico. Frecuentemente se observan fases que no están en equilibrio así como transformaciones que involucren varias fases cristalinas sucesivas.

1.8 Antecedentes de Investigaciones sobre Vitrocerámicos

A continuación se describen las investigaciones previas que se han realizado desde la preparación de los primeros vitrocerámicos, hasta los más recientes estudios efectuados sobre su producción a partir de residuos.

1.8.1 Historia de los Vitrocerámicos

El desarrollo de vitrocerámicos es relativamente reciente aunque se sabe desde hace mucho que la mayoría de los vidrios pueden ser cristalizados o devitrificados, si se calientan por suficiente tiempo a una temperatura adecuada. En 1739, este conocimiento condujo a Réaumur, un químico francés, en los primeros intentos para producir materiales policristalinos a partir de vidrio.⁵ Demostró que si se empacaban botellas de vidrio dentro de una mezcla de arena y yeso y se calentaban al rojo por varios días, éstas se convertían en objetos opacos parecidos a la porcelana. Aunque

Réaumur fue capaz de convertir vidrio en un cerámico policristalino, no logró el control del proceso de cristalización, el cual es necesario para la producción de vitrocerámicos verdaderos. Estos materiales tenían baja resistencia mecánica y se deformaban durante el proceso de tratamiento térmico.

En 1930, científicos de la antigua Unión Soviética estudiaron la posibilidad de utilizar rocas naturales para obtener vidrios cristalizados. En 1955, Longu y Popescu investigaron el proceso de cristalización homogénea del vidrio para obtener un material no transparente de aspecto porcelánico.

Airededor de 200 años después del trabajo de Réaumur, la investigación llevada a cabo por S.D. Stookey de Corning Glass Works en los Estados Unidos, condujo al desarrollo de los vitrocerámicos en su forma actual. El primer paso importante fue el descubrimiento de los vidrios fotosensibles. Estos contienen pequeñas cantidades de oro, cobre o plata que pueden precipitarse en forma de cristales muy pequeños durante el tratamiento térmico de los vidrios. La precipitación ocurre más fácilmente si los

vidrios se irradian con luz ultravioleta antes del tratamiento térmico y, puede producirse una imagen fotográfica en el vidrio, por irradiación selectiva, usando una máscara o negativo.

Stookey hizo un importante descubrimiento básico al calentar un vidrio opacificado hasta una temperatura mayor que la normalmente empleada en el proceso de tratamiento térmico. Se encontró que en lugar de fundir, el vidrio se transformó en un material cerámico, opaco, policristalino, con características marcadamente superiores tales como resistencia mecánica y aislamiento eléctrico mayores, en comparación con las del vidrio original. La conversión de vidrio a cerámico se logró sin deformación de

los artículos y solo con pequeños cambios dimensionales. Este material se consideró como el primer vitrocerámico verdadero.

Entre los años 1960 y 1975 tiene lugar un importante desarrollo en la investigación y comercialización de los materiales vitrocerámicos, pudiéndose considerar esta época como la "*Era Dorada*" de los vitrocerámicos, la cual es seguida por un declive entre los años 1975 y 1985 que coincide con el apogeo de la cerámica avanzada y de los superconductores.

Desde 1985 ha habido un relanzamiento en el estudio de los materiales vitrocerámicos, desarrollándose nuevas formas de procesamiento y aplicaciones para estos materiales.⁶

En la ex-Unión Soviética han adquirido un gran desarrollo industrial los materiales vitrocerámicos obtenidos por cristalización de rocas y de escorias fundidas.^{7,8}

1.8.2 Investigaciones sobre Vitrocerámicos a Partir de Residuos

En 1982 V.A. Karyakin y col.⁹ produjeron vitrocerámicos de espinela-piroxeno a partir de cenizas de carbón y escorias, los cuales exhibían excelentes propiedades de resistencia al desgaste por abrasión. Por su parte, V.E. Trunaev¹⁰ sintetizó vitrocerámicos utilizando escorias con alto contenido de hierro provenientes de la producción de plomo, con propiedades físicas y químicas competitivas respecto a las de productos existentes en el mercado. Las fases cristalinas responsables de estas propiedades fueron: piroxeno, magnetita, almandina y magnesioferrita.

En 1994, R. Cioffi y col.¹¹ produjeron vitrocerámicos a partir de ceniza volante de carbón, añadiendo Li_2O y calcularon por DTA la energía de activación para el crecimiento cristalino de $316 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un parámetro de Avrami de 2.8. Las fases cristalinas precipitadas fueron: solución sólida de eucryptita- β como fase principal y dióxido de silicio como fase minoritaria. También en ese año M. Pelino y col.¹² obtuvieron vitrocerámicos ricos en hierro, partiendo de gohetita, un residuo tóxico proveniente de la hidrometalurgia del zinc. Determinaron por DTA el valor de la energía de activación del proceso de cristalización en $250\text{--}440 \pm 25 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para vidrios con diferente contenido de hierro.

Vitrocerámicos de wollastonita y dióxido de silicio, así como de augita y anortita fueron sintetizados por L. Barbieri y col.¹³, a partir de ceniza volante de central de energía térmica, en 1997. Estos investigadores calcularon por DTA energías de activación de la cristalización entre 154 y $165 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los vitrocerámicos producidos exhibieron mejores propiedades térmicas y mecánicas que los comerciales. Ese mismo año, partiendo de gohetita, desperdicios de granito y pedacería de vidrio, M. Pelino y col.¹⁴ obtuvieron vitrocerámicos ricos en hierro, cuyas fases cristalinas presentes (piroxeno, magnetita y ferrita de zinc) le confieren sus buenas propiedades de resistencia mecánica y al ataque químico. Por su parte, A.R. Boccaccini y col.¹⁵ sintetizaron vitrocerámicos de la familia de los piroxenos, con buenas propiedades de maquinabilidad, pero con baja resistencia al ataque químico, partiendo de cenizas de incinerador municipal.

Hacia 1998, L. Barbieri y col.¹⁶ prepararon productos vitrificados a partir de cenizas de incinerador municipal, mezclándolas en diferentes proporciones con pedacería de

vidrio industrial de desecho. Estos investigadores lograron productos parcialmente cristalizados, en la superficie, con fases cristalinas precipitadas de wollastonita, diópsido dendrítico, augita y anortita. En Turquía, adicionando TiO_2 como agente nucleante, M.L. Öveçoğlu¹⁷ produjo vitrocerámicos a partir de escorias de alto horno, con buenas propiedades de resistencia mecánica, producto de la formación de melilita.

En 1999, L. Barbieri y col.¹⁸ obtuvieron vidrios y vitrocerámicos coloreados con propiedades mecánicas comparables a las de los productos comerciales, partiendo de una mezcla hasta del 50% en peso de ceniza volante de carbón (italiana o española) y de pedacería de vidrio, así como de dolomita flotada. Por otro lado, A. Karamanov y col.¹⁹ prepararon vitrocerámicos por sinterización de vidrios con alto contenido de fierro a partir de jarosita, un residuo industrial peligroso. Ellos obtuvieron un 40% de fase cristalina con formación de solución sólida de piroxeno y magnetita en el volumen, y cristalización superficial con aspecto de granito, producto de la oxidación de FeO a Fe_2O_3 en su forma de hematita. En España, M. Romero y J.Ma. Rincón²⁰ sintetizaron vitrocerámicos ricos en fierro (aproximadamente 30% en peso) con un valor mayor que el correspondiente a los vitrocerámicos hechos a partir de escorias o rocas basálticas, partiendo de gohetita, dolomita y pedacería de vidrio. Estos vitrocerámicos tenían una apariencia negra e iridiscente, con formación de las fases cristalinas de magnetita y de ferrita de espinela de zinc. Por su parte, en Cuba, L. Uría y T. Eduardo²¹ obtuvieron vitrocerámicos a partir de ceniza de caña de azúcar, añadiendo calcita, magnesia, óxido de níquel y trióxido de cromo. Los productos cristalinos que ellos desarrollaron tenían propiedades fisicoquímicas muy similares a los vitrocerámicos producidos en base a escorias metalúrgicas ucranianas.

M. Romero y col.²² reportaron en el 2000, la factibilidad de utilizar cenizas de incineración de desechos domiciliarios británicos para producir vitrocerámicos de akermanita con TiO y $TiSi_2$. Estos vitrocerámicos resultaron con propiedades aceptables para aplicaciones como azulejos y para aquellas que requerían resistencia a la erosión. En Turquía, E. Erol y col.²³ desarrollaron materiales vitrocerámicos a partir de muestras de cenizas volantes de una planta turca de energía térmica, cuya única fase cristalina precipitada fue diópsido. Estos investigadores encontraron que propiedades tales como la resistencia al desgaste y la microdureza Vickers, disminuían con el aumento en el tiempo de residencia a la temperatura de nucleación durante la formación del vitrocerámico. Se sugieren aplicaciones para estos materiales como azulejos y recubrimientos. En ese mismo año, utilizando cenizas de fondo de incinerador municipal y/o ceniza volante de una planta de acero, así como pedacería de vidrio, L. Barbieri y col.²⁴ produjeron vitrocerámicos basálticos con buenas propiedades de resistencia al ataque químico, vía un mecanismo de devitrificación superficial. Las fases cristalinas precipitadas en la formación de los vitrocerámicos fueron wollastonita, diópsido, anortita y óxidos de hierro. En Italia, partiendo de cenizas de fondo de un incinerador municipal italiano y de pedacería de vidrio, L. Barbieri y col.²⁵ produjeron vitrocerámicos sinterizados y en volumen. El mecanismo de nucleación que encontraron fue del tipo superficial con formación de las fases cristalinas diópsido, anortita y wollastonita, sin importar el método de preparación de los vitrocerámicos. Con los productos sinterizados lograron abatir la cristalización ($850^{\circ}C$) hasta en $150^{\circ}C$, respecto a los vitrocerámicos preparados en volumen ($1000^{\circ}C$). Por otro lado, vitrocerámicos de silicatos y aluminosilicatos fueron obtenidos por L. Barbieri y col.²⁶ a partir de ceniza volante de centrales carboeléctricas españolas e italianas, escoria de

incinerador municipal italiano, dolomita y pedacería de vidrio. Todos los vidrios de partida mostraron buena tendencia a la cristalización con formación de fases cristalinas de anortita, albita, augita, diópsido, wollastonita, magnetita, magnesioferrita y maghemita. Estos investigadores reportaron valores de energía de activación para la cristalización entre 472 y 832 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, los cuales son típicos para los vidrios de aluminosilicatos. En ese mismo año, A. Karamanov y col.²⁷ encontraron que la relación $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ en vidrios preparados con gohetita, jarosita, polvo de horno de arco eléctrico, pedacería de vidrio, arena, piedra caliza y carbonato de sodio, juega un papel complejo en la cristalización de aquéllos. Las fases cristalinas precipitadas durante el proceso de cristalización fueron piroxeno y espinela, y su formación relativa dependía de la cantidad de carbón añadida a la mezcla. En Brasil, C. Fredericci y col.²⁸ encontraron por DSC y microscopía óptica (MO), que el mecanismo de cristalización de un vidrio producido a partir de escoria de alto horno, era predominantemente superficial. Ellos obtuvieron como fase cristalina principal a la melilita, con una pequeña cantidad de lamita y merwinita. La resistencia a la flexión, la dureza Vickers y la resistencia al ataque químico de los vitrocerámicos producidos, no mejoraron respecto a aquéllas del vidrio de partida.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Hacia el 2001, M. Erol y col.²⁹ prepararon vitrocerámicos tipo piroxeno partiendo de ceniza volante de central turca de energía térmica. Determinaron por el método no isotérmico una energía de activación de la cristalización de 312-318 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ la cual era independiente de la velocidad de calentamiento utilizada en el DTA. También A.V. Gorokhovskiy y col.³⁰ sintetizaron vitrocerámicos partiendo de lodos de la producción de fertilizantes y de ceniza de plantas de energía térmica. Ellos encontraron que en mezclas con diferentes proporciones de lodo/ceniza, cuando se aumentaba la cantidad

de lodo de fertilizante, se favorecía la formación de las fases cristalinas de fluoroapatita y cuspidina, las cuales producían una disminución en las propiedades mecánicas y químicas. Por su parte, investigadores italianos y españoles³¹ estudiaron la cinética de nucleación y cristalización de vidrios obtenidos a partir de mezclas de ceniza volante de carbón, pedacería de vidrio y escoria de dolomita, a través de curvas tiempo-temperatura-transformación (TTT). Los vitrocerámicos resultantes desarrollaron cristales aciculares y ramificados de wollastonita o una red de piroxeno dendrítico mezclado con anortita-feldespatos.

En el 2002, los investigadores Y.J. Park y col.³² sintetizaron vitrocerámicos tipo piroxeno a partir de ceniza de incinerador coreano de residuos sólidos municipales, adicionando 75% en peso de la ceniza, 20% de SiO_2 , 5% de MgO y 2% de TiO_2 como agente nucleante. Obtuvieron dióxido de silicio como fase cristalina principal, produciendo materiales con buenas propiedades mecánicas y químicas. Así mismo determinaron un valor de energía de activación de la cristalización de $499 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un parámetro de Avrami de 1.09, indicativo de que el mecanismo preferencial de la cristalización fue de tipo superficial. En España M. Romero y col.³³ investigaron el efecto del contenido del óxido de hierro sobre la cristalización de un vidriado vitrocerámico de dióxido de silicio, preparado con mezclas de una fritas comerciales de esta fase cristalina y un lodo de granito. Ellos encontraron que la distribución de los iones Fe^{+3} entre las fases cristalinas desarrolladas de franklinita y hematita, dependía del contenido de hierro en la mezcla de los residuos. En ese mismo año L. Barbieri y col.³⁴ estudiaron los procesos de nucleación y crecimiento cristalino de un vidrio del sistema $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con un 2% en peso de ceniza volante proveniente de hornos de plantas de acero. Ellos encontraron que la introducción de este desecho no afectaba al mecanismo de

cristalización de tipo superficial, ni a las fases cristalinas precipitadas, que eran dióxido y augita. Así mismo calcularon la energía de activación de la cristalización en 589 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Hacia el 2003 M. Erol y col.³⁵ sintetizaron vitrocerámicos utilizando solamente ceniza volante de una planta turca de energía térmica. Los productos obtenidos tenían propiedades tales como alta densidad, bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia mecánica y al ataque químico, que los hacían atractivos para usos industriales en construcción. La única fase cristalina responsable de tales propiedades fue el dióxido.

En el año 2005 A. A. Francis³⁶ estudió la cinética de cristalización de un vidrio preparado a partir de una escoria de alto horno egipcio. Estimó la energía de activación para la cristalización en $457.5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y en 2.21 el exponente de Avrami. Obtuvo tres fases cristalinas: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, gehlenita y dióxido, las cuales fueron responsables del buen desempeño de estos vitrocerámicos ante el ataque químico por

soluciones de NaOH al 10% a temperatura ambiente y a 70°C . En China, F. Peng y col.³⁷ prepararon vitrocerámicos a partir de ceniza volante de carbón de planta de energía térmica, con alto contenido de alúmina, incorporando aditivos fundentes como CaCO_3 , Na_2CO_3 y HBO_2 . Las fases cristalinas precipitadas durante los tratamientos térmicos fueron wollastonita y anortita, produciendo materiales con propiedades tales como densidad, coeficiente de expansión térmica, dureza y resistencia a la compresión, que los colocan con potencial para un amplio rango de aplicaciones en construcción.

En Italia, hacia el 2006, E. Bernardo y col.³⁸ prepararon vitrocerámicos vía sinterización a partir de tubos de rayos catódicos desmantelados, residuos de minería

procedentes de excavación de feldespato y caliza procedente de sistemas de abatimiento de fumantes de la industria vítrea. El mecanismo de cristalización que determinaron fue del tipo superficial y los productos obtenidos tenían propiedades comparables a las de los vitrocerámicos comerciales y las de las piedras naturales. Ese mismo año, E. Bernardo y col.³⁹ obtuvieron vitrocerámicos sinterizados partiendo de los mismos residuos mencionados en el trabajo anterior, cuya fase cristalina principal desarrollada era la sanidina, vía un mecanismo de cristalización superficial. Por sus propiedades mecánicas y apariencia, los productos obtenidos eran candidatos para su uso como materiales de construcción.

Recientemente, en Grecia, P. Kavouras y col.⁴⁰ sintetizaron vitrocerámicos con cristalización superficial, partiendo de polvo de horno de arco eléctrico, complementando los batches con SiO_2 , Na_2O y CaO . La fase cristalina principal que obtuvieron, responsable de la buena durabilidad química de los productos, fue la wollastonita. En México, E. Mejía-Ramírez y col.⁴¹ sintetizaron vitrocerámicos dentro de

la familia de $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos de NiO , partiendo de ceniza volante y de lodos galvánicos ricos en Ni . Las principales fases cristalinas precipitadas en sus productos fueron $(\text{MgO}_{0.4}\text{NiO}_{0.6})(\text{CaO}_{0.9}\text{NiO}_{0.1})\text{Si}_2\text{O}_6$, bunsenita, gehlenita, y soluciones sólidas de dióxido-hedenbergita. El contenido óptimo de NiO fue del 7% en peso, que produjo las mejores propiedades para su explotación. Estos mismos investigadores⁴² sintetizaron vidrios y vitrocerámicos en el sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ añadiendo hasta un 12% en peso de Cr_2O_3 a mezclas de lodos galvánicos secos de procesos de cromado, ceniza volante, escoria metalúrgica y polvo de piedra caliza. Los materiales obtenidos, que presentaron alta resistencia mecánica, química y al desgaste, resultaron ser candidatos para su uso como contenedores para

el confinamiento de residuos tóxicos. En Portugal, R.C.C. Monteiro y col.⁴³ prepararon vitrocerámicos sinterizados a partir de cenizas de fondo de incinerador de residuos sólidos municipales, siendo la wollastonita y el dióxido las principales fases cristalinas precipitadas. Sus productos exhibieron relativamente alta resistencia a la fractura y al choque térmico, así como una alta durabilidad química. En el Reino Unido, E. Gómez y col.⁴⁴ investigaron la viabilidad de la tecnología de plasma de corriente directa para el tratamiento térmico de residuos generados en los sistemas de abatimiento de la contaminación del aire, utilizados en los incineradores de residuos sólidos municipales. Así mismo determinaron las propiedades mecánicas y térmicas del producto final.

Como puede verse en los trabajos realizados sobre síntesis de vitrocerámicos a partir de residuos industriales alrededor del mundo, un número significativo de estudios solo reporta propiedades físicas y/o químicas de los vitrocerámicos sintetizados,^{9,10,14-17,21-25,30,35,37,41-44} o realizaron estudios microestructurales de éstos,^{20,27,33,41,43} sin abordar el estudio cinético. Si bien, otro grupo de investigaciones realizó caracterizaciones

cinéticas, éstas fueron incompletas.^{12,13,19,26,34} Otros estudiaron cinéticas de cristalización por medio de la construcción de diagramas de temperatura-tiempo-transformación, sin llegar a la determinación de parámetros cinéticos.^{18,31} Otros más estudiaron un solo residuo,^{29,36} sin una mejora en las propiedades físicas y/o químicas,^{11,28} o que exhibían únicamente cristalización superficial.^{32,38-40}

En México prácticamente no existen investigaciones científicas sobre el uso de residuos industriales, y por lo tanto, tampoco hay estudios cinéticos sobre vitrocerámicos sintetizados a partir de residuos industriales, los cuales, es importante recalcar, se generan en forma desordenada y no reglamentada. La variedad de

residuos disponibles es muy amplia, lo que implica que la gama de composiciones posibles también es muy extensa. Esto inherentemente conlleva a un gran número de familias de vitrocerámicos que pueden prepararse, y en consecuencia, es posible obtener una gran variedad de propiedades útiles para diversas aplicaciones.

En el presente proyecto se pretende establecer el reciclaje simultáneo de tres residuos, con la finalidad de eliminar del medio ambiente la mayor cantidad posible de éstos, a la vez que se realiza un estudio cinético minucioso para determinar parámetros cinéticos, que revisten importancia científica y tecnológica relevante.

Con base a todo lo expuesto anteriormente, se plantean la siguiente hipótesis, objetivos y relevancia del presente trabajo de investigación.

1.9 Hipótesis

Es posible sintetizar vitrocerámicos a partir de residuos industriales locales, haciendo uso de agentes nucleantes, asumiendo que las impurezas intrínsecamente presentes en los residuos no tienen una concentración suficiente para servir como centros de cristalización.

1.10 Objetivos

1.10.1 Objetivo General

- Realizar un estudio cinético de la cristalización en la síntesis de vitrocerámicos de la familia $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

1.10.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar vitrocerámicos partiendo de residuos sólidos inorgánicos de alto volumen de generación en la zona noreste del país.
- Estudiar comparativamente el efecto presencia-ausencia de dos agentes nucleantes sobre la cinética de cristalización de los vitrocerámicos sintetizados.
- Estudiar el efecto de la variación del tamaño de partícula sobre la cinética de cristalización.
- Evaluar la resistencia al ataque químico y la microdureza Vickers de los vitrocerámicos obtenidos.
- Establecer el reciclaje de tres residuos sólidos inorgánicos industriales, de alto volumen de generación, producidos en la región noreste del país.

1.11 Relevancia del Trabajo

- Sintetizar vitrocerámicos haciendo uso de residuos sólidos industriales de la región noreste del país.
- Establecer al proceso vitrocerámico como una alternativa de reciclaje de residuos industriales de alto volumen de generación en la región noreste del país, aportando con ello un beneficio ecológico a la sociedad.
- Caracterizar la cinética de cristalización, elucidando parámetros cinéticos y mecanismos dominantes, durante la síntesis de vitrocerámicos partiendo de residuos industriales.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Recolección y Muestreo de Residuos Industriales

La ceniza volante (fly ash) de la planta carboeléctrica de CFE utilizada en este proyecto, se colectó directamente de una de las salidas del ciclón donde se realiza la separación de ésta y de la ceniza de fondo. Se hizo a intervalos regulares de 10 minutos hasta completar una cantidad aproximada de 30 Kg, con la finalidad de obtener una muestra representativa de la composición química global. Cabe mencionar que también se podía coleccionar directamente de los numerosos y enormes montículos que se encuentran en los terrenos aledaños a la central carboeléctrica, sin embargo se

prefirió tomarla conforme se iba generando durante el proceso, ya que los montículos se encuentran al aire libre y existía la posibilidad de contaminación por algún agente atmosférico o polvo.

La arena de cuarzo del Grupo Materias Primas se muestreó torrando porciones de varios puntos, de la parte interna de diferentes montículos, procurando evitar la superficie más expuesta a la atmósfera. Tales montículos de residuo se localizan en los terrenos cercanos a la mina que lo produce.

La dolomita del Grupo Peñoles se colectó directamente de los grandes montículos cercanos a la veta de donde se extrae este material. Toda la dolomita al ser extraída,

es pasada por una serie de bandas transportadoras y tamices donde se realiza la separación del mineral por tamaño de partícula. Es en esta parte del proceso donde se rechaza la dolomita que no tiene el tamaño requerido, es decir, se va descartando la parte que denominan como finos y es la que se va acumulando en los terrenos de la mina. De estos montículos es de donde se tomó la muestra de la misma forma en que se hizo para la arena de cuarzo.

Previo a la caracterización de los tres residuos y con la finalidad de contar con un material homogeneizado tanto en composición química, como en tamaño de partícula, se realizó un cuarteo partiendo inicialmente de toda la muestra colectada hasta dejar al final, aproximadamente un kilogramo de cada residuo. Luego, tanto la arena de cuarzo como la dolomita fueron molidas por 5 minutos en un molino tipo *shatter box* Rocklabs modelo 1A, hasta obtener un polvo fino. No fue necesario moler la ceniza volante, ya que ésta se encontraba en forma de polvo fino desde su origen.

2.2 Caracterización de Residuos

Los residuos fueron caracterizados por tres diferentes técnicas, por medio de las cuales se determinó su composición química, mineralogía y estabilidad térmica.

2.2.1 Composición Química

Primeramente se determinó la humedad presente sometiendo cada muestra a calentamiento por tres horas a 110°C y las pérdidas por ignición a 1000°C por una hora, utilizando crisoles de fibra de cuarzo. La ceniza volante y la arena de cuarzo se disolvieron por digestión ácida con mezcla de HF y HClO₄. Ésta se realizó pesando aproximadamente 0.1 g del residuo sobre una cápsula de platino tarada y agregándole

10 mL de HF al 40% (Merck) más 2 mL de HClO₄ al 70-72% (Merck). Luego se calentó suavemente hasta sequedad. Después se agregaron 10 mL de una mezcla 1:1 de HCl concentrado:H₂O y se calentó suavemente hasta observar que no quedaban partículas sin disolver. En caso de existir partículas remanentes, se repetía el procedimiento desde la adición de más mezcla de HF+HClO₄.

El caso de la dolomita fue diferente, ésta se disolvió por fusión alcalina con metaborato de litio. Se inició pesando aproximadamente 1 g de metaborato de litio, 98% (Merck) sobre una cápsula de platino, luego se pesó 0.1 g de dolomita y se cubrió con otro gramo de metaborato. Se fundió por una hora a 1000°C. Después se colocó la cápsula con el fundido dentro de un vaso de precipitados y se agregaron 12.5 mL de una mezcla 1:1 de agua destilada con HCl fumante al 37% (Merck). Se cubrió toda la cápsula añadiendo más agua destilada y se calentó, agitando a la vez con un agitador magnético, hasta disolver el fundido.

Una vez disuelto cada residuo, su composición química fue determinada por espectrometría de emisión atómica por acoplamiento inductivo de plasma (ICP). Se utilizó un equipo Thermo Jarrell Modelo Ash Atom Scan 25.

2.2.2 Mineralogía

Las fases cristalinas presentes originalmente en cada residuo se determinaron por difracción de rayos-X en polvos (DRX), utilizando un difractómetro Siemens D5000 dotado con radiación CuK_α de longitud de onda 1.5406 Å y un juego de rejillas de divergencia y de recepción. Las corridas se realizaron en un portamuestras de acero con aditamento giratorio para minimizar el efecto de la orientación preferencial, en un

intervalo de 2θ de 5 a 90° , con un tamaño de paso de 0.05° en 2θ y a tiempo de paso de 1 s. Las fases cristalinas se identificaron con ayuda del programa Diffrac AT V3.2 con el que cuenta el equipo, comparando las reflexiones producidas por la muestra contra los patrones reportados en la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards del International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD 2000).

La técnica de difracción de rayos-X en polvos se basa en que un haz monocromático de rayos-X incide en una muestra finamente pulverizada, que idealmente tiene cristales acomodados al azar y los diferentes planos de red en cada orientación posible. Por lo tanto, en cada conjunto de planos al menos algunos cristales deben estar orientados en el ángulo de Bragg al haz incidente y en consecuencia se produce la difracción para estos cristales y planos. Existen diferentes maneras de recibir la señal, pero cuando se usa un difractómetro, los haces difractados se captan por medio de un detector movable que recibe la señal, y que a su vez está conectado a un sistema computarizado donde ésta se grafica y se analiza.

2.2.3 Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica de los residuos fue determinada por análisis térmico calentándolos a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $1,200^\circ\text{C}$, registrando los eventos en un analizador térmico diferencial simultáneo con un analizador termogravimétrico TA Instruments Modelo SDT 2960.

El análisis térmico puede definirse como la medición de propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura. El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica para medir el cambio de peso de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo. La muestra, de unos pocos miligramos de peso, se calienta a

una velocidad constante, típicamente en el intervalo de 1 a 20°C·min⁻¹, y tiene un peso constante hasta que comienza a descomponerse a una temperatura dada. Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición usualmente se produce en un intervalo de temperaturas y luego se observa un segundo plato de peso constante que corresponde al peso del residuo. Los pesos inicial y final, así como la diferencia de peso son propiedades fundamentales de la muestra y pueden usarse para cálculos cuantitativos de cambios composicionales, etc. En contraste, las temperaturas inicial y final del escalón en la gráfica, dependen de variables tales como la velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (es decir, su tamaño de partícula) y la atmósfera a la que se somete la muestra. Por esta causa, tales temperaturas son particulares de las condiciones experimentales y por lo tanto no representan necesariamente temperaturas de descomposición de equilibrio.

El análisis térmico diferencial (DTA) es una técnica en la cual se compara la temperatura de una muestra con la de un material de referencia térmicamente inerte, durante un cambio de temperatura programado. La temperatura de la muestra y de la referencia debe ser la misma hasta que ocurre en la muestra un evento térmico, tal como fusión, descomposición o cambio en la estructura cristalina, en cuyo caso la temperatura de la muestra se queda atrás, si el cambio es endotérmico, o adelante, si el cambio es exotérmico, respecto a la temperatura de la referencia.

2.3 Preparación del Vidrio

Se preparó el vidrio con composición nominal SiO₂ 54.6, CaO 23.2, MgO 9.4, Al₂O₃ 9.3, Fe₂O₃ 1.7, K₂O 0.9, TiO₂ 0.4, Na₂O 0.5 y Cr₂O₃ 0.006 (% en peso), a partir de ceniza volante de CFE, finos de dolomita fuera de especificaciones de la empresa

Peñoles y arena también fuera de especificaciones del Grupo Materias Primas. La formulación fue complementada con CaCO_3 grado reactivo y homogeneizada moliéndola en mortero de ágata con pistilo del mismo material.

La mezcla fue fundida en un horno eléctrico CM Modelo Rapid Temp 1706FL a $1,350^\circ\text{C}$ por dos horas y media utilizando crisoles de platino 90%-rodio 10%, para posteriormente vaciarla y prensarla en frío entre placas de acero inoxidable. Con el fin de asegurar la homogeneidad del vidrio así obtenido, éste se molió y se volvió a fundir a las mismas condiciones, dos veces más. La composición del vidrio sintetizado, fue analizada por ICP para obtener la composición final del vidrio. Posteriormente se comprobó su carácter amorfo inicial, tanto por DTA como por difracción de rayos-X en polvos, para los posteriores experimentos no isotérmicos en el DTA.

2.4 Cinética de Cristalización Total por DTA/DSC

El análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) son herramientas termoanalíticas convenientes y útiles que se usan rutinariamente para determinar el rango de temperatura o punto característico, así como el cambio de entalpía asociado, para procesos activados térmicamente tales como la fusión, la disociación, la vaporización, las transformaciones de fase, la transición vítrea y la cristalización. Aparte de estas mediciones convencionales, el DTA y el DSC han sido utilizados para estudiar la cinética de procesos controlados por la velocidad tales como la cinética de cristalización en sistemas formadores de vidrio⁴⁵⁻⁵¹. Ya que la temperatura límite superior para el DTA es mayor que para el DSC ($\approx 1550^\circ\text{C}$ y $\approx 650^\circ\text{C}$ respectivamente), el DTA ha sido más

utilizado comúnmente para estudiar la cinética de cristalización de vidrios. Los avances recientes en la instrumentación del DSC han incrementado su temperatura límite superior hasta $\approx 1500^{\circ}\text{C}$, lo que lo ha vuelto útil para las mediciones de muchos materiales a alta temperatura. En este proyecto de investigación se utilizó el DTA debido a que el intervalo de temperaturas en las que cristalizaron los vidrios de partida era alto (de 950 a 1130°C).

En los estudios de la denominada cinética de cristalización total, los datos obtenidos corresponden al *conjunto* de la nucleación con el crecimiento cristalino. Los parámetros que usualmente se determinan en estos estudios, son la energía de activación para la cristalización, E_a , y el orden de la reacción, n , (también conocido como el parámetro de Avrami) el cual está relacionado con la dimensionalidad del crecimiento cristalino. E_a y n pueden determinarse de la exoterma de cristalización medida isotérmica o no isotérmicamente. Se han utilizado varios métodos termoanalíticos para analizar datos de cristalización no isotérmica⁵¹⁻⁵⁹. Se ha

considerado que todos estos métodos tienen una falla fundamental^{60,61}, ya que se basan en la teoría formal de la cinética de transformación isotérmica desarrollada por Johnson-Mehl⁶² y Avrami.⁶³ En estos tratamientos no isotérmicos se considera que las condiciones isotérmicas son cercanamente válidas.

A pesar de estas críticas, los experimentos no isotérmicos, los cuales utilizan una velocidad de calentamiento constante hasta que la cristalización se completa, se prefieren sobre los experimentos isotérmicos y se utilizan frecuentemente para estudiar la cinética de cristalización para vidrios comunes. La razón primordial es que los experimentos no isotérmicos consumen menos tiempo y el análisis de los datos

experimentales es menos complicado. Así mismo, se ha encontrado que existe una excelente concordancia entre datos elucidados a través de estudios no isotérmicos y aquéllos obtenidos por la clásica técnica convencional de nucleación, seguida por crecimiento cristalino isotérmico.^{47,49,64}

2.4.1 Modelo Termoanalítico

2.4.1.1 Cristalización Isotérmica

La cinética para transformaciones de fase (en este caso, vidrio a cristal) se describe por la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami^{62,63}

$$\alpha = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

donde α es la fracción de volumen cristalizada cuando un vidrio se calienta isotérmicamente a una temperatura T por un tiempo, t . Se asume que el coeficiente cinético efectivo o velocidad de reacción, k , tiene una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius

$$k = \nu \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

donde ν es un factor pre-exponencial, R es la constante de los gases, y E_a y n han sido definidos previamente. Sacando logaritmos de las ecuaciones 1 y 2 se obtiene,

$$\ln [-\ln (1-\alpha)] = n \ln k + n \ln t \quad (3)$$

donde la constante de velocidad, k , para los procesos de transformación globales dependen de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino y se asigna que tienen una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius

$$\ln k = \ln \nu - E_a/RT \quad (4)$$

donde α es la fracción de volumen cristalizada al tiempo t , cuando la muestra es calentada isotérmicamente a una temperatura T . La cantidad adimensional n , conocida como el exponente de Avrami, está relacionada con la morfología o direccionalidad del crecimiento del cristal. Un valor de n cercano a 3 es indicativo de un proceso tridimensional de crecimiento cristalino. Valores menores reflejan un orden menor, tales como crecimiento cristalino superficial o lineal. E_a y ν son respectivamente, la energía de activación y el factor de frecuencia para el proceso global de cristalización y se considera que son independientes de la temperatura. El mecanismo de cristalización se caracteriza completamente una vez que se determinan los parámetros E_a , ν y n .

De acuerdo a la ecuación 3, un gráfico de $\ln [-\ln (1-\alpha)]$ vs. $\ln t$ debe ser una línea recta, de la cual n y $\ln k$ pueden determinarse a partir de la pendiente y la ordenada al origen. La fracción de volumen cristalizada, α , después del tiempo t se determina a partir de la isoterma de DTA/DSC que se muestra en la Figura 5. Se considera que la fracción de volumen cristalizada a cualquier tiempo es proporcional a la cantidad de

calor liberada durante la cristalización, la cual a su vez es proporcional al área bajo la curva de la exoterma. Por lo tanto, α a un tiempo t es el cociente del área parcial, A_t , al tiempo t , al área total, A , de la exoterma de cristalización. Determinando $\ln k$, a partir de varios experimentos isotérmicos y graficando estos valores contra el recíproco de la temperatura (ecuación 4), debe producirse una línea recta de la cual pueden calcularse E_a y ν .

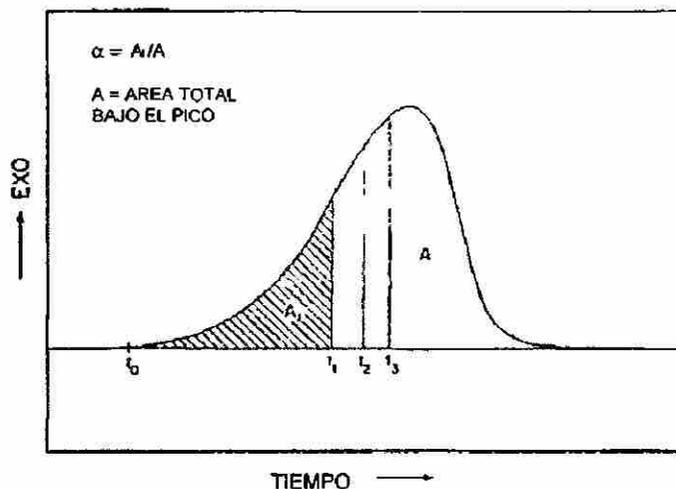


Figura 5. Exoterma típica de cristalización mostrando el método para calcular la fracción de volumen cristalizada, α_1 , en el tiempo t_1 .

Debe tenerse en consideración que la ecuación 1 se derivó con la suposición de que la velocidad de nucleación, I , y la velocidad del crecimiento del cristal, u , son independientes del tiempo, lo cual solamente es válido para condiciones isotérmicas. La velocidad de reacción, k , también es independiente del tiempo ya que está relacionada a I y u . La dependencia con la temperatura tipo Arrhenius de k (ecuación 2) tiene una validez cuestionable, pero puede considerarse aproximadamente válida para condiciones especiales tales como dentro de un intervalo de temperatura pequeño en el régimen de crecimiento cristalino, con una velocidad de nucleación cercana a cero, es decir, cuando el crecimiento cristalino ocurre en un número fijo de núcleos.⁶⁵

2.4.1.2 Cristalización no Isotérmica

Cuando la muestra se calienta a una velocidad de calentamiento constante, ϕ , la temperatura, T , de la muestra a cualquier tiempo, t , está dada por $T = T_i + \phi t$, siendo T_i la temperatura inicial. Por lo tanto, la constante de velocidad, k , de la ecuación 4, ya

no es una constante sino una función del tiempo, y el mecanismo de la transformación no puede ser descrito por la ecuación simple de JMA (ecuación 3).

Tomando en cuenta lo anterior, se han derivado las siguientes ecuaciones a partir de la ecuación 1, que es estrictamente válida sólo para condiciones isotérmicas. Así mismo se está considerando nuevamente una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius para k (ecuación 2), lo cual ha sido criticado por Yinnon y Uhlmann (1983),⁶⁰ Kissinger.^{53,66}

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + cte. \quad (5)$$

donde T_p es la temperatura en el máximo del pico de cristalización y ϕ es la velocidad de calentamiento del DTA/DSC. Un gráfico de $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ debe ser una línea recta cuya pendiente produce la energía de activación para la cristalización, E_a . Bansal, Doremus, Bruce y Moynihan⁴⁸ realizaron una aproximación alterna y derivaron una

ecuación similar a la de Kissinger,

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln \nu - \ln \frac{E_a}{R} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (6)$$

La ecuación 6 predice un posible valor para la constante en la ecuación 5, el cual es el intercepto en la gráfica de Kissinger. Como se indica en la ecuación 6, el factor de frecuencia, ν , puede ser determinado a partir del intercepto $\ln \nu - \ln (E_a/R)$.

Las ecuaciones 5 y 6 solo se pueden utilizar cuando la cristalización ocurre en un número fijo de núcleos, es decir, que la muestra está bien nucleada antes del crecimiento cristalino. Si la nucleación y el crecimiento cristalino ocurren

simultáneamente, la pendiente de estas gráficas depende también del orden de la reacción de cristalización, n , y el valor de E_a determinado de esta manera, será mucho menor que el valor verdadero.⁵⁰

El valor del parámetro de Avrami o el orden de la reacción de cristalización, n , se determina a partir de mediciones no isotérmicas utilizando el método propuesto por Ozawa.⁵²

$$\left. \frac{d[\ln(-\ln(1-\alpha))]}{d(\ln\phi)} \right|_T = -n \quad (7)$$

donde la fracción de volumen cristalizada, α , se obtiene a la misma temperatura, T , a partir de varias exotermas de cristalización tomadas a diferentes velocidades de calentamiento, ϕ .

Otro método que utiliza una sola exoterma de cristalización para determinar n es el propuesto por Augis y Bennett:⁵⁴

$$n = \frac{2.5 RT_p^2}{\Delta T E_a} \quad (8)$$

donde ΔT es el ancho del pico de cristalización a la mitad del máximo, como se muestra en la Figura 6.

Se requiere conocimiento previo de la energía de activación de la cristalización para determinar n a partir de la ecuación 8. Esta ecuación indica que un pico de cristalización agudo implica un orden de reacción mayor (crecimiento tridimensional, en volumen) mientras que un pico ancho significa un orden menor (crecimiento unidimensional, en la superficie).

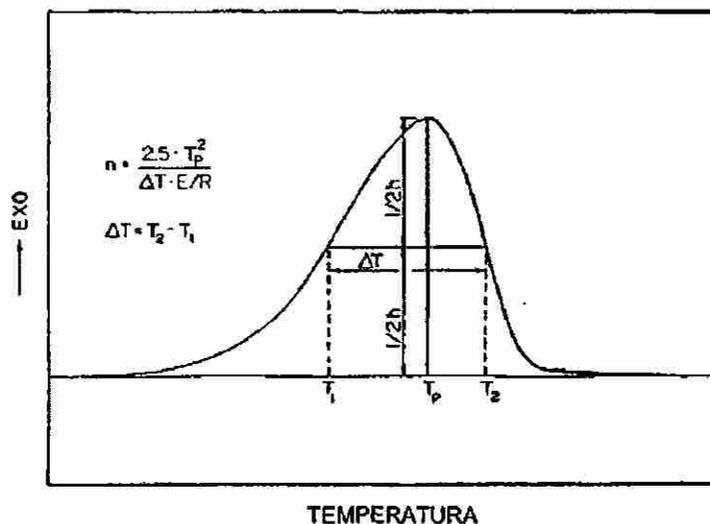


Figura 6. Método para calcular el exponente de Avrami, n , utilizando una exoterma de cristalización de DTA/DSC.

n se relaciona con la dimensión del crecimiento cristalino, m , de la forma:

$n = m = 1$ para cristalización superficial,

$n = m + 1$ para cristalización en volumen con nucleación y cristalización simultánea,

$n = m$ para cristalización en volumen cuando la velocidad de nucleación se

aproxima a cero, es decir, cuando la cristalización ocurre en un número fijo de núcleos.

Para cristalización en volumen controlada por la interfase, $m = 1, 2$ y 3 para crecimiento uni, bi y tridimensional, respectivamente.

2.4.2 Elucidación de Parámetros Cinéticos y Parámetro de Avrami

Con el propósito de obtener los parámetros cinéticos y el parámetro de Avrami a partir de las ecuaciones de Kissinger-Bansal, Augis-Bennett y Ozawa, se realizó una serie de experimentos en la cual se calentaron a $3, 5, 10, 15, 20$ y $25 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, bajo atmósfera de nitrógeno de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 ± 1 mg de vidrio, con tamaños de partícula

promedio de 45, 128, 256, 462, 550, 655 y 780 μm . Para una explicación más amplia de la obtención de estos tamaños promedio, ver punto 2.4.5.

2.4.3 Método de Ray y Day para Determinación de Curvas de Nucleación

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. Dada 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 ,⁴⁷

$$\ln N = \frac{mE_a}{RT_p} + c$$

la cual muestra que $1/T_p$ es proporcional a N , entonces 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^{49,67,68} que se pueden utilizar $1/T_p$ ó $(\delta T)_p$ ($(\delta T)_p$ es la altura del pico a T_p) para determinar una 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 Day⁶⁵ 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 nucleación máxima. En esta técnica, el inverso de la temperatura del pico de cristalización del DTA/DSC, $1/T_p$, ó $(\delta T)_p$ se grafica en función de la temperatura de nucleación, T_n . El máximo de la curva resultante se considera como la temperatura de nucleación máxima.

2.4.4 Curva de Nucleación Máxima

Se realizó una serie experimental utilizando el vidrio seleccionado con la cantidad óptima de Cr_2O_3 añadido como agente nucleante, para determinar la temperatura en la cual la velocidad de nucleación es máxima. Para obtener esta curva se realizaron corridas en el DTA Shimadzu 50 cada 25°C iniciando desde la temperatura de transición vítrea, T_g , hasta poco antes de la temperatura de cristalización. Se utilizaron celdas de platino con tapa del mismo material, el tamaño de partícula promedio del vidrio fue de $780\ \mu\text{m}$, el peso de muestra de $10.0 \pm 0.1\ \text{mg}$, con velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, bajo atmósfera inerte de nitrógeno fluyendo a $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y alúmina como material de referencia. Las muestras fueron nucleadas por 2 horas a cada temperatura y calentadas finalmente hasta la temperatura de cristalización.

Posteriormente se realizó un gráfico de $1/T_p$ (ó T_p) contra la temperatura de nucleación T_n . En la curva resultante, el máximo se consideró como la temperatura de nucleación máxima, misma que fue utilizada posteriormente en los tratamientos térmicos para sintetizar los vitrocerámicos.

2.4.5 Efecto del Tamaño de Partícula

Con el objeto de estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la cristalización, el vidrio fue molido en mortero de ágata con pistilo del mismo material y se tamizaron las partículas en mallas apropiadas para que los tamaños oscilaran entre los intervalos: $38\text{-}53\ \mu\text{m}$, $106\text{-}150\ \mu\text{m}$, $212\text{-}300\ \mu\text{m}$, $425\text{-}500\ \mu\text{m}$, $500\text{-}600\ \mu\text{m}$, $600\text{-}710\ \mu\text{m}$ y $710\text{-}850\ \mu\text{m}$. (Para simplificación, en adelante se denominarán $45\ \mu\text{m}$, $128\ \mu\text{m}$, $256\ \mu\text{m}$, $462\ \mu\text{m}$, $550\ \mu\text{m}$, $655\ \mu\text{m}$ y $780\ \mu\text{m}$ respectivamente). El vidrio molido se mantuvo siempre

a 110°C hasta antes de realizar los ensayos en el DTA, para asegurar la ausencia de humedad.

Las pruebas se realizaron en un DTA-TGA simultáneo TA Instruments Modelo SDT 2960 y en un DTA Shimadzu Modelo 50. Se utilizaron celdas de platino, atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 30 mL·min⁻¹, velocidades de calentamiento de 3, 5, 10, 15, 20 y 25°C·min⁻¹, 20 ± 1 mg de muestra, y alúmina como material de referencia. Para hacer cuantitativas las mediciones, ambos equipos de DTA fueron calibrados previamente a los ensayos no isotérmicos, determinado el punto de fusión de estándares de alta pureza (99.999%), bajo atmósfera de nitrógeno. Para el DTA-TGA simultáneo TA Instruments SDT 2960 se utilizaron estándares de Sn, Al y Au, flujo de gas de 100 mL·min⁻¹, y se realizó la calibración para cada velocidad de calentamiento mencionada. En el DTA Shimadzu 50 se utilizaron estándares de Zn y Au, gasto de nitrógeno de 30 mL·min⁻¹, y velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹. Cabe mencionar que la calibración se repetía cada vez que se corrían 20 muestras para asegurar la precisión de ambos equipos, la cual era de ±1.0°C.

2.4.6 Efecto de Cr₂O₃ y Sb₂O₃ sobre la Cristalización

Para investigar el efecto de dos agentes nucleantes sobre el mecanismo de cristalización, primero se determinó la cantidad óptima a utilizar de éstos, preparando una serie de vidrios que incorporaban sobre el 100% del vidrio base, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0 y 1.2 % en peso de Cr₂O₃, y otra serie al que se añadía 1, 2 y 4% en peso de Sb₂O₃. La obtención de estos vidrios se realizó con el mismo procedimiento descrito en el punto 2.3. Para los vidrios seleccionados con la cantidad óptima de agente nucleante, se efectuó otra serie de experimentos similar a la descrita para vidrio sin

agentes nucleantes y se obtuvieron así mismo los parámetros cinéticos y el parámetro de Avrami correspondientes.

2.5 Síntesis y Caracterización de Vitrocerámicos

2.5.1 Síntesis de Vitrocerámicos

Partiendo de los datos arrojados en los experimentos por DTA y de la curva de nucleación máxima, se trataron térmicamente muestras de vidrio para sintetizar los vitrocerámicos a utilizar posteriormente en las diferentes técnicas de caracterización. Los tratamientos térmicos se realizaron en monolitos del vidrio, utilizando un horno eléctrico programable Thermolyne modelo Sybron 1500 ($\pm 5^\circ\text{C}$). Los monolitos fueron colocados sobre láminas de platino a un centímetro de distancia del termopar del horno, bajo atmósfera de aire estático. Posterior al tratamiento, justo al terminar la etapa a la temperatura de cristalización, a las muestras se les aplicó un enfriamiento brusco en aire, sacándolas inmediatamente de la cámara del horno para su enfriamiento hasta temperatura ambiente, con la finalidad de "congelar" las fases cristalinas desarrolladas.

2.5.2 Difracción de Rayos-X

Los productos cristalizados fueron analizados por difracción de rayos-X en polvos para la identificación de las fases presentes desarrolladas. Las muestras se molieron hasta polvo fino en mortero de ágata con pistilo del mismo material y se montaron sobre portamuestras de vidrio. Se utilizó un tamaño de paso de 0.05° en un intervalo de 5 a 90° en 2θ , tiempo de paso de 1 s, velocidad de rotación de 15 rpm en portamuestras rotatorio, radiación $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), rejillas receptoras de 2 y 0.2

mm, filtro de níquel y rejilla de divergencia de 2 mm. Las fases cristalinas se identificaron por comparación con los patrones reportados en la base de datos del JCPDS-ICDD (2000).

2.5.3 Microscopía Óptica

Con el objeto de evidenciar el tipo de mecanismo de cristalización dominante presentado, se prepararon las muestras ya tratadas térmicamente, montándolas primeramente en resina, desbastándolas luego con lijas de SiC Nos. 240, 360, 420, 600, 800, 1200, 1400 y puliéndolas hasta acabado espejo sobre paño con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm . Se cortaron rebanadas de aproximadamente 1 mm de espesor con ayuda de una cortadora de baja velocidad con disco de diamante Buehler Modelo Isomet 11-1280-160, en la que se utilizó fluido cortante Struers como refrigerante y lubricante. Posteriormente las muestras fueron lavadas en etanol y enjuagadas en agua destilada utilizando un equipo de ultrasonido Branson modelo Bransonic 1510M-RTH. Se dejaron secar y se colocaron con la cara de acabado espejo

hacia arriba sobre portaobjetos de vidrio, en el que previamente se había depositado una gota de glicerina. Las observaciones se efectuaron en un microscopio estereoscópico Olympus modelo SZH.

2.5.4 Microscopía Electrónica

2.5.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El principio de los microscopios electrónicos se basa en que cuando la materia interacciona con un haz de electrones se producen varios tipos de señales las cuales permiten hacer una caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos-X,

característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo así obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información de la MEB. Los electrones Auger y los rayos-X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiendo efectuar, por lo tanto, un análisis químico de ella.

El MEB es un instrumento para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. En este aspecto puede compararse con el microscopio óptico, pero el MEB posee una resolución y profundidad de foco mayores. Barre la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y genera una imagen punto a punto de ella.

Para observar la morfología de las fases cristalinas precipitadas durante la síntesis de los vitrocerámicos, se efectuaron observaciones por esta técnica. Se utilizó un microscopio de tipo ambiental FEI Modelo Quanta 200, acoplado con un sistema de espectroscopía de rayos-X dispersivo de energía (EDS) Oxford Instruments Modelo 6650. Este sistema fue usado para obtener un análisis semicuantitativo de la composición química de los cristales.

2.5.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se habla de MET cuando la señal producida por la muestra al hacer incidir el haz de electrones sobre ella es de dos tipos: electrones transmitidos, que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente, y electrones difractados, que sí son desviados de su dirección de incidencia. Estas dos señales son las que usa el MET para formar la imagen de la muestra. Como ellos pasan a través de la muestra, aportan información

sobre sus características estructurales. Con este equipo se puede obtener un arreglo de haces transmitidos y reflejados en forma de puntos luminosos llamado patrón de difracción, el cual es un arreglo geométrico característico de la muestra. Por lo tanto, el análisis de este patrón permite hacer un estudio de su estructura atómica, ya que representan de hecho, su huella digital.

Se realizaron observaciones por esta técnica para obtener una imagen de la microestructura formada durante la síntesis de los vitrocerámicos. Éstos fueron molidos hasta polvo fino en mortero y pistilo de ágata. Con el polvo y glicerina se preparó una emulsión, de la cual se depositó una capa muy delgada sobre rejillas de cobre con soporte de colodión y una capa de grafito. Las muestras fueron analizadas en un microscopio Zeiss Modelo EM9S-2 con un voltaje de aceleración de 65 KV.

2.5.5 Resistencia al Ataque Químico

Se conoce también como durabilidad química y puede definirse como la resistencia que presenta un material al contacto con medios acuosos, bases y sales. La prueba consiste en sumergir el material en un medio corrosivo bajo condiciones definidas y posteriormente cuantificar la pérdida de peso y/o analizar la solución corrosiva con el fin de detectar los elementos lixiviados desde el espécimen.

En este estudio se evaluó la resistencia al ataque químico por la pérdida de peso por unidad de área que exhibieron los materiales frente a ataque con soluciones acuosas de HCl al 5% y de Na_2CO_3 0.02 N, ambas a $95^\circ\text{C} \pm 0.6^\circ\text{C}$ por un tiempo total acumulado de 24 horas en cada medio; de acuerdo al apéndice I, sección 40 CFR 268, del Procedimiento de Lixiviación característica de toxicidad (TCLP, por sus siglas en

inglés) de la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos de América (USEPA, por sus siglas en inglés).⁶⁹

Primeramente se cortaron los especímenes en forma aproximada a un paralelepípedo usando la cortadora de baja velocidad descrita en el punto 2.5.3. Se determinaron las dimensiones del monolito con ayuda del microscopio estereoscópico digital National Modelo DC3-420T, el cual está dotado del *software* Images 2000 1.3. Luego se limpiaron perfectamente con acetona y agua destilada las piezas, se dejaron secar en estufa a 105°C y a partir de entonces solo se manipularon con ayuda de pinzas y se conservaron en desecador para evitar su contaminación con polvo.

Se sumergió cada muestra en las respectivas soluciones, mismas que se encontraban bajo agitación magnética constante. Las piezas se retiraron transcurrido un determinado intervalo de tiempo, se enjuagaron con agua destilada y se secaron en estufa a 105°C. Posterior al secado se pesaron cuidadosamente en una balanza analítica Ohaus Modelo Explorer E12130, para después volver a introducir las respectivas soluciones por otro período de tiempo, y así se hizo hasta acumular en total 24 h en cada medio. Finalmente se obtuvieron los pesos después de transcurrir 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 h.

2.5.6 Resistencia Mecánica

Se realizaron ensayos de microdureza Vickers (*HV*) tanto en el vidrio de partida como en el vitrocerámico. Este ensayo es aplicable a todo tipo de materiales y es una herramienta empleada por algunos investigadores para estimar la fragilidad del vidrio.⁷⁰⁻⁷⁴ El conocimiento de los factores que afectan la fragilidad es empírico en gran medida y existe sorprendentemente poca literatura que trate específicamente de vidrios

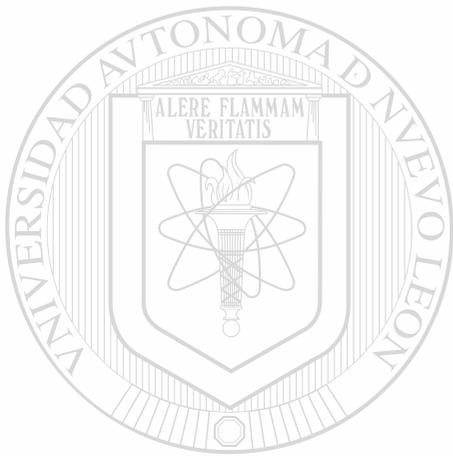
y vitrocerámicos en este aspecto. A diferencia de otras propiedades mecánicas, el concepto de fragilidad no está bien definido. Por mucho tiempo se consideró la tenacidad a la fractura como un indicador de la fragilidad. Sin embargo, los valores de tenacidad a la fractura para vidrios, se encuentran en un intervalo tan reducido que no pueden ser indicativos de la fragilidad. El comportamiento de formación de grietas tampoco puede explicarse en base a este parámetro. Lawn y Marshall⁷⁵ establecieron el concepto de fragilidad (B) a partir del hecho de que todos los materiales exhiben primero deformación y luego fractura. Ya que la dureza (H) y la tenacidad a la fractura (K_c) describen respectivamente a los comportamientos de deformación y fractura, ellos definieron la fragilidad como la razón H/K_c .

Sehgal y col.⁷⁰ han reportado un método más conveniente para estimar la fragilidad de vidrios midiendo las razones C/a en patrones de indentación Vickers, siendo C y a las longitudes características de la huella de indentación y de la diagonal de la indentación, respectivamente. Así mismo, esta razón se ha utilizado para calcular la fragilidad de vitrocerámicos.⁷¹

El ensayo de microdureza Vickers, según la norma ASTM E384-89 (reaprobada en 1997)⁷⁶ consiste en aplicar una carga P durante un tiempo t sobre la superficie del material mediante un indentador de diamante en forma de pirámide. La aplicación de esta carga produce una huella en la superficie, de la cual se miden primero sus longitudes características. Después se calcula el promedio de 15 diagonales de la huella, d , con el fin de hacer estadística la medición y con este valor se calcula la microdureza mediante la ecuación:

$$HV = \frac{1854.4P}{a^2} \quad (9)$$

Para la presente investigación la carga aplicada fue de 1000 gf durante 15 s. Las dimensiones de α se miden en micrómetros. Se empleó un microdurómetro Shimadzu modelo 4498 con enfoque óptico y temporizador integrado. Las longitudes características se midieron con ayuda de un microscopio óptico Nikon modelo Ephiplot-TME acoplado con un analizador de imágenes Leica modelo Quantimed 520+.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de Residuos

3.1.1 Composición Química

Es imprescindible conocer la composición química de los materiales de partida para poder formular el vidrio base que originó los vitrocerámicos sintetizados. En la Tabla I se muestran los resultados de los análisis químicos por ICP realizados a cada residuo industrial. Como puede notarse, los materiales son ricos en sílica, alúmina, óxido de calcio y óxido de magnesio, lo que aunado a las características descritas en el punto 1.3, permitió preparar vidrios y posteriormente, vitrocerámicos de la familia $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$.

CaO-MgO.

3.1.2 Mineralogía

Las fases cristalinas presentes originalmente en cada residuo, determinadas por DRX en polvos, se resumen en la Tabla II. Los difractogramas obtenidos para cada residuo pueden consultarse en el Apéndice A.

TABLA I
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE RESIDUOS UTILIZADOS, BASE ÓXIDOS

Óxido (% en peso)	Ceniza Volante	Arena de Cuarzo	Dolomita
SiO ₂	62.24±0.13	94.43±0.25	0.89±0.07
Al ₂ O ₃	22.86±0.09	2.37±0.01	1.25±0.01
K ₂ O	1.26±0.01	1.19±0.01	0.048±0.001
Na ₂ O	0.89±0.06	0.36±0.01	0.08±0.01
CaO	0.61±0.21	0.24±0.003	31.92±0.01
MgO	0.73±0.01	0.06±0.001	19.78±0.05
TiO ₂	0.94±0.01	0.13±0.003	0.023±0.002
Fe ₂ O ₃	4.37±0.07	0.19±0.001	0.158±0.001
Cr ₂ O ₃	0.012±0.003	0.004±0.002	-
*P.P.I.	1.71±0.02	0.53±0.02	47.7±0.1

*P.P.I.= Pérdidas por ignición a 1000°C.

TABLA II

FASES CRISTALINAS PRESENTES EN RESIDUOS UTILIZADOS

Residuo	Fases Cristalinas	Fórmula
Ceniza Volante	Mulita	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
	Cuarzo	SiO ₂
Arena de Cuarzo	Cuarzo	SiO ₂
	Feldespato potásico	K _{0.5} Na _{0.5} AlSi ₃ O ₈
	Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Dolomita	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂
	Calcita	CaCO ₃

3.1.3 Estabilidad Térmica

Los eventos térmicos producidos al calentar los residuos en el analizador térmico diferencial/termogravimétrico, pueden observarse en el apéndice A. Los resultados de las pruebas de estabilidad térmica practicadas a cada residuo se dan en la Tabla III.

TABLA III
ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS RESIDUOS HASTA 1200°C

Residuo	Estabilidad
Ceniza Volante	Alta (No se descompone)
Arena de Cuarzo	Transición Cuarzo $\alpha \rightleftharpoons \beta$
Dolomita	Descarbonatación a 800°C

3.2 Síntesis y Caracterización del Vidrio de Partida

La composición objetivo seleccionada (SiO_2 55%, CaO 25%, MgO 10% y Al_2O_3 10%, en peso) que se localiza en el centro del campo primario de cristalización de la fase piroxeno del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con contenido constante de 10% de Al_2O_3 , puede verse en la Figura 7. Tal composición seleccionada necesariamente sufre un ajuste debido a las impurezas intrínsecamente presentes en los residuos a partir de los cuales se prepara el vidrio. Producto de este reajuste, surge la composición nominal (SiO_2 54.6%, CaO 23.2%, MgO 9.4%, Al_2O_3 9.3%, Fe_2O_3 1.7%, K_2O 0.9%, TiO_2 0.4%, Na_2O 0.5% y Cr_2O_3 0.006% en peso) que resulta del cálculo de la composición objetivo, incluyendo las impurezas en la formulación.

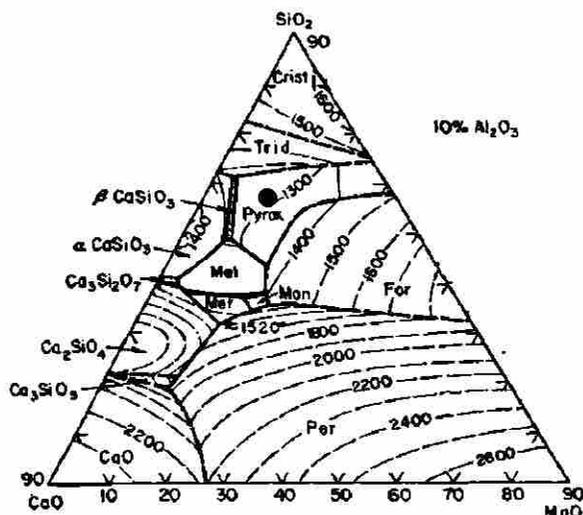


Figura 7. Composición seleccionada en el sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con contenido constante del 10% de Al_2O_3 .

Los resultados del análisis químico por ICP realizado al vidrio preparado de la composición nominal, fueron: SiO_2 $53.34 \pm 0.18\%$, CaO $25.43 \pm 0.15\%$, MgO $8.56 \pm 0.01\%$, Al_2O_3 $10.0 \pm 0.05\%$, Fe_2O_3 $1.75 \pm 0.01\%$, K_2O $0.720 \pm 0.005\%$, TiO_2 $0.401 \pm 0.001\%$, Na_2O $0.37 \pm 0.01\%$ y Cr_2O_3 $0.005 \pm 0.001\%$ en peso. Como puede

observarse, no son substanciales los cambios entre las composiciones químicas calculada y obtenida. Tales cambios están asociados al error del instrumento de medición. La apariencia del vidrio obtenido puede verse en la Figura 8.

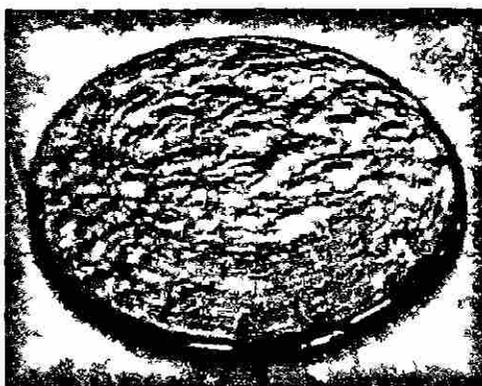


Figura 8. Vidrio de partida.

En la Figura 9 se muestra el difractograma de rayos-X en polvos correspondiente a este vidrio, en el que puede verse claramente el patrón característico para un material amorfo, mostrando las bandas anchas que prueban la ausencia de cristalinidad inicial para el vidrio de partida. Otra evidencia de su carácter amorfo se muestra en el termograma de la Figura 10, donde puede distinguirse con claridad la discontinuidad en la línea base indicando la presencia de transición vítrea, T_g , característica de los vidrios.

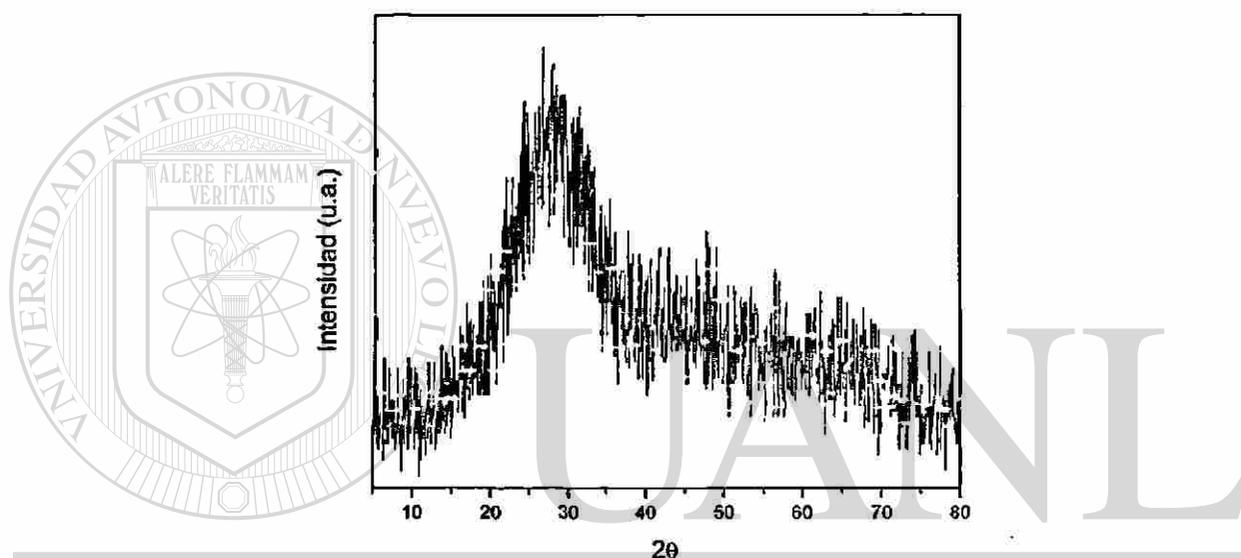


Figura 9. Difractograma del vidrio de partida mostrando patrón amorfo característico.

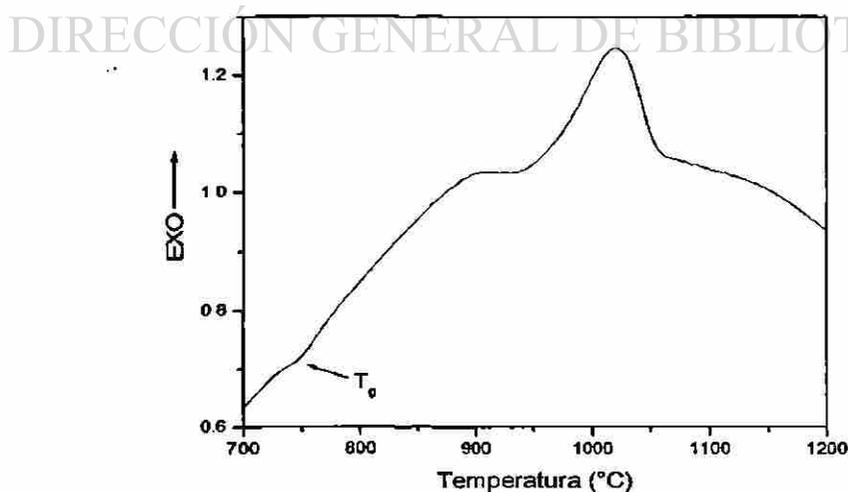


Figura 10. Termograma del vidrio de partida mostrando transición vítrea característica.

3.3 Cinética de Cristalización Total por DTA

3.3.1 Experimentos no Isotérmicos por DTA

Debido a la rápida cristalización exhibida por estos vidrios, no fue posible aplicar el método isotérmico, ya que al intentar realizar experimentos de este tipo, el pico de cristalización se presentaba durante la parte dinámica del calentamiento. Por tal motivo, sólo se efectuó el estudio cinético por el método no isotérmico, tanto para el vidrio sin agente nucleante, como para el vidrio con dos diferentes agentes nucleantes.

3.3.1.1 Vidrio sin Agente Nucleante

Al inicio de este estudio se pensó que el nivel de impurezas intrínsecamente presentes en los residuos podían promover la cristalización en el volumen, como se ha reportado para Fe_2O_3 ⁷⁷ y para óxidos alcalinos.⁷⁸ Por tal motivo y para proveer información sobre el mecanismo dominante de cristalización, se realizó el estudio cinético.

En las Figuras 11 y 12 se muestra una selección de las curvas de DTA obtenidas a las diferentes velocidades de calentamiento para el vidrio tipo piroxeno sin agente nucleante. Si se desea ver el resto de las curvas, remítase al Apéndice B.

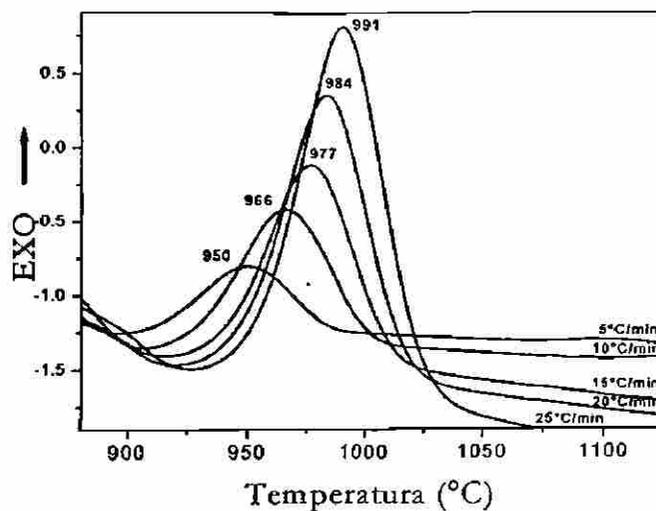


Figura 11. Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 45 μm .

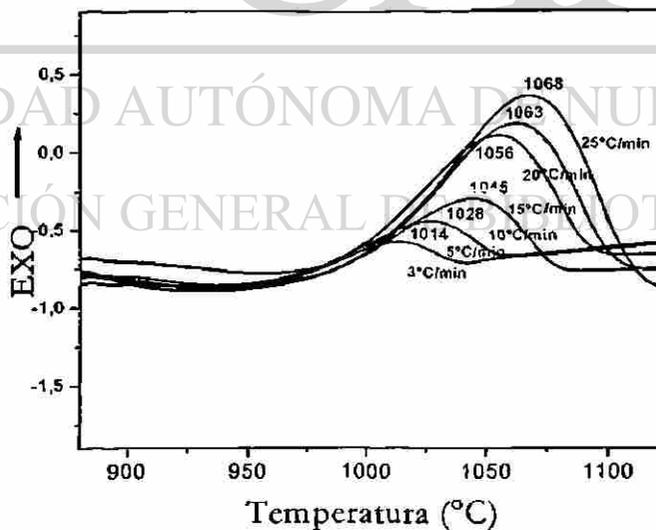


Figura 12. Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 462 μm .

En ellas puede observarse que para los tamaños de partícula promedio de 45 μm y 462 μm , se obtienen exotermas de cristalización para las cuales la temperatura de pico T_p se incrementa con el aumento de la velocidad de calentamiento. Esto se explica en virtud de que se requiere un tiempo de incubación para que exista nucleación en los vidrios, y cuando se incrementa la velocidad de calentamiento, se reduce el tiempo necesario para alcanzar la temperatura deseada y en consecuencia la cristalización se inicia a temperaturas relativamente más altas. En otras palabras, al incrementarse la velocidad de calentamiento hay una estancia menor en el intervalo de nucleación.

3.3.1.1.1 Efecto del Tamaño de Partícula en Vidrio sin Agentes Nucleantes

Para el tamaño de partícula mayor (462 μm) puede observarse que son aún más grandes los valores de T_p , conforme aumenta la velocidad de calentamiento, que la que se aprecia para el tamaño de partícula de 45 μm . Esto es debido a que la concentración de núcleos en partículas más grandes es menor que en las partículas pequeñas, ya que proveen de volúmenes efectivos mayores para la nucleación interna.

Para muestras "as-quenched" (a las que no se les ha dado un tratamiento previo de nucleación), como es el de la presente investigación, los núcleos se están formando a medida que se hace el barrido en el DTA, entonces la concentración de éstos será mayor a las velocidades lentas de calentamiento. Tales resultados son congruentes de acuerdo a la expresión que relaciona el T_p del DTA con N , el número de núcleos por unidad de volumen en un vidrio:

$$\ln N = \frac{mE}{RT_p} + cte$$

obtenida a partir de la ecuación isotérmica de JMA⁴⁹ o la teoría modificada no isotérmica de transformación de fases en estado sólido⁷⁹. En ella se expresa la

proporcionalidad inversa que existe entre T_p y N_t , la cual concuerda con los resultados obtenidos.

En la Figura 13 es claro que la T_p se incrementa con el aumento del tamaño de partícula, cuando se conserva constante la velocidad de calentamiento. A una velocidad de calentamiento particular, y tal como se explicó en el caso anterior, la T_p depende de la concentración total de núcleos superficiales e internos presentes, y disminuye con el aumento de la concentración de núcleos. Ya que el área superficial aumenta con la disminución del tamaño de partícula, la concentración de núcleos superficiales se espera que sea mayor para partículas más pequeñas; por lo tanto, la cristalización dominante es esencialmente en la superficie y la cristalización en volumen es muy baja o ausente. Revisar Apéndice B si se desea ver las gráficas a otras velocidades de calentamiento.

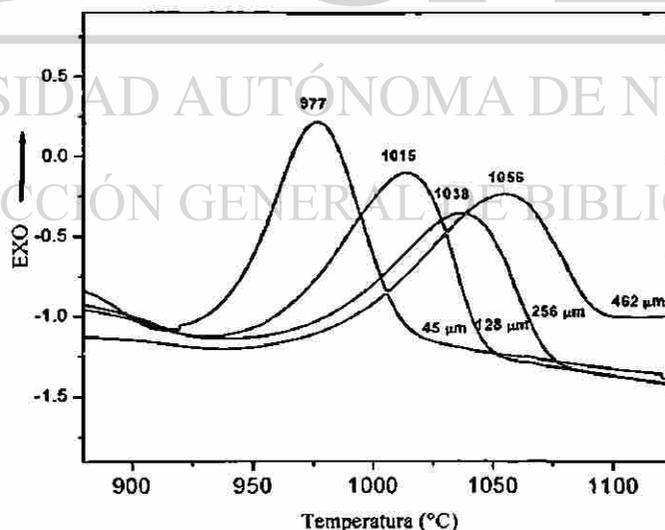


Figura 13. Exotermas de DTA para diferentes tamaños de partícula de vidrio sin agente nucleante, obtenidas a una velocidad de calentamiento de 15°C min⁻¹.

3.3.1.1.2 Elucidación de Parámetros Cinéticos y Parámetro de Avrami

Para el cálculo de la energía de activación de la cristalización, E_a y el factor de frecuencia, ν , se utilizó la ecuación de Kissinger, modificada por Bansal y col. (Ecuación 6). De los experimentos realizados para el vidrio tipo piroxeno a diferentes velocidades de calentamiento, ϕ , se extrae el valor de T_p , mostrado en las Figuras 11 y 12. Posteriormente se grafica $\ln(\phi T_p^2)$ vs. $1/T_p$ como se muestra en la Figura 14. El ajuste por mínimos cuadrados de las rectas obtenidas ($R=0.999$), provee la pendiente y la ordenada al origen, que permiten calcular E_a y ν , respectivamente.

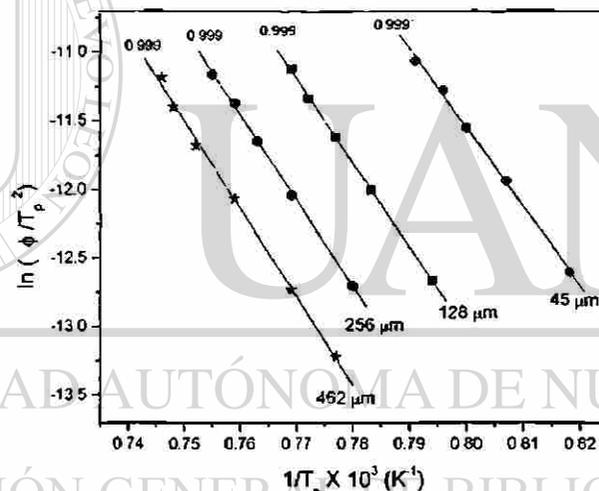


Figura 14. Gráficas de Kissinger para vidrio piroxeno sin agente nucleante para diferentes tamaños de partícula, a velocidades de calentamiento entre 5 y 25°C min⁻¹ ($n=m=1$).

Cabe mencionar que el análisis realizado de las exotermas de cristalización obtenidas, indujo a asociar el mecanismo de cristalización presentado, con el tipo superficial, por lo que se consideró $n = m = 1$. Adicionalmente, de acuerdo con la ecuación de Augis-Bennett (ecuación 8), la cual establece que entre más grande sea el ancho del pico de cristalización ΔT a la mitad del máximo de T_p , se favorece la

producción de valores pequeños del parámetro de Avrami. Dicho efecto se produce cuando se tienen picos anchos como en este caso (ver Figuras 12 y 13), por lo que se induce como correcta la suposición de $n = m = 1$.

Para calcular el valor de la constante de Avrami, n , se utilizó tanto la ecuación de Ozawa (Ecuación 7) como la de Augis-Bennett (Ecuación 8). Los resultados se resumen en la Tabla IV.

TABLA IV
PARÁMETROS CINÉTICOS DE VIDRIO BASADO EN RESIDUOS, SIN AGENTE
NUCLEANTE.

Tamaño de partícula (μm)	E_a (kJ mol^{-1})	v (min^{-1})	ϕ ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	n Augis-Bennett	n Ozawa
45	482 ± 5	7.74×10^{19}	5	1.5	1.4 ± 0.3
			10	1.5	
			15	1.6	
			20	1.7	
			25	1.7	
				$n = 1.6 \pm 0.1$	
128	511 ± 2	3.04×10^{20}	5	1.4	1.5 ± 0.1
			10	1.3	
			15	1.3	
			20	1.3	
			25	1.3	
				$n = 1.3 \pm 0.1$	
256	520 ± 3	2.86×10^{20}	5	1.3	1.3 ± 0.1
			10	1.2	
			15	1.2	
			20	1.1	
			25	1.1	
				$n = 1.2 \pm 0.1$	
462	534 ± 4	5.60×10^{20}	3	1.6	1.3 ± 0.1
			5	1.4	
			10	1.2	
			15	1.1	
			20	1.1	
			25	1.0	
				$n = 1.2 \pm 0.2$	

Los valores de E_a encontrados para este vidrio sin agente nucleante, son relativamente altos si se comparan con el valor encontrado por M.L. Ovecoglu y col.⁸⁰ para una composición de $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO (Na}_2\text{O,K}_2\text{O)}$ con 10% de TiO_2 añadido de $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y por B. Kuban⁸¹ para el mismo vidrio sin TiO_2 de $310 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La E_a medida en este trabajo es menor de los $589 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ encontrados para cristalización superficial de una composición similar con Fe_2O_3 y ZnO añadidos.³⁴

Los valores de n calculados por dos métodos diferentes, van desde 1.2 hasta 1.6, los cuales son indicativos de un mecanismo de tipo superficial. Este resultado es congruente con el análisis realizado de las exotermas de cristalización y con la suposición de $n = m = 1$, considerada en el uso de la ecuación de Kissinger para el cálculo de E_a y v . Es importante recalcar que la variación del tamaño de partícula *no* tiene un efecto significativo sobre el mecanismo dominante de cristalización, porque como se puede observar, a pesar de usar tamaños de partícula grandes ($462 \mu\text{m}$), lo cual favorece al mecanismo de cristalización en el volumen, éste no se logra obtener.

Así mismo, pudo confirmarse que no es suficiente la cantidad de impurezas presentes en los residuos para promover la cristalización en el volumen, al no actuar éstas como agentes nucleantes.

3.3.1.2 Vidrios con Agentes Nucleantes.

Debido a que los resultados del estudio cinético arrojaron que el mecanismo de cristalización dominante para el vidrio sin agente nucleante es del tipo superficial, se decidió emplear dos agentes nucleantes para inducir la cristalización en el volumen, ya que este es un requisito indispensable para la obtención de un buen vitrocerámico. Los dos agentes nucleantes incorporados fueron trióxido de cromo, Cr_2O_3 y trióxido de antimonio, Sb_2O_3 .

3.3.1.2.1 Vidrio con Cr_2O_3 como Agente Nucleante.

La cantidad de Cr_2O_3 utilizado como agente nucleante (catalizador de la cristalización) para el vidrio tipo piroxeno basado en residuos, se obtuvo a partir de un gráfico de T_p vs. cantidad agregada de Cr_2O_3 (% peso), que se puede observar en la Figura 15. La cantidad de Cr_2O_3 que dio la T_p menor (976°C) fue 0.5% en peso. Esta fue por lo tanto, la concentración escogida de Cr_2O_3 para realizar el estudio cinético.

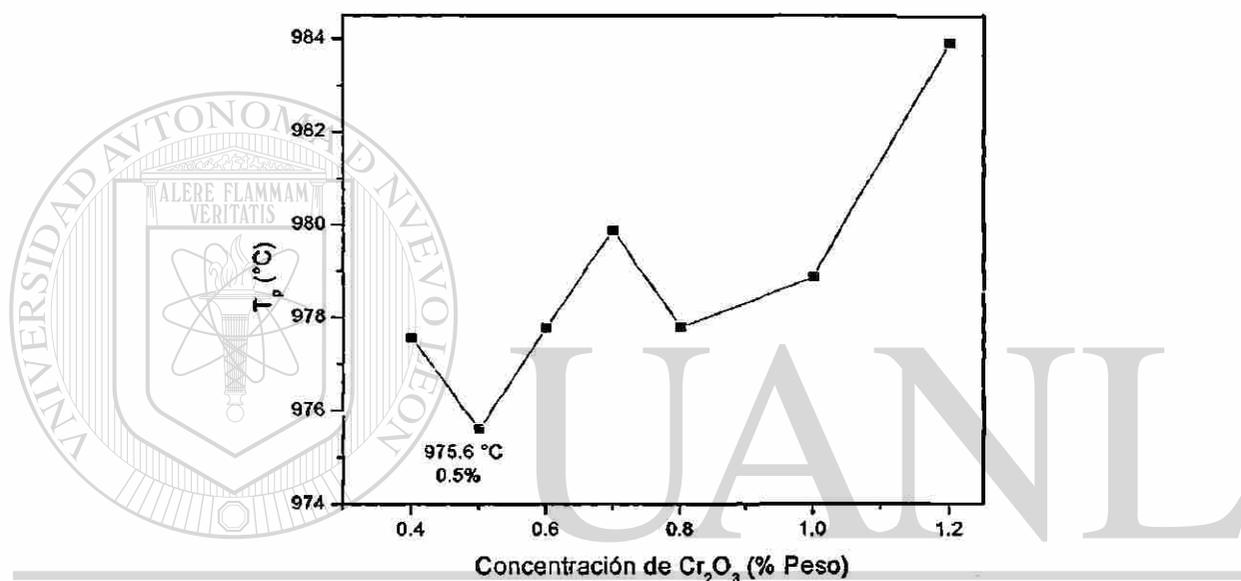


Figura 15. Determinación de la cantidad óptima de Cr_2O_3 usada como agente nucleante.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En las Figuras 16, 17 y 18 se muestra nuevamente sólo una selección de las curvas de DTA para el vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 obtenidas a las mismas velocidades de calentamiento que las utilizadas para el vidrio sin agentes nucleantes, y a los tamaños de partícula de $462\ \mu\text{m}$, $550\ \mu\text{m}$, $655\ \mu\text{m}$ y $780\ \mu\text{m}$. Si se desea examinar el resto de las gráficas, ver Apéndice C. En ellas puede observarse que cuando se utiliza este agente nucleante, se obtienen dos exotermias de cristalización, lo cual puede indicar la presencia de dos fases cristalinas diferentes, asociada cada una

de éstas, a una exoterma, como lo han encontrado W.C. Lacourse y col.⁸², o a un cambio en el mecanismo de cristalización, como se ha reportado.⁸³ También es evidente que las T_p se desplazan hacia valores más bajos, que cuando no se utilizó agente nucleante. Este efecto es especialmente notorio si se comparan las T_p obtenidas para el mismo tamaño de partícula (ver Figuras 12 y 17).

En la Figura 16, es de particular singularidad la constancia del valor de la T_p , en ambas exotermas de cristalización (dentro del error experimental). A bajas velocidades de calentamiento se espera que todos los diferentes tamaños de partícula estén altamente nucleados (superficialmente y/o en el volumen), ya que tienen una estancia mayor en el intervalo de temperatura de nucleación. Esta condición particular es indicativa de que las partículas están esencialmente saturadas con núcleos, y se conoce como condición de saturación de sitios, la cual infiere que la velocidad de nucleación es despreciable y que la energía de activación evaluada es debida al crecimiento cristalino, según lo describen H. Yinnon y D.R. Uhlmann.⁶⁰

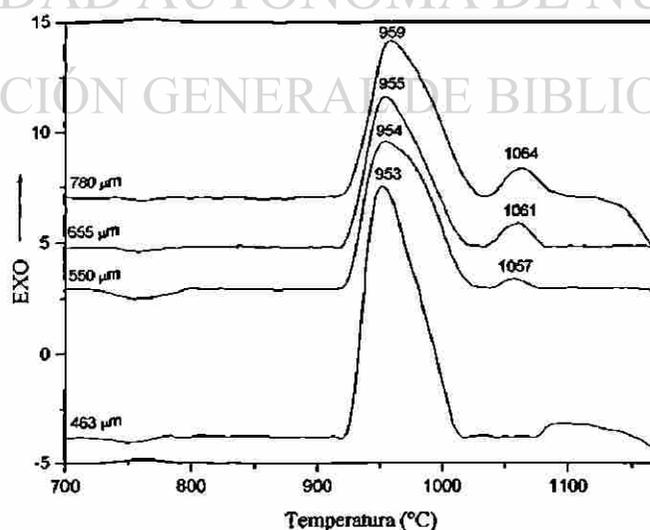


Figura 16. Exotermas de DTA a diferentes tamaños de partícula, para vidrio con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a una velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1} .

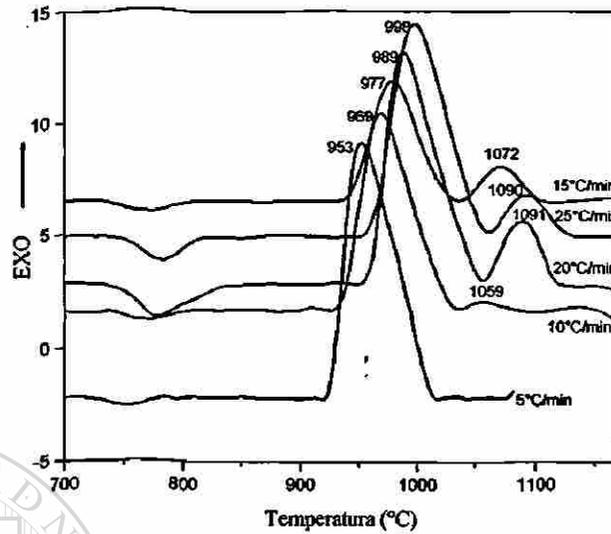


Figura 17. Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 462 μm .

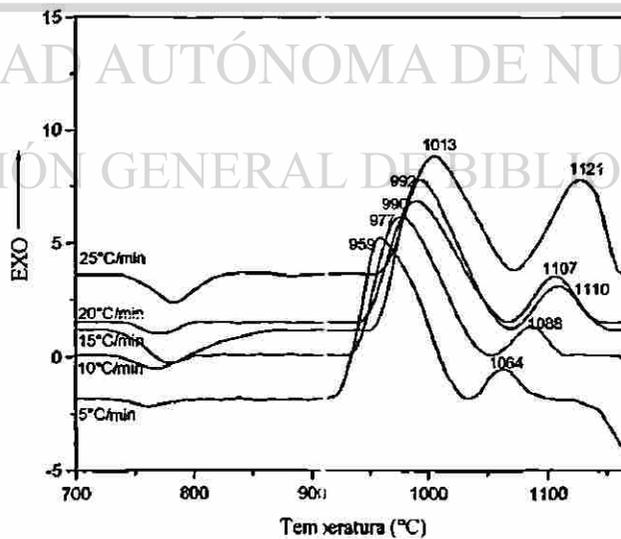


Figura 18. Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 780 μm .

El análisis de las exotermas a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , en tamaños de partícula desde $462 \mu\text{m}$ hasta $780 \mu\text{m}$ (Figuras 17 y 18), es similar al descrito anteriormente para el caso del vidrio sin agente nucleante (Figuras 11 y 12).

En las Figuras 19 y 20 se muestran las gráficas de Kissinger elaboradas para el cálculo de la E_a y v , para este vidrio con agente nucleante. Nuevamente se calcularon los valores de n a partir de las ecuaciones (7) y (8). Cabe mencionar que para cada exoterma de cristalización se calcularon sus parámetros cinéticos y la constante de Avrami respectiva. Se siguió el mismo procedimiento que el utilizado para el vidrio sin agente nucleante.

Como puede observarse en estas figuras, la pendiente (a través de la cuál es calculado el valor de la E_a) tiene la misma tendencia para los diferentes tamaños de partícula, en las dos exotermas, excepto para la recta ajustada para el tamaño de $462 \mu\text{m}$, en la segunda exoterma (ver Figura 20). Esto posiblemente ocurre debido a que la razón superficie efectiva/volumen es pequeña para partículas grandes, comparadas con las pequeñas, entonces la nucleación en volumen se hace dominante sobre la superficial, para un vidrio *as-quenched*, y la cristalización ocurre en un número variable de núcleos. (En este caso particular se utilizaron solamente tamaños grandes de partícula, desde $462 \mu\text{m}$ hasta $780 \mu\text{m}$). Cuando el número de núcleos es variable, $n \neq m$ y se obtienen valores bajos de la E_a , cuando se utiliza directamente la ecuación de Kissinger (5). Este es el caso para la mencionada recta del tamaño de $462 \mu\text{m}$, segunda exoterma (curva sólida), para el cual se determinó una E_a de $345 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

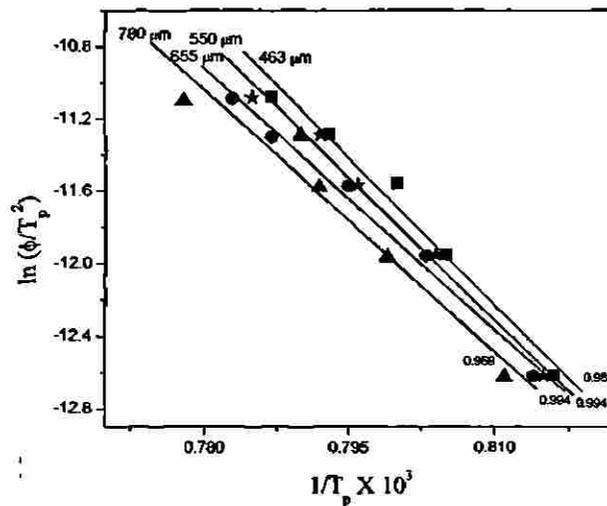


Figura 19. Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la primera exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^\circ\text{C min}^{-1}$.

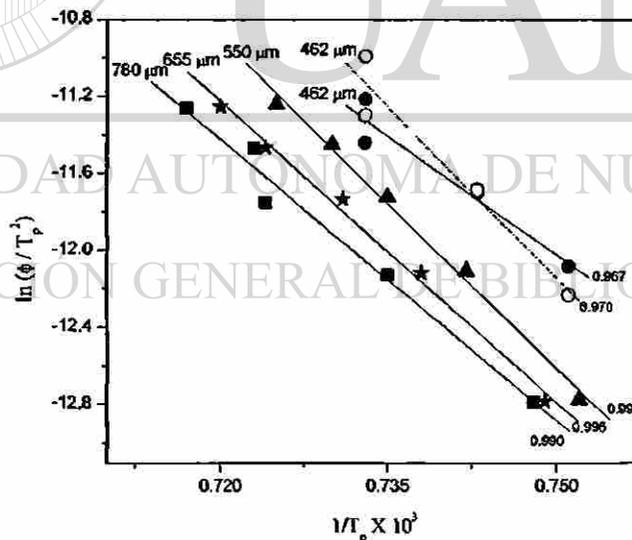


Figura 20. Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la segunda exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^\circ\text{C min}^{-1}$.

La siguiente ecuación modificada de Kissinger, ha sido propuesta por K. Matusita y S. Sakka⁵⁰ para analizar los datos de cristalización para muestras donde es variable el número de núcleos (partículas grandes, *as quenched*),

$$\ln \frac{\phi^n}{T_p^2} = -\frac{mE}{RT_p} + cte. \quad (10)$$

El valor de n , determinado por el método de Ozawa (ecuación 7) fue de 4.0 (Ver Tabla V). Utilizando la ecuación (10) con $n= 4$ y $m= 3$ (ya que $n= m+1$), se determinó un valor de E_a de 482 kJ·mol⁻¹, producto del cálculo de la pendiente de la recta punteada en la Figura 20.

En la Tabla V se suman los resultados de los parámetros cinéticos y del factor de Avrami para el vidrio con 0.5% de Cr₂O₃ como agente nucleante, incluyendo todos los tamaños de partícula empleados, así como las diferentes velocidades de calentamiento. Para este vidrio, los valores calculados de E_a son más bajos si se comparan con los determinados para el vidrio sin agente nucleante, lo que es indicativo que ha sido efectiva la incorporación de Cr₂O₃ y que se logró cambiar el mecanismo de cristalización. Las E_a encontradas son *comparables* e incluso *más bajas* que las reportadas por otros investigadores, tales como Thakur y Thiagarajan⁶⁴ quienes determinaron una E_a de 524 kJ·mol⁻¹ para vidrio Li₂O·2SiO₂ catalizado; Clinton y col.⁸⁵ encontraron valores de E_a de 365, 419 y 574 kJ·mol⁻¹ para vidrios de aluminosilicato de litio utilizando TiO₂ como agente nucleante; Rogers y col.⁸⁶ reportaron valores de E_a de 419-628 kJ·mol⁻¹ para vidrios en el sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ catalizados con Fe⁺²/Fe⁺³ y Buri y col.⁸⁷ encontraron una E_a de 691 kJ·mol⁻¹ para un vidrio de este último sistema utilizando TiO₂ como nucleante.

TABLA V

PARÁMETROS CINÉTICOS DE VIDRIO BASADO EN RESIDUOS CON 0.5% DE Cr_2O_3 .

Tam. de part. (μm)	PRIMERA EXOTERMA					SEGUNDA EXOTERMA				
	E_a (kJ/mol)	v (min^{-1})	ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	n Augis-Bennett	n Ozawa	E_a (kJ/mol)	v (min^{-1})	ϕ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	n Augis-Bennett	n Ozawa
462	448 ± 14	2.35×10^{18}	5	1.4	1.5	482	5.72×10^{15}	10	3.4	4.0
			10	1.5				15	2.7	
			15	2.0				20	2.3	
			20	1.6				25	2.3	
			25	1.5				$n=2.7 \pm 0.8$		
550	435 ± 10	5.86×10^{17}	5	1.2	1.4	476 ± 8	8.36×10^{17}	5	3.5	3.2
			10	1.6				10	2.5	
			15	1.7				15	2.2	
			20	1.4				20	2.4	
			25	1.3				25	2.2	
655	400 ± 10	1.79×10^{16}	5	1.5	1.6	433 ± 8	1.38×10^{16}	5	3.1	3.2
			10	1.5				10	2.6	
			15	1.4				15	3.0	
			20	1.4				20	2.4	
			25	1.6				25	2.0	
780	402 ± 18	1.79×10^{16}	5	1.4	1.3	405 ± 13	8.83×10^{14}	5	3.1	2.9
			10	1.4				10	3.2	
			15	1.3				15	2.6	
			20	1.5				20	2.4	
			25	1.4				25	1.6	
								$n=1.4 \pm 0.3$	$n=2.6 \pm 0.6$	

Los valores de n calculados tanto por el método de Ozawa como por el de Augis-Bennett, variaron entre 1.3 y 1.6 para el análisis cinético de la primera exoterma de cristalización, lo cual sugiere un mecanismo de cristalización superficial. Respecto a los valores calculados para la segunda exoterma, éstos resultaron entre 2.5 y 4 lo que es indicativo de una cristalización con mecanismo volumétrico. Este resultado es congruente con la disminución de la energía de activación reportada, cuando se cambia el mecanismo del tipo superficial al volumétrico, al incluir un agente de nucleación en el vidrio.

3.3.1.2.1.1 Curva de Nucleación Máxima

La curva de nucleación máxima para el vidrio tipo piroxeno basado en residuos con 0.5% de Cr_2O_3 añadido como agente nucleante, puede observarse en la Figura 21.

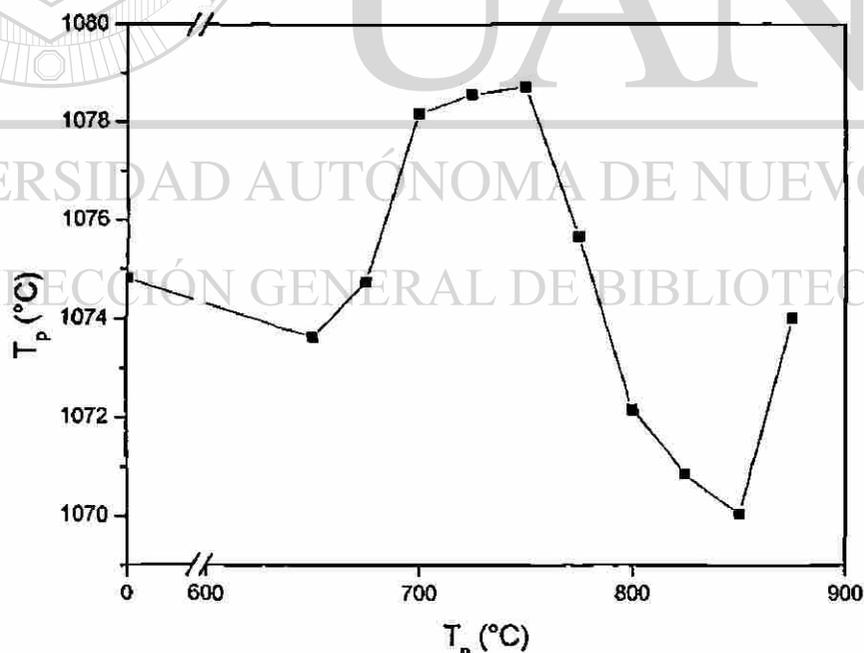


Figura 21. Curva de nucleación máxima para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 .

De este gráfico se puede extraer la temperatura para nucleación máxima, la cual corresponde precisamente con el máximo de la curva. Tal temperatura es 725°C y su respectiva temperatura de cristalización es de 1078.6°C. Estas fueron las temperaturas empleadas en los tratamientos térmicos aplicados al vidrio para sintetizar los vitrocerámicos correspondientes.

3.3.1.2.2 Vidrio con Sb_2O_3 como Agente Nucleante.

Se realizó el estudio cinético del vidrio tipo piroxeno con Sb_2O_3 , con el propósito de comparar su desempeño como agente nucleante frente al Cr_2O_3 , que se describió en el punto 3.3.1.2.1. De igual manera como se realizó para el vidrio con Cr_2O_3 , para este vidrio se determinó primeramente la cantidad óptima a incorporar. Dicha cantidad fue la correspondiente al 2% en peso, como se muestra en la Figura 22.

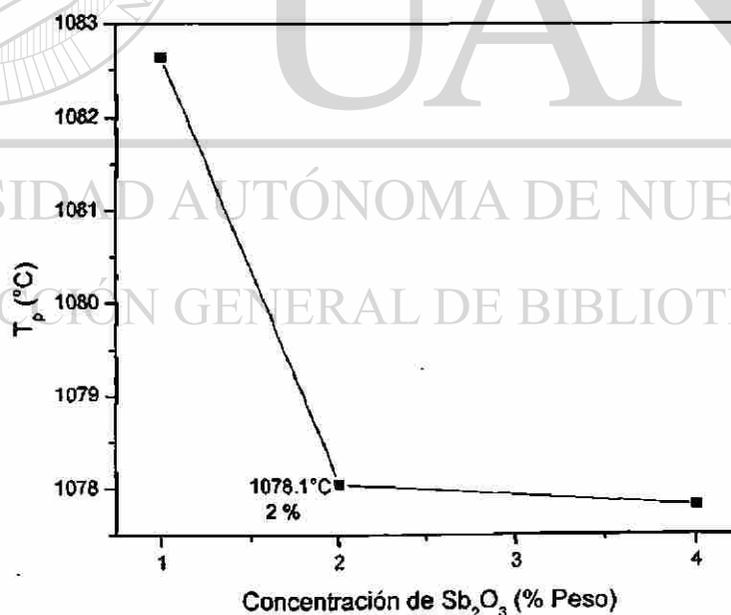


Figura 22. Determinación de la cantidad óptima de Sb_2O_3 usada como agente nucleante.

Como en el caso con Cr_2O_3 , una vez determinada la cantidad óptima de agente nucleante a agregar, se controló el tamaño de partícula promedio en 462, 550, 655 y 780 μm , y se realizaron las corridas a 5, 10, 15, 20 y 25 $^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ para cada tamaño de partícula, y así obtener los datos para el análisis cinético. En las Figuras 23, 24 y 25 se muestra una selección de los termogramas obtenidos para el vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb_2O_3 . Remítase al Apéndice D si se desea examinar el resto de los barridos de DTA que se realizaron para este vidrio.

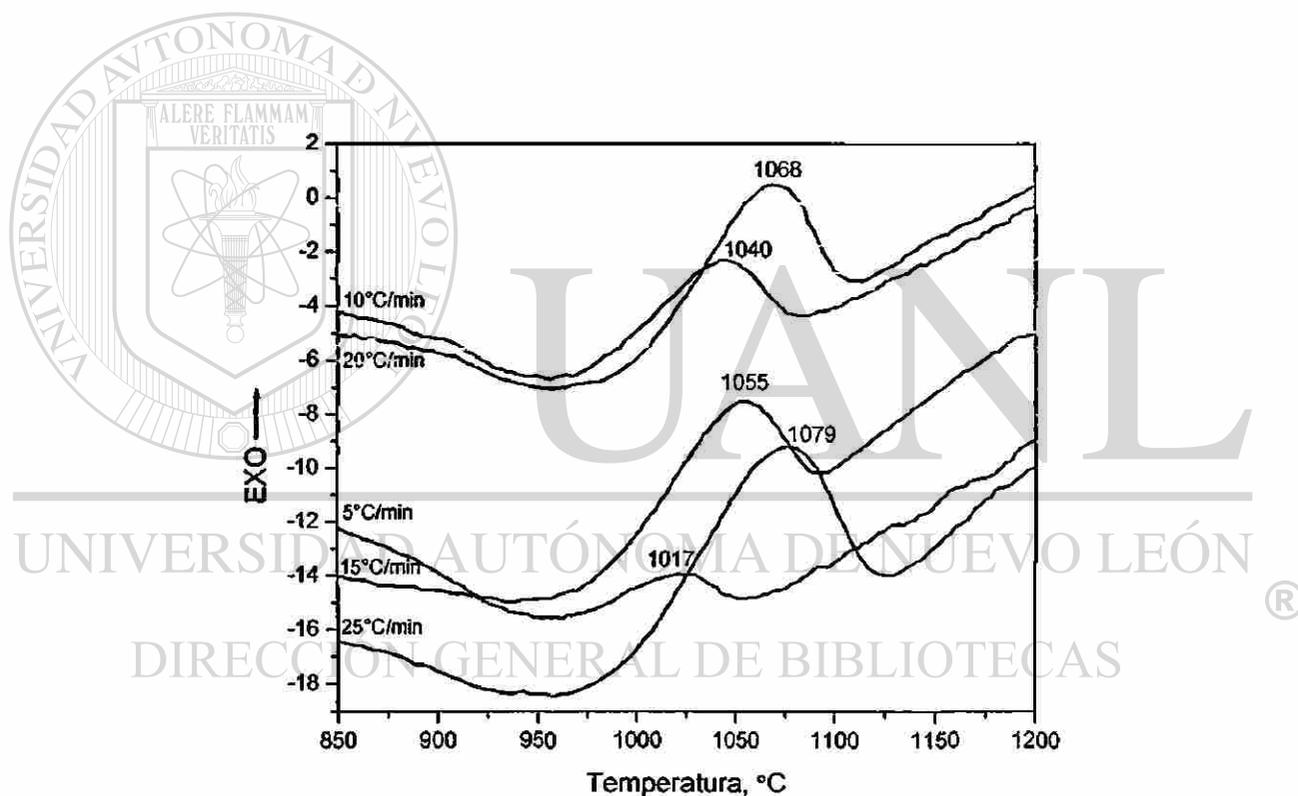


Figura 23. Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 462 μm .

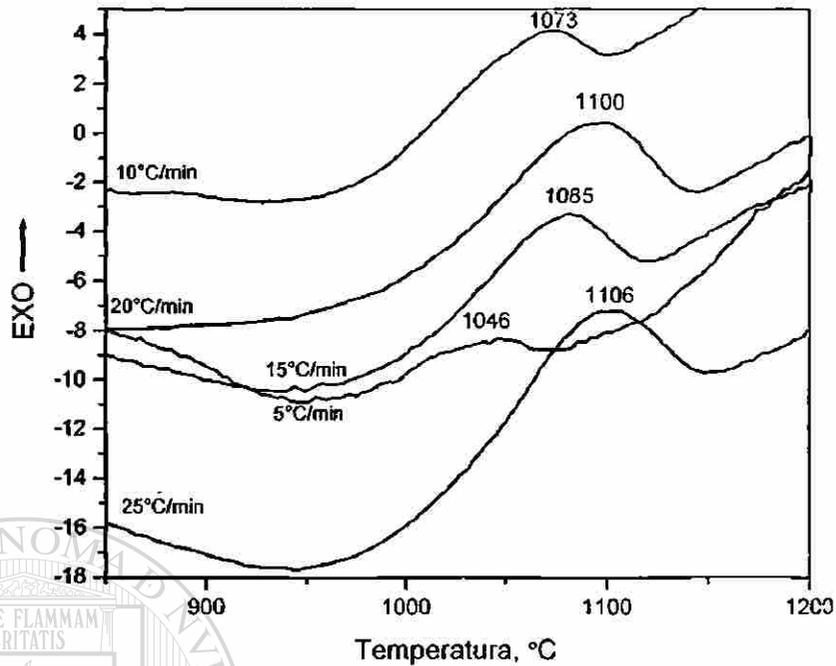


Figura 24. Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de $780 \mu\text{m}$.

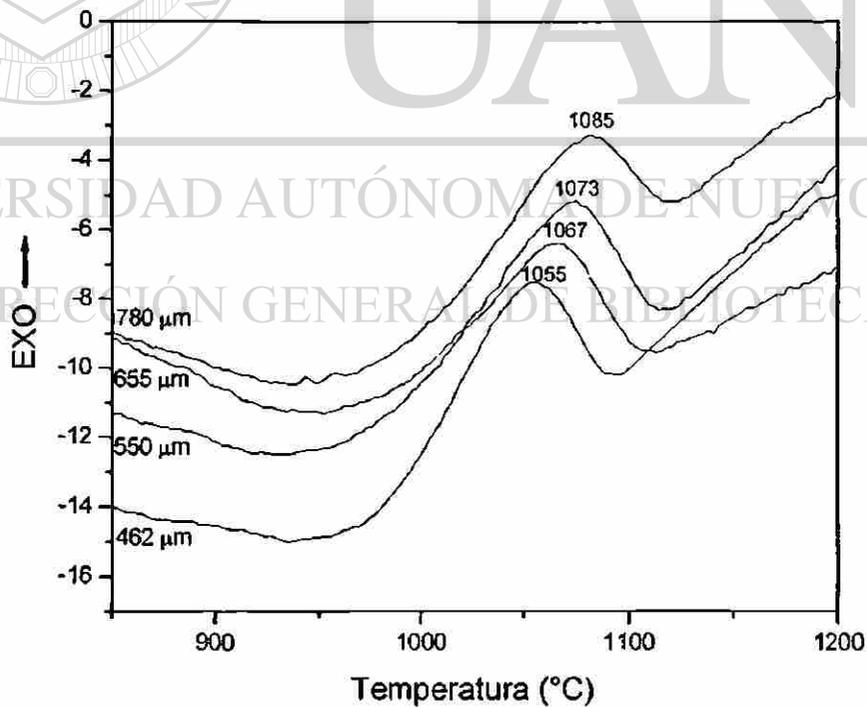


Figura 25. Exotermas de DTA para diferentes tamaños de partícula de vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a una velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C min}^{-1}$.

El análisis de las exotermas es similar a los casos descritos anteriormente. En la Figura 25 puede apreciarse que para una misma velocidad de calentamiento, los valores de las T_p se incrementan al aumentar el tamaño de partícula debido a que el área superficial disminuye, lo que ocasiona que la concentración de núcleos superficiales sea menor, por lo que la concentración total de núcleos formados es menor y en consecuencia se requiere de una mayor temperatura para que la cristalización pueda ocurrir. En la Figura 26 se muestran las gráficas de Kissinger para elucidar la E_a y v , para este vidrio con 2% de Sb_2O_3 .

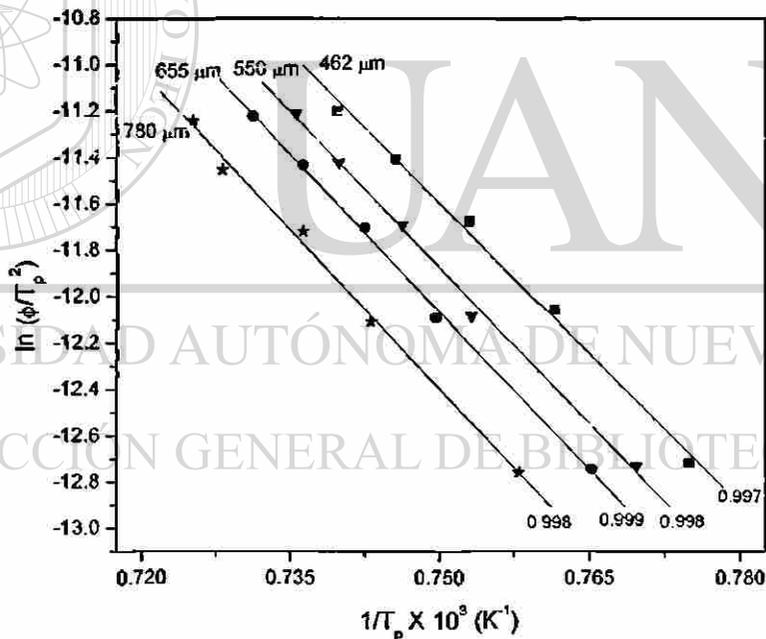


Figura 26. Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^\circ\text{C min}^{-1}$.

Así mismo se calcularon los valores correspondientes de la constante de Avrami, n , para este vidrio, por medio de la ecuación de Ozawa y de Augis-Bennett. Los resultados se sumarian en la Tabla VI.

TABLA VI
PARÁMETROS CINÉTICOS DE VIDRIO BASADO EN RESIDUOS, CON 2% DE
Sb₂O₃.

Tamaño de partícula (μm)	E_a (kJ·mol ⁻¹)	ν (min ⁻¹)	ϕ (°Cmin ⁻¹)	n Augis-Bennett	n Ozawa
462	360 ± 4	5.28 X 10 ¹³	5	2.3	2.3 ± 0.2
			10	2.4	
			15	2.5	
			20	2.5	
			25	2.5	
				$n = 2.4 \pm 0.1$	
550	373 ± 2	1.30 X 10 ¹⁴	5	2.3	2.2 ± 0.1
			10	2.4	
			15	2.4	
			20	2.5	
			25	2.5	
				$n = 2.4 \pm 0.1$	
655	377 ± 3	1.48 X 10 ¹⁴	5	2.3	2.4 ± 0.1
			10	2.4	
			15	2.4	
			20	2.4	
			25	2.6	
				$n = 2.4 \pm 0.1$	
780	380 ± 4	1.43 X 10 ¹⁴	5	2.3	2.4 ± 0.1
			10	2.4	
			15	2.3	
			20	2.4	
			25	2.6	
				$n = 2.4 \pm 0.1$	

En estos resultados puede observarse claramente que la variación del tamaño de partícula no ejerce un efecto significativo sobre la energía de activación de la cristalización para el vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb₂O₃. Sin embargo, lo que es sobresaliente es la disminución del valor de la energía de activación, si se compara con

los valores obtenidos para el vidrio con 0.5% de Cr_2O_3 (ver Tabla V), lo cual indica que para este vidrio, el Sb_2O_3 funciona más eficazmente como agente nucleante que el Cr_2O_3 , tal como ha establecido R.L. Thakur.⁵⁵ Esto se hace evidente si se comparan los valores de las T_p 's menores para el vidrio con Sb_2O_3 vs. las T_p 's del vidrio con Cr_2O_3 (considerando las T_p 's de la segunda exoterma de cristalización) que se pueden visualizar en las Figuras 17, 18, 23 y 24. Otra de las razones que justifican este comportamiento radica en la menor diferencia existente entre el valor de los parámetros de celda de la fase cristalina principal que precipita en la síntesis de los vitrocerámicos, la cual es dióxido (ver apartado 3.4.2), vs. el valor de los parámetros de celda de cada agente nucleante. El valor de parámetro a para el dióxido es 9.732 Å, y los valores del parámetro a del Cr_2O_3 y del Sb_2O_3 son 5.359 Å y 11.153 Å, respectivamente. En el caso del Sb_2O_3 la diferencia de este parámetro es del 14.6 %, y en el del Cr_2O_3 es del 44.9 %. Es claro que la diferencia es menor para el caso del Sb_2O_3 .

Con respecto a los valores del parámetro de Avrami obtenidos tanto por el método de Augis-Bennett como por el de Ozawa, éstos indican que el mecanismo de cristalización dominante es del tipo volumétrico, lo cual está en concordancia con la finalidad del uso de un agente nucleante, que es la de propiciar la cristalización en el volumen.

3.4 Síntesis y Caracterización de Vitrocerámicos

3.4.1 Síntesis de Vitrocerámicos

3.4.1.1 Vidrio con Cr_2O_3 .

Las temperaturas a las que se sometieron monolitos preparados de este vidrio fueron las correspondientes al máximo de la curva de nucleación, es decir 750°C para la nucleación y 1078°C para la cristalización, por diferentes tiempos de residencia a cada temperatura.

3.4.1.2 Vidrio con Sb_2O_3 .

Las temperaturas a las que se sometieron estos vidrios fueron las arrojadas por los análisis de DTA, que fueron 760°C por 2 h y 1074°C por 0.5 horas, para la nucleación y el crecimiento cristalino, respectivamente.

3.4.2 Difracción de Rayos-X en polvos

3.4.2.1 Vidrio con Cr_2O_3 .

En la Figura 27 se puede apreciar el difractograma correspondiente del vidrio piroxeno con 0.5% en peso de Cr_2O_3 tratado térmicamente a 750°C por una hora y a 1078°C por 30 minutos. Las condiciones del análisis de DRX en polvos son las mencionadas en el punto 2.5.2.

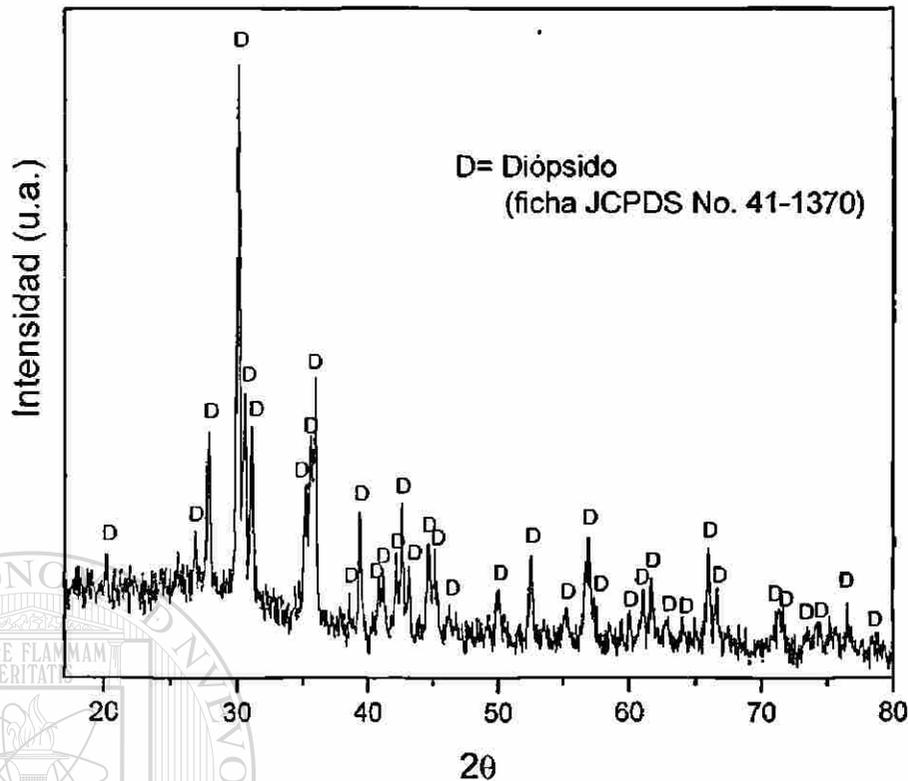


Figura 27. Difractograma de vitrocerámico obtenido a 750°C por 1 hora y 1078°C por 0.5 horas.

Como puede verse, todos los picos de difracción pueden indexarse a partir de los

planos de reflexión de la fase dióxido de fórmula química $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ la cual tiene una estructura monoclinica con parámetros de celda $a= 9.732 \text{ \AA}$, $b= 8.867 \text{ \AA}$, $c=$

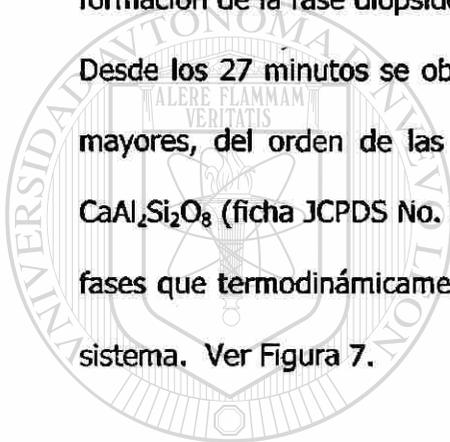
5.279 \AA y $\beta= 105.92^\circ$.⁸⁸

La evolución estructural de esta muestra, tratada térmicamente a cada una de las temperaturas de pico de las dos exotermas de cristalización que se obtuvieron cuando se utilizó Cr_2O_3 como agente nucleante, puede apreciarse en las Figuras 28 y 29.

En la Figura 28 puede notarse como estas muestras tratadas a la temperatura de pico de la primera exoterma de cristalización, se conservan como vidrios hasta los 33 minutos de tiempo de residencia a esa temperatura. A los 46 minutos, se empieza a

formar la fase diópsido (ficha JCPDS No. 41-1370) y ésta sigue siendo la fase principal incluso hasta una hora de residencia en la temperatura de cristalización. Solamente en los tratamientos largos, del orden de las 51 horas, precipita la fase wollastonita, de fórmula química CaSiO_3 (ficha JCPDS No. 19-0249).⁸⁹

La evolución estructural de la muestra tratada a la temperatura del segundo pico de cristalización, se puede observar en la Figura 29. A diferencia de la muestra tratada a la temperatura de la primera exoterma de cristalización, en esta muestra se detectó la formación de la fase diópsido desde tiempos de residencia tan cortos como 10 minutos. Desde los 27 minutos se observó la formación de la fase wollastonita,⁸⁹ y a estancias mayores, del orden de las 24 horas, precipita la fase anortita, de fórmula química $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ficha JCPDS No. 20-0020).⁹⁰ Tales resultados están en concordancia con las fases que termodinámicamente pueden formarse, según el diagrama de fases de este sistema. Ver Figura 7.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

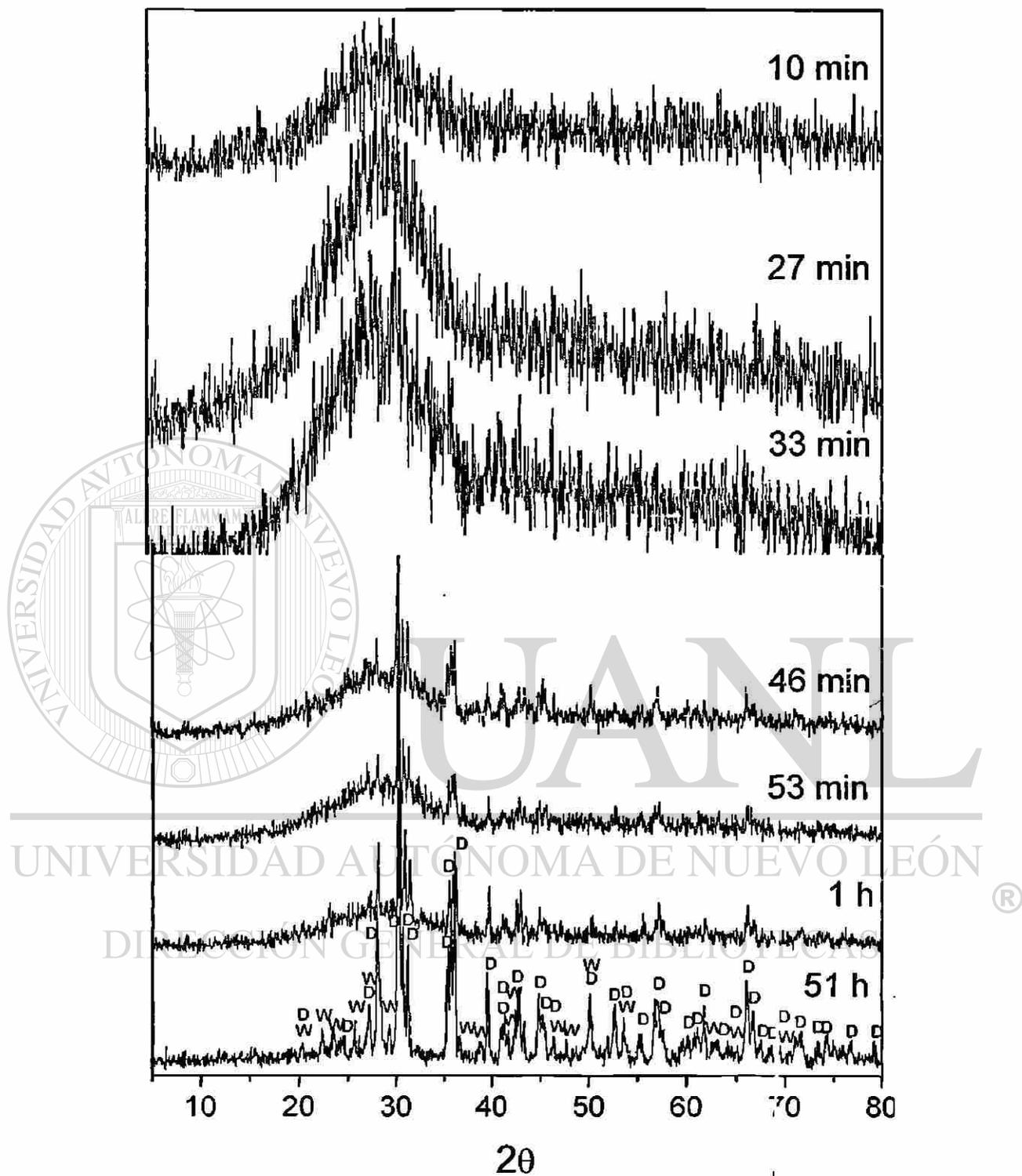


Figura 28. Evolución estructural de vitrocerámicos obtenidos a 750°C por 1 hora y a 976°C por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. W= Wollastonita, D= Diópsido.

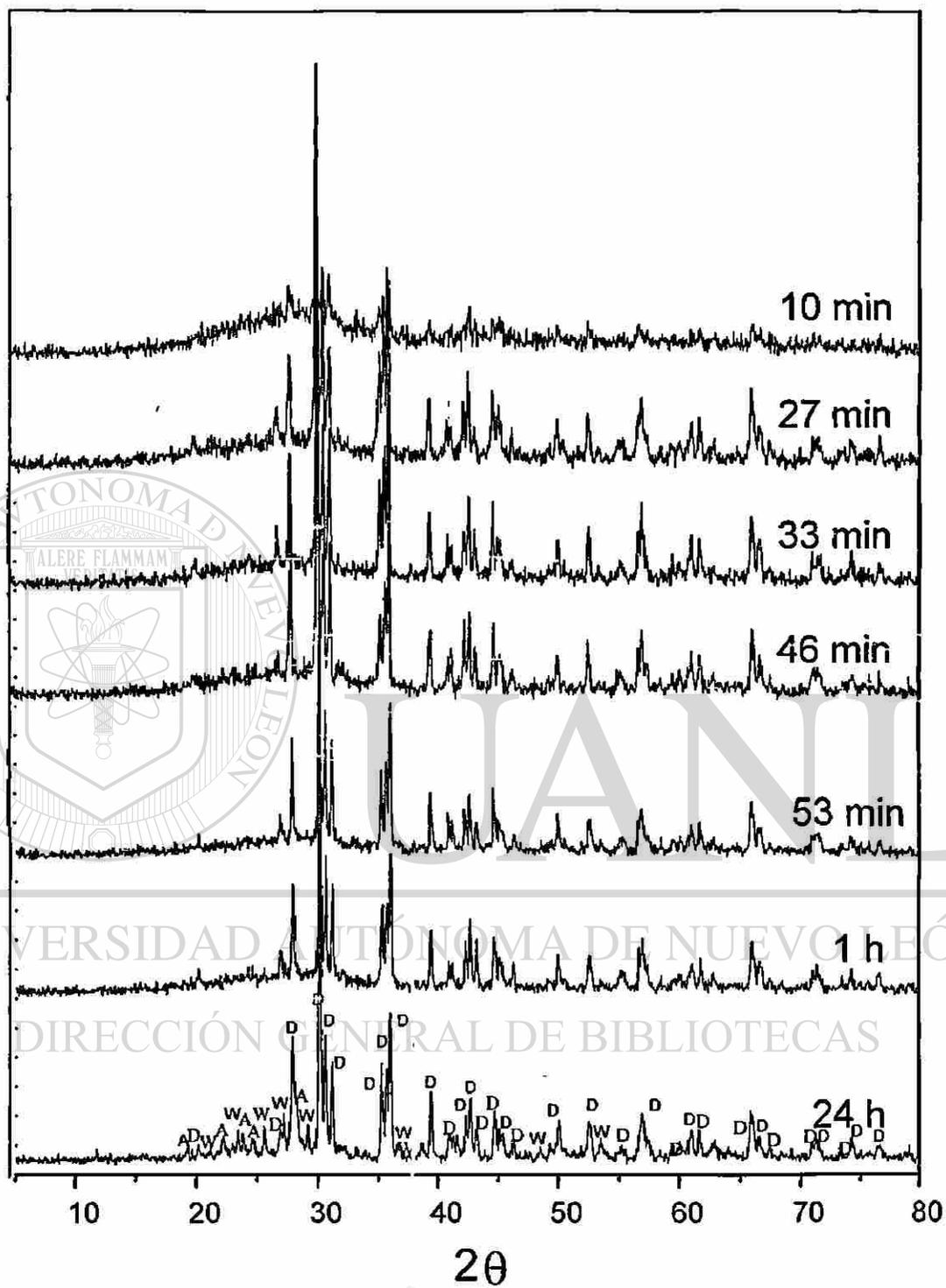


Figura 29. Evolución estructural de vitroceraamics obtenidos a 750°C por 1 hora y a 1078°C por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. A= Anortita, W=Wollastonita, D= Diópsido.

3.4.2.2 Vidrio con Sb_2O_3 .

De igual forma que para el vidrio con Cr_2O_3 , para este vidrio con 2% de Sb_2O_3 tratado térmicamente a tiempos cortos en la temperatura de cristalización, a decir, 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h, la única fase cristalina desarrollada fue dióxido, como puede observarse en la Figura 30.

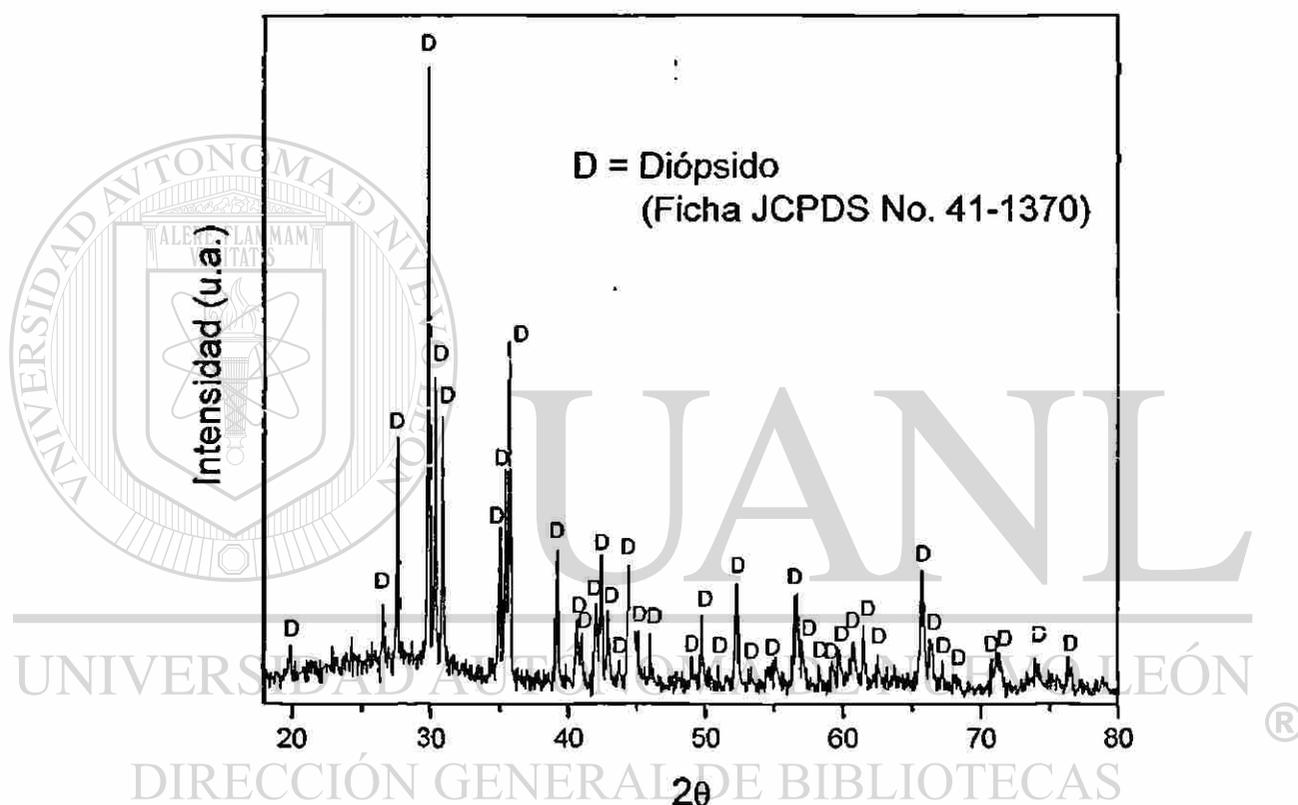


Figura 30. Difractograma de vitrocerámico obtenido a 760°C por 2 h y 1074°C por 0.5 h.

3.4.3 Microscopía Óptica

3.4.3.1 Vidrio sin Agente Nucleante.

Los resultados de microscopía óptica que se pueden apreciar en las Figuras 31 y 32, demuestran que el tipo de cristalización sufrida por este vidrio sin agente nucleante, efectivamente es superficial, lo cual corrobora los resultados del análisis cinético.

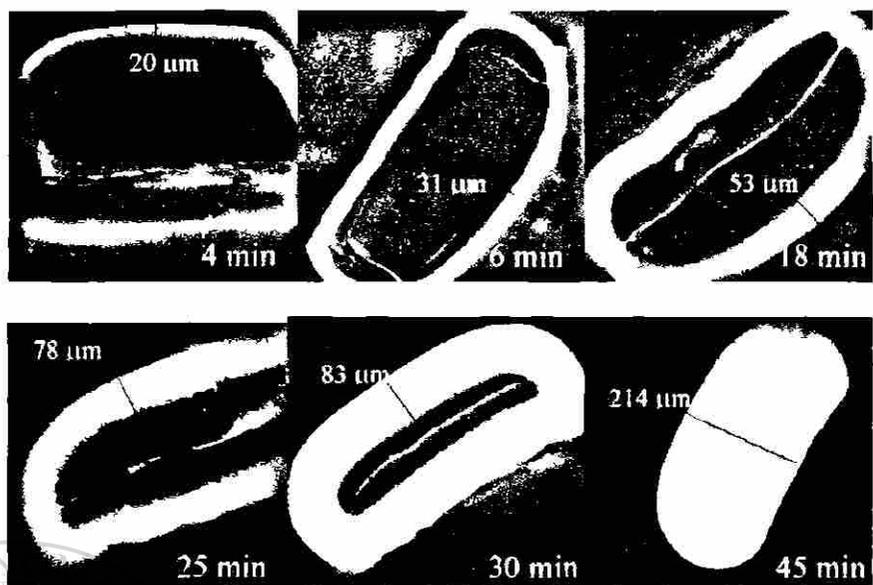


Figura 31. Micrografías de monolitos de vidrio tipo piroxeno tratados térmicamente a 725°C por 1 h y a 1054°C por diferentes tiempos de cristalización.



Figura 32. Detalle de micrografía de vidrio tipo piroxeno tratada térmicamente a 725°C por 1 h y a 1054°C por 30 min.

En la Figura 31 se puede observar con toda claridad un frente de cristalización, cuyas características denotan que la superficie misma de la muestra está actuando como si fuera un agente nucleante que mejora la cristalización, ya que tan sólo a los 4 minutos de permanencia en la temperatura de cristalización ya puede apreciarse una capa uniforme de cristales, de 20 micrones de espesor. Conforme transcurre el tiempo, el espesor de la capa continúa creciendo, desde la superficie hacia adentro, al grado que a los 45 minutos de tiempo de residencia a la temperatura de cristalización, ya toda la muestra se cristalizó hasta su centro. Esto evidencia que el tipo de mecanismo dominante de cristalización para este vidrio, es del tipo superficial.

La micrografía de la Figura 32, muestra con mayor detalle la forma tipo acicular de los cristales de dióxido de silicio, que se detectó en esta muestra. Dicha morfología, orientación y tamaño de cristales indican claramente que la cristalización superficial toma lugar en solo una orientación preferencial: desde la superficie hacia el centro del monolito.

3.4.3.2 Vidrio con Cr_2O_3 .

La observación por microscopía óptica de las muestras cristalizadas de este vidrio, evidencian que el mecanismo de cristalización cuando se utilizó Cr_2O_3 como agente nucleante, es en el volumen, aunque sigue estando presente el superficial. Este último en un grado mucho menor al que se presentó cuando no se incorpora agente nucleante, es decir, es un mecanismo combinado volumétrico-superficial. En las Figuras 33 y 34 se pueden apreciar los cristales distribuidos en todo el volumen del monolito. En la Figura 33 se puede observar así mismo, una capa delgada de cristales en la superficie.



Figura 33. Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 tratada térmicamente a 750°C por 1.5 h y a 976°C por 1 h, mostrando cristales en forma de estrella de tamaño moderado, embebidos en una matriz vítrea.

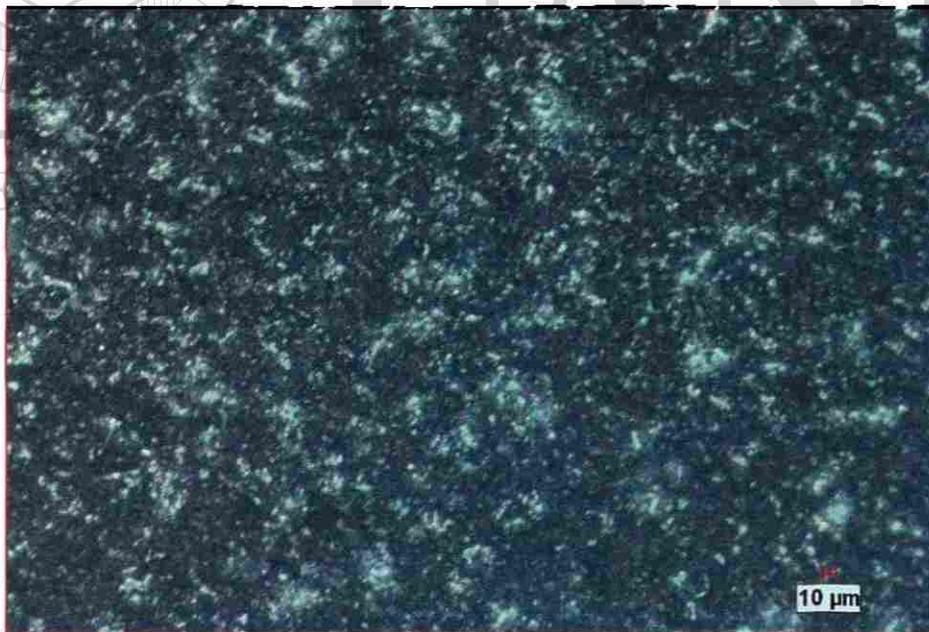


Figura 34. Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 tratada térmicamente a 680°C por 5 h y a 924°C por 20 minutos, mostrando cristales de 3-5 micrones embebidos en una matriz vítrea.

En este caso, como en el del vidrio sin agentes nucleantes, se confirman los resultados elucidados a través del análisis cinético, en el que se determinó la presencia de ambos mecanismos de cristalización, por medio del cálculo de los parámetros de Avrami característicos para cada caso. Se puede atribuir entonces, como se ha señalado previamente,⁸³ que la presencia de dos exotermas de cristalización se debe al cambio en el mecanismo de cristalización: de superficial a volumétrico.

3.4.3.3 Vidrio con Sb_2O_3 .

En la Figura 35 se muestra una micrografía del vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , donde se pueden observar los cristales de la fase dióxido que precipitó en este vitrocerámico, los cuales se encuentran embebidos en una matriz vítrea y se distribuyen por todo el volumen del espécimen.

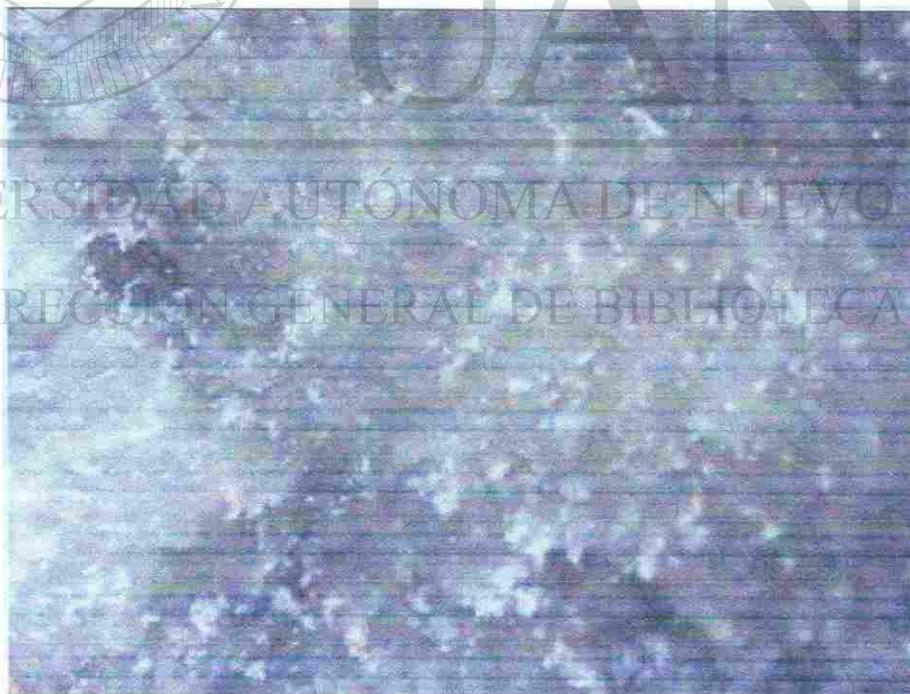


Figura 35. Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb_2O_3 tratada térmicamente a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h.

En este caso vuelve a evidenciarse el tipo de mecanismo dominante de cristalización, que se elucidó a través del análisis cinético en el punto 3.3.1.2.2.

3.4.4 Microscopía Electrónica

3.4.4.1 MEB de Vidrio sin Agentes Nucleantes.

En la Figura 36 se aprecia la microestructura obtenida por MEB, de una muestra de vidrio tipo piroxeno sin agente nucleante, tratada térmicamente a 725°C por 2 h y a 1059°C por 1 h, con ataque de HF al 2.5% por 3 minutos. La imagen corresponde a una zona de fractura del monolito.

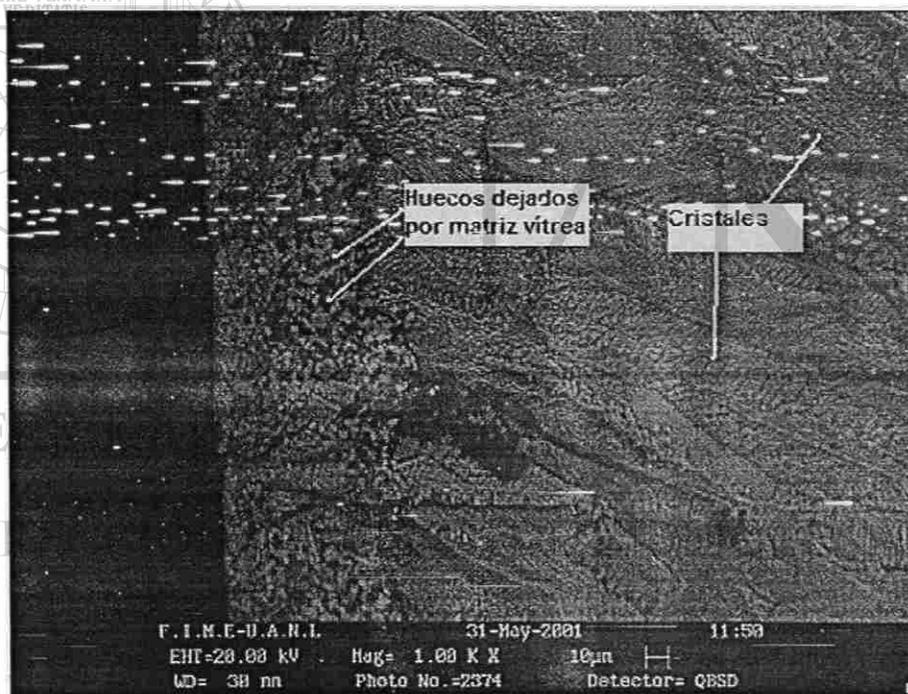


Figura 36. Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno sin agente nucleante tratada térmicamente a 725°C por 2 h y a 1059°C por 1 h, mostrando cristales aciculares que crecen desde la superficie hacia el centro del monolito.

Tal y como se observó por microscopía óptica, en esta micrografía se evidencia de nueva cuenta el mecanismo de cristalización superficial que experimenta la muestra, donde se puede apreciar la formación de los cristales aciculares que crecen desde la

superficie hacia el centro del monolito. En MEB es posible apreciar con mayor detalle tales cristales, debido a la mayor profundidad de campo que posee esta técnica comparada con la de microscopía óptica. Las zonas más oscuras corresponden a huecos donde antes del ataque con HF, había remanente de fase vítrea.

3.4.4.2 Vidrio con Cr_2O_3 .

En la Figura 37 se muestra la micrografía de una muestra de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , tratada térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, con ataque de HF al 2.5% por 60 s.

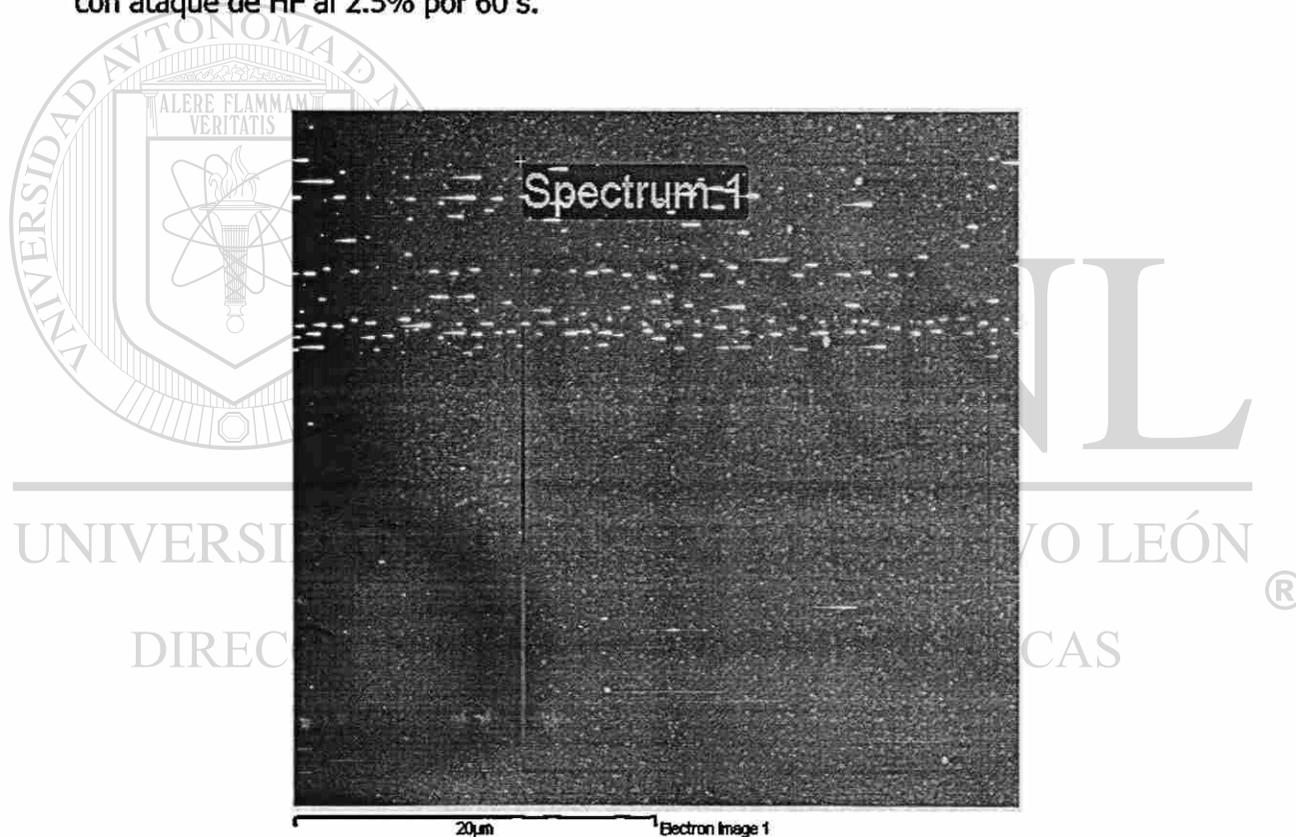


Figura 37. Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 tratado térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, mostrando separación de fases.

Se puede observar una típica separación de fases por inmiscibilidad de líquidos. Los puntos blancos son gotitas de una fase que se encuentran homogéneamente

distribuidas en otra fase de distinta composición. Esta separación de fases es causada por la segregación de iones de calcio y de magnesio, como han reportado R.C. De Veckey y A.J. Majumdar.⁹¹ En la Figura 38 se muestra un espectro EDS de la zona marcada en el recuadro de esta micrografía.

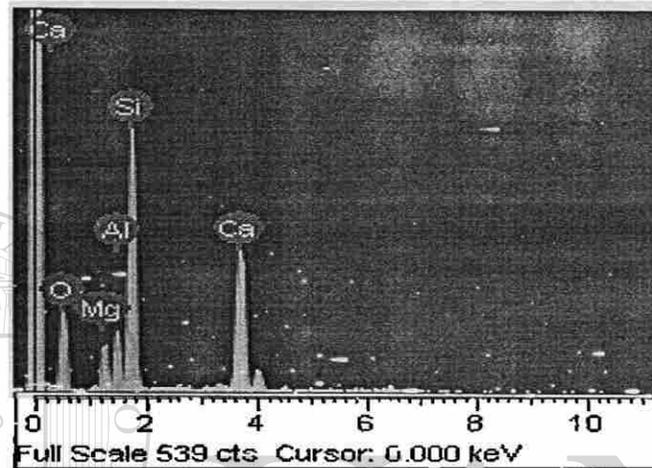


Figura 38. Espectro EDS de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 tratado térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, mostrando su composición.

Este espectro confirma que la composición global de la zona marcada contiene Ca, Mg, Al, Si y O como se espera. Así mismo, estos resultados demuestran que la cristalización en el vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 añadido como agente nucleante, procede vía inmiscibilidad de fases.

Por último, en la Figura 39 se muestra una micrografía MEB de un monolito de este vidrio, tratado térmicamente a 750°C por 2 horas y a 1078°C por 1 hora, con ataque de HF al 2.5% por 2 minutos. La muestra fue pulida hasta acabado espejo, antes del ataque.

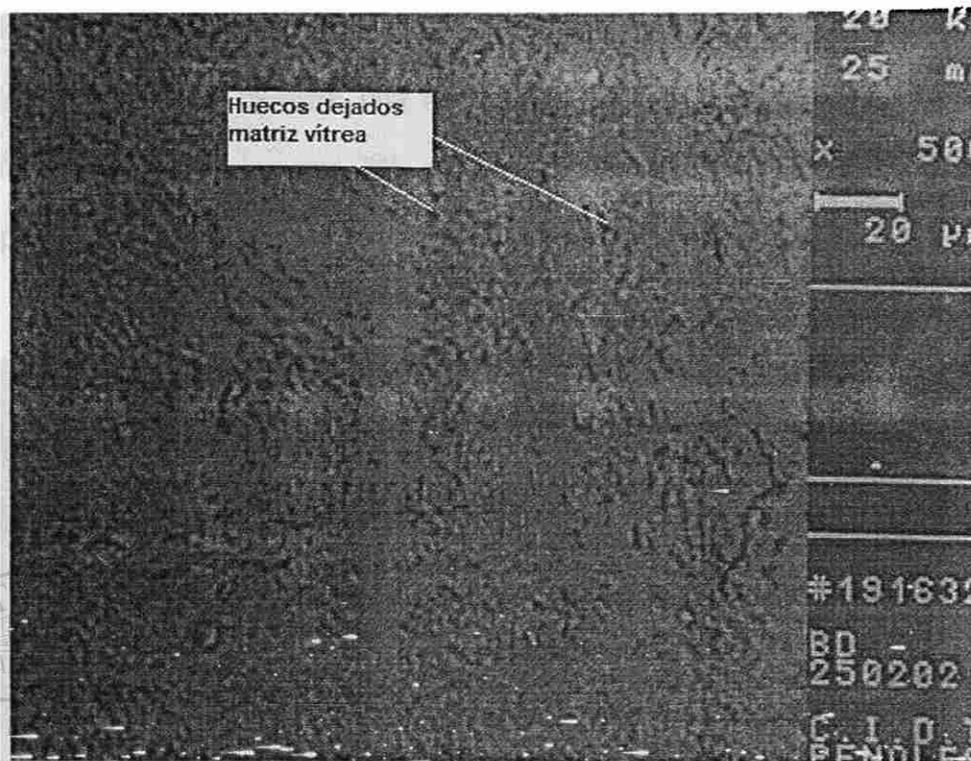


Figura 39. Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 tratado térmicamente a 750°C por 2 h y a 1078°C por 1 h, mostrando una microestructura densa.

En la imagen se puede apreciar la microestructura densa que se pudo obtener. Los puntos oscuros corresponden a huecos dejados por el remanente de fase vítrea, durante el ataque con HF.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

3.4.4.3 Vidrio con Sb_2O_3 .

En la Figura 40 se muestra una micrografía MEB de una zona de fractura del vitrocerámico tipo piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenido por tratamiento térmico a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h. La muestra se atacó con HF al 2.5% por 60 s.

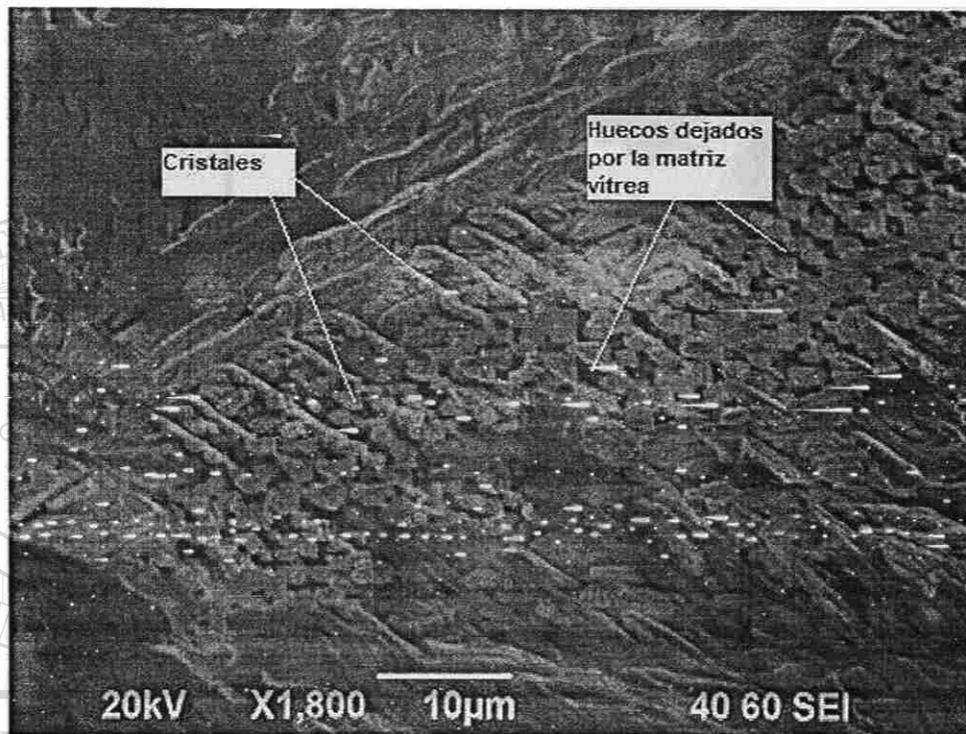


Figura 40. Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb_2O_3 tratado térmicamente a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h, mostrando microestructura densa.

En la imagen se puede apreciar un detalle de la microestructura densa de dendritas de piroxeno, que se obtuvo para este vitrocerámico. Las zonas oscuras corresponden a huecos dejados por la matriz vítrea, donde se encontraban embebidos los cristales de piroxeno, antes del ataque con HF.

3.4.5 TEM de Vidrio con Cr_2O_3 .

En la Figura 41 se muestra una micrografía del vitrocerámico tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , sintetizado a 750°C por 1 h y a 1078°C por 30 minutos.



Figura 41. Micrografía de TEM de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , tratada térmicamente a 750°C por 1 h y a 1078°C por 0.5 h. La barra representa 100 nanómetros.

En ella se aprecian los cristales de dióxido de silicio embebidos en la matriz vítrea, ya que el vitrocerámico fue molido hasta polvo muy fino.

3.4.6 Resistencia al Ataque Químico del Vidrio con Cr_2O_3 .

La finalidad de este ensayo fue comparar el desempeño del vidrio de partida vs. el del vitrocerámico frente a dos medios corrosivos: uno básico y otro ácido. En las Figuras 42 y 43 se representa el ataque que sufrió tanto el vidrio base como el vitrocerámico sintetizado a partir del vidrio base con 0.5% de Cr_2O_3 y tratado

térmicamente a 750°C por 1 hora y a 1078°C por 30 minutos, en términos de la pérdida de peso respecto al tiempo, en contacto con cada medio.

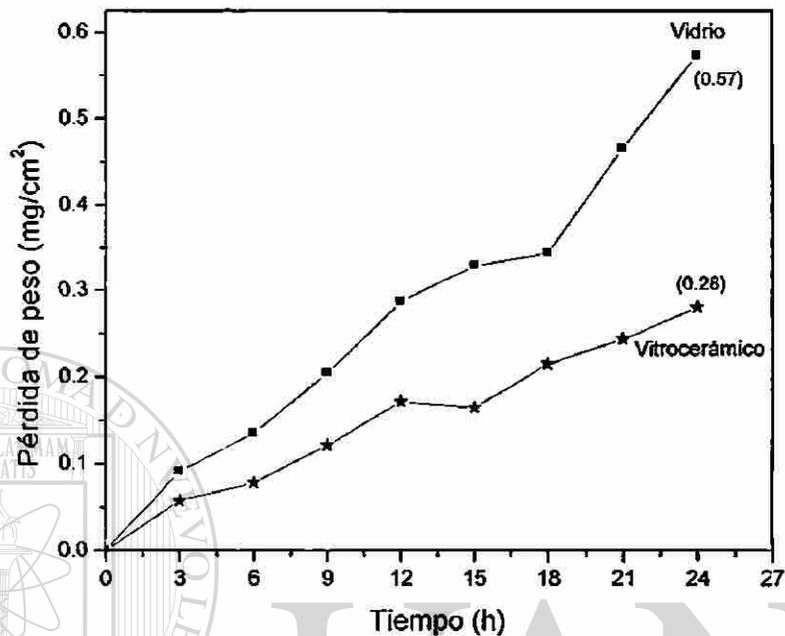


Figura 42. Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en HCl al 5% a $95 \pm 0.6^\circ\text{C}$.

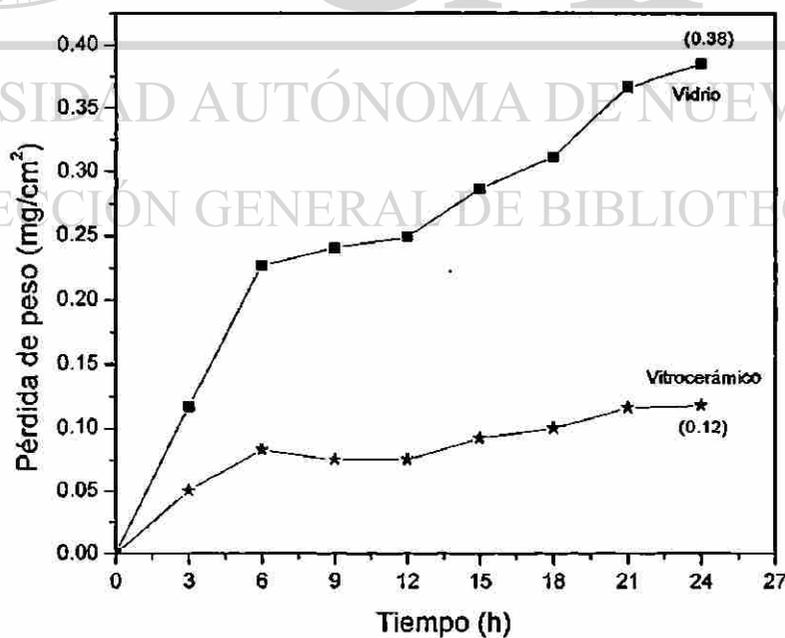


Figura 43. Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en Na_2CO_3 0.02 N a $95 \pm 0.6^\circ\text{C}$.

En estos resultados se observó que los vidrios de partida tienen una menor resistencia al ataque químico en ambos medios corrosivos, respecto al vitrocerámico, ya que es mayor la pérdida de peso que experimentan, comparada con la pérdida que sufren los vitrocerámicos. Por otro lado, comparando los dos medios corrosivos, el ataque más agresivo fue el producido por parte de la solución alcalina, ya que al término de un tiempo de ataque acumulado de un día, las muestras de vidrio y vitrocerámico perdieron 3.85 y 1.18 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente. En la Tabla VII se resumen los resultados de los ensayos de resistencia al ataque químico.

TABLA VII
PÉRDIDA DE PESO DE VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS POR 24 h
EN HCl Y Na_2CO_3 A 95°C.

Espécimen	Vidrio ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ al día)	Vitrocerámico ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ al día)
HCl	0.57	0.28
Na_2CO_3	0.38	0.12

Estos resultados demuestran que la resistencia al ataque químico es una propiedad del vitrocerámico que supera a la del vidrio de partida, en virtud de las fases cristalinas de su microestructura. Así mismo son comparables a los reportados por P. Pisciella y col.⁶⁹ quienes encontraron una pérdida de 0.47 y 0.21 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ al día en medio ácido, y de 0.37 y 0.10 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ al día en medio alcalino, para un vidrio y su correspondiente

vitrocerámico, preparados a partir de jarosita, polvo de horno de arco eléctrico, lodos de drenaje, granito y pedacería de vidrio.

3.4.7 Resistencia Mecánica del Vidrio con Cr_2O_3 .

De la misma forma que los ensayos de resistencia al ataque químico, el propósito de los ensayos de resistencia mecánica fue comparar esta propiedad del vitrocerámico con respecto a la del vidrio de partida. En la Figura 44 puede apreciarse la huella característica del ensayo de microdureza Vickers realizado en el vidrio de partida.

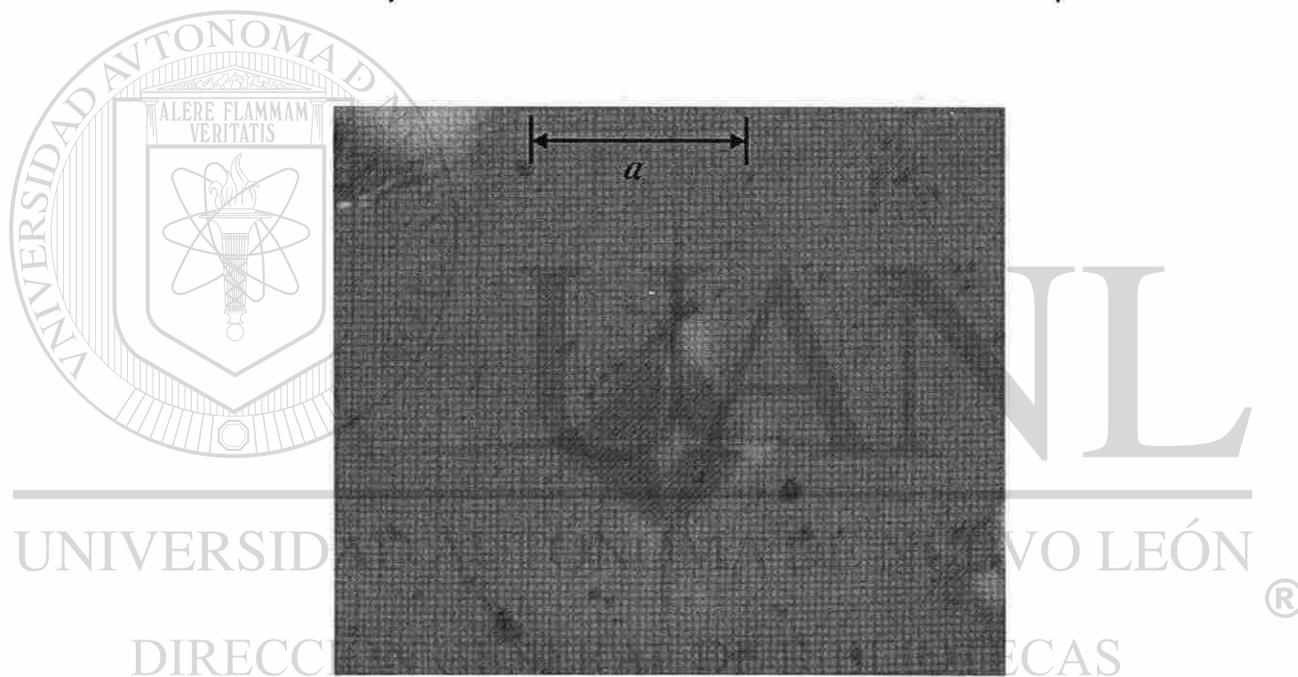


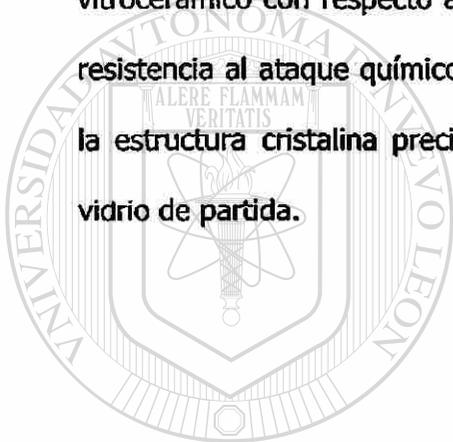
Figura 44. Micrografía de vidrio tipo piroxeno mostrando huella característica de indentación y parámetro α .

En la Tabla VIII se resumen los resultados de los ensayos de microdureza Vickers realizados tanto al vidrio piroxeno de partida, como al vitrocerámico con 0.5% de Cr_2O_3 .

TABLA VIII**MICRODUREZA VICKERS DE VIDRIO DE PARTIDA Y DE VITROCERÁMICO**

Especimen	Longitud Promedio de Huella Característica, μm	Microdureza Vickers, HV
Vidrio de partida	20.27	4,511.5
Vitrocerámico	16.39	6,899.8

En estos resultados puede notarse claramente que es mayor la microdureza del vitrocerámico con respecto al vidrio de partida, demostrándose, como en el caso de la resistencia al ataque químico, que esta propiedad también mejora con la formación de la estructura cristalina precipitada, mediante la aplicación del tratamiento térmico al vidrio de partida.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio cinético de la cristalización de vitrocerámicos a partir de tres residuos industriales de alto nivel de generación en la región noreste de México, por medio de un método termoanalítico no isotérmico.

Se confirmó la hipótesis planteada en esta tesis, ya que **es posible** obtener vitrocerámicos a partir de residuos industriales, utilizando dos agentes nucleantes.

Se cumplieron los objetivos propuestos para esta tesis:

Se sintetizaron y caracterizaron vitrocerámicos partiendo de residuos sólidos inorgánicos de alto volumen de generación. Así mismo se caracterizó su cinética de cristalización, elucidando sus parámetros cinéticos y mecanismos dominantes.

Se evaluó el efecto de la presencia de agentes nucleantes sobre la cinética de cristalización, para un vidrio base, tipo piroxeno preparado a partir de tres residuos industriales, con composición (% en peso) SiO_2 $53.34 \pm 0.18\%$, CaO $25.43 \pm 0.15\%$, MgO $8.56 \pm 0.01\%$, Al_2O_3 $10.0 \pm 0.05\%$, Fe_2O_3 $1.75 \pm 0.01\%$, K_2O $0.720 \pm 0.005\%$, TiO_2 $0.401 \pm 0.001\%$, Na_2O $0.37 \pm 0.01\%$ y Cr_2O_3 $0.005 \pm 0.001\%$.

Sin adiciones de agente nucleante, el valor del parámetro de Avrami calculado fue de 1.2 a 1.6 para los materiales sintetizados, arrojando un mecanismo dominante de cristalización del tipo superficial, lo que indica que las impurezas intrínsecamente presentes en los residuos industriales utilizados, no actuaron como promotores de la cristalización en el volumen del vidrio de partida, debido a que su concentración era baja.

Por otro lado, se logró cambiar el mecanismo dominante de cristalización, de superficial a volumétrico, a través de la incorporación de dos agentes nucleantes en la masa vitrificable. Con el uso de cada uno de éstos dos agentes nucleantes por separado, se logró disminuir el valor de la energía de activación de la cristalización, respecto al vidrio en el que no se empleó ninguna ayuda de la cristalización. Ésto indica que los nucleantes empleados realizaron eficazmente su función.

Los intervalos de las energías de activación para la cristalización calculados y válidos para la composición nominal mencionada antes fueron: 482 a 534 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el vidrio sin agentes nucleantes, 400 a 482 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el vidrio base con 0.5% de Cr_2O_3 añadido y 360 a 380 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el vidrio base con 2% de Sb_2O_3 adicionado. El Sb_2O_3 resultó ser el agente nucleante más efectivo para este vidrio, ya que logró disminuir en alrededor de un 25% el valor de la energía de activación de la cristalización calculada, en comparación con el Cr_2O_3 y en un 32% en comparación con el vidrio sin agentes nucleantes.

El análisis de las dos exotermas de cristalización que se obtuvieron por DTA para el vidrio base con adiciones de 0.5% en peso de Cr_2O_3 , produjo un valor del parámetro de Avrami para la primer exoterma de 1.3 a 1.6 y de 2.5 a 4 para la segunda exoterma, lo

que sugiere un mecanismo combinado de cristalización del tipo superficial-volumétrico. Para adiciones del 2% en peso de Sb_2O_3 al vidrio base se determinó una sola exoterma, de la cual se elucidó un parámetro de Avrami de 2.2 a 2.4, el cual sugiere que el mecanismo dominante de cristalización es del tipo volumétrico.

Los mecanismos dominantes de cristalización elucidados a través del análisis cinético, fueron confirmados por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.

La variación del tamaño de partícula no tuvo un efecto significativo sobre los mecanismos dominantes de cristalización, ni sobre la energía de activación que se determinaron para cada caso: vidrio sin agentes nucleantes, vidrio con 0.5% en peso de Cr_2O_3 y vidrio con 2% en peso de Sb_2O_3 .

Se determinó la curva de nucleación máxima para el vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , encontrándose una temperatura de nucleación máxima de 725°C y una temperatura de 1078.6°C para el crecimiento cristalino.

Se establecieron las rutas de cristalización para los vitrocerámicos sintetizados con 0.5% de Cr_2O_3 , utilizando difracción de rayos-X en polvos. Estas procedieron según el tratamiento térmico aplicado:

- Para tratamiento a las condiciones de nucleación máxima, se obtuvo únicamente la fase diópsido, $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$.
- Las muestras calentadas a la temperatura del primer pico o exoterma de cristalización precipitaron la fase diópsido después de 46 minutos de tratamiento, que continuó apareciendo como fase única inclusive hasta después

de una hora. En tiempos largos, del orden de las 51 h, se desarrolló también la fase wollastonita, CaSiO_3 .

- Las muestras tratadas a la temperatura del segundo pico de cristalización, precipitaron la fase dióxido dentro de los primeros 10 minutos. A los 27 minutos se formó la fase wollastonita y a tiempos largos de 24 h, se desarrolló anortita, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

En todos los casos, la fase cristalina predominante fue el dióxido. La cristalización procedió vía separación de fases inmiscibles, según se demostró por MEB.

Se determinaron la resistencia al ataque químico y la microdureza Vickers del vitrocerámico tipo piroxeno con 0.5% en peso de Cr_2O_3 , encontrándose que sus valores superaron a las correspondientes del vidrio de partida. De lo anterior se concluye que las fases cristalinas desarrolladas durante la síntesis de los vitrocerámicos, fueron las responsables de conferir tal mejora en las dos propiedades.

Se utilizaron con éxito tres residuos sólidos industriales de alto volumen de generación en la zona noreste del país, en la vitrificación y en la producción de vitrocerámicos del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, incorporando en la mezcla vitrificable o batch hasta un 85.9% de los residuos. Potencialmente, ésto representa retirar del medio ambiente una cantidad importante de dichos residuos, si se produjeran industrialmente los vitrocerámicos que se sintetizaron en este trabajo.

Por último se concluye que la combinación del proceso vitrocerámico con el reciclaje de residuos industriales, representa una solución adecuada al deterioro medio ambiental, producto de varias actividades industriales, y abre oportunidades para darle valor comercial a los residuos.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

- Obtener la curva de nucleación máxima, estudiar la ruta de cristalización y determinar las propiedades mecánicas y químicas de los vitrocerámicos con 2% en peso de Sb_2O_3 , para caracterizarlos de una manera más completa ya que, como pudo constatarse en el presente trabajo, exhibieron una energía de activación de la cristalización menor respecto a los sintetizados con Cr_2O_3 . Ésto implicaría desde el punto de vista industrial, que los vitrocerámicos con un 2% en peso de Sb_2O_3 serían económicamente más viables de producir porque requerirían de temperaturas menores para su síntesis.
- En virtud de las buenas propiedades mecánicas y químicas que los vitrocerámicos con Cr_2O_3 exhibieron en el presente trabajo y a que presentaron energías de activación de la cristalización relativamente altas, convendría intentar su producción por vía petrúrgica o por sinterización, con el objetivo de emplear menos energía en su síntesis. Ésto para que, a futuro, resultara económicamente más atractiva su producción a escala comercial.
- Estudiar otros residuos de alto volumen de generación, tanto para ampliar la gama de propiedades explotables de los vitrocerámicos producidos a partir de ellos, como para su eliminación del medio ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Olivas Islas, M.R. Cumplimiento ambiental ante el desarrollo económico de México: Retos para el estado de Nuevo León, en libro: Acción jurídica para el desarrollo sostenible, Ed. Vázquez, R. y Eaton, D.W. Fondo de América del Norte para la Cooperación Ambiental.(1998).
2. Rojo, J.C. Un valioso recurso. Obras. 48-53.(1995).
3. Bereznoi, A.I. Glass-ceramics and photo-sitalls. Plenum Press, NY.(1970).
4. Shelestak, L.J., Chávez, R.A., Mackenzie, J.D. y Dunn, B. Journal of Non-Crystalline Solids. 27:83.(1978).
5. Réaumur, M. The art of making a new type of porcelain by very simple and easy methods of transforming glass into porcelain, Part I. Memoires de l'Academie des Sciences, 1739. 370-388.(139).
6. Rincón, J.Ma., Romero, M. y Hernández, M. Proceed. International Workshop on recycling of wastes. UNIDO-Monterrey, N.L., México. October 3-7.(1978).
7. Kitalgorodski, I.I. y Bondarov, K.T. Glass ceramics –A new universal material. Soviet Daily Newspaper. Pravda, 22 March 1963.
8. Pavlushkin, N.M. Principles of sital technology. Mashinostroenie. Moscow.(1970).
9. Karyakin, V.A., Kruchinin, Yu.D., Sazonov, A.A., Nagornova, E.A. y Turusheva, G.Yu. Wear-resistant slag sital for compressed-air lines. Steklo i Keramika. 3:30-31.(1982).

10. Trunaev, V.E. Synthesis of iron-containing glass-ceramic materials using slags from lead production. *Steklo i Keramika*. 4:6-7.(1982).
11. Cioffi, R., Pernice, P., Aronne, A., Catauro, M. y Quattroni, G. Glass-ceramics from fly-ash with added Li_2O . *Journal of the European Ceramic Society*. 13:143-148.(1994).
12. Pelino, M., Cantalini, C., Veglio, F. y Plescia, P.P. Crystallization of glasses obtained by recycling goethite industrial wastes to produce glass-ceramic materials. *Journal of Materials Science*. 29:2087-2094.(1994).
13. Barbieri, L., Manfredini, T., Queralt, I., Rincón, J.M. y Romero, M. Vitrification of fly ash from thermal power stations. *Glass Technology*. 38:165-170.(1997).
14. Pelino, M., Cantalini, C. y Rincón, J.Ma. Preparation and properties of glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste. *Journal of Materials Science*. 32:4655-4660.(1997).
15. Boccaccini, A.R., Petitmermet, M. y Wintermantel, E. Glass-ceramics from municipal incinerator fly ash. *The American Ceramic Society Bulletin*. 75-78.(1997).
16. Barbieri, L., Lancellotti, I. y Pellacani, G.C. Vitrification of municipal waste incinerator bottom ash and product properties. *Proceedings of the 18th. International Congress on Glass*. San Francisco, CA, USA.(1998).
17. Öveçoğlu, M.L. Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100°C. *Journal of the European Ceramic Society*. 18:161-168.(1998).
18. Barbieri, L., Lancellotti, I., Manfredini, T., Queralt, I., Rincón, J.Ma. y Romero, M. Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. *Fuel*. 78:271-276.(1999).
19. Kamaranov, A., Taglieri, G. y Pelino, M. Iron-rich sintered glass-ceramics from industrial wastes. *Journal of the American Ceramic Society*. 82:3012-3016.(1999).

20. Romero, M. y Rincón, J.Ma. Surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system derived from a geothite waste. *Journal of the American Ceramic Society*. 82:1313-1317.(1999).
21. Uría, L. y Eduardo, T. Composición de materiales vitrocrystalinos. Patente cubana No. CU22558A1.(1999).
22. Romero, M., Rawlings, R.D. y Rincón, J.Ma. Cristal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 271:106-118.(2000).
23. Erol, M., Genç, A., M.L., Yücelen, E., Küçükbayrak, S. y Taptik, Y. Characterization of a glass-ceramic produced from termal power plant fly ashes. *Journal of the European Ceramic Society*. 20:2209-2214.(2000).
24. Barbieri, L., Corradi, A. y Lancellotti, I. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society*. 20:2477-2483.(2000).
25. Barbieri, L., Corradi, A. y Lancellotti, I. Bulk and sintered glass-ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash. *Journal of the European Ceramic Society*. 20:1637-1643.(2000).
26. Barbieri, L. Ferrari, A.M., Lancellotti, I., Leonelli, C., Rincón, J.Ma. y Romero, M. Crystallization of $(\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glassy systems formulated from waste products. *Journal of the American Ceramic Society*. 83:2515-2520.(2000).
27. Kamaranov, A., Piscicella, P., Cantalini, C. y Pelino, M. Influence of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ on the crystallization of iron-rich glasses made with industrial wastes. *Journal of the American Ceramic Society*. 83:3153-3157.(2000).
28. Fredericci, C., Zanotto, E.D. y Zieniath, E.C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 273:64-75.(2000).
29. Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Meriçboyu, A. y Öveçoğlu, M.L. Crystallization behaviour of glasses produced from fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*. 21:2835-2841.(2001).

30. Gorokhovskiy, A.V., Gorokhovskiy, V.A., Mescheryakov, D.V., Méndez-Nonell, J., Escalante-García, J.I., Pech-Canul, M.I. y Vargas-Gutiérrez, G. Inorganic wastes in manufacturing of glass-ceramics: slurry of phosphorous fertilizer production and oil shale ash. *Materials Letters*. 51:281-284.(2001).
31. Barbieri, L., Lancellotti, I., Manfredini, T., Pellacani, G.C., Rincón, J.Ma. y Romero, M. Nucleation and crystallization of new glasses from fly-ash originating from thermal power plants. *Journal of the American Ceramic Society*. 84:1851-1858.(2001).
32. Park, Y.J. y Heo, J. Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling. *Ceramics International*. 28:689-694.(2002).
33. Romero, M., Rincón, J.Ma. y Acosta, A. Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass-ceramic glaze. *Journal of the European Ceramic Society*. 22:883-890.(2002).
34. Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Novaes, A.P. y Alarcón, O.E. Nucleation and Crystal Growth of a $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass with added steel fly ash. *Journal of the American Ceramic Society*. 85:670-674.(2002).
35. Erol, M., Demirler, U., Küçükbayrak, S., Ersoy- Meriçboyu, A. y Öveçoğlu, M.L. Characterization investigations of glass-ceramics developed from Seritömer thermal power plant fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*. 23:757-763.(2003).
36. Francis, A.A. Non-isothermal crystallization kinetics of a blast furnace slag glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 83:1859-1863.(2005).
37. Peng, F., Liang, K. y Hu, A. Nano-crystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash. *Fuel*. 84:341-346.(2005).
38. Bernardo, E., Varrasso, M., Cadamuro, F. y Hreglich, S. Vitrification of wastes and preparation of chemically stable sintered glass-ceramic products. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352:4017-4023.(2006).
39. Bernardo, E., Castellan, R., Hreglich, S. y Lancellotti, I. Sintered sanidine glass-ceramics from industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society*. 26:3335-3341.(2006).

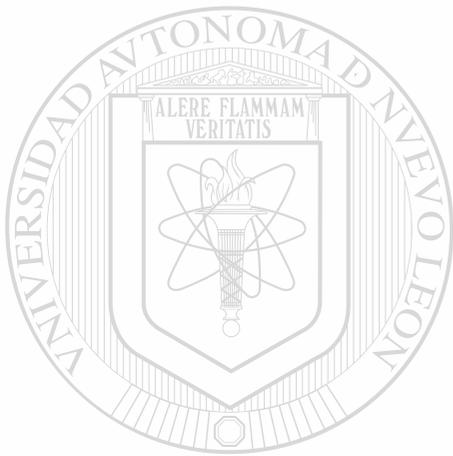
40. Kavouras, P., Ioannidis, Th.A., Kehagias, Th., Tsilika, I., Chrissafis, K., Kokkou, S., Zouboulis, A. y Karakostas, Th. EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 27:2317-2323.(2007).
41. Mejía-Ramírez, E., Gorokhovskiy, A. y Escalante-García, J.I. Crystallization behavior of glasses in the system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ with high contents of nickel oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353:366-373.(2007).
42. Mejía-Ramírez, E., Gorokhovskiy, A. y Escalante-García, J.I. Glass-ceramics based on hazardous industrial wastes as a material to produce containers to confine other toxic wastes. *Glass Science and Technology*. En prensa.
43. Monteiro, R.C.C., Figueredo, F. y Fernández, M.H.V. Properties and microstructure of sintered glass ceramics made from incinerator bottom ash. *Glass Science and Technology*. En prensa.
44. Gómez, E., Amutha Rani, D., Cheeseman, C.R., Boccaccini, A.R. y Deegan, D. Glass-ceramics from plasma treated air pollution control residues of waste incineration. *Glass Science and Technology*. En prensa.
45. Ray, C.S., Huang, W. y Day, D.E. Crystallization kinetics of lithia-silica glasses: Effect of composition and nucleating agent. *Journal of the American Ceramic Society*. 70:599-603.(1987).
-
46. Ray, C.S., Huang, W. y Day, D.E. Crystallization kinetics of lithia-silica glass: Effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques. *Journal of the American Ceramic Society*. 74:60-66.(1991).
47. Xu, X.J., Ray, Ch.S. y Day, D.E. Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*. 74:909-914.(1991).
48. Bansal, N.P., Doremus, R.H., Bruce, A.J. y Moynihan, C.T. Kinetics of crystal ization of $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$ glass by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society*. 66:233-238.(1983).
49. Marotta, A., Buri, A., Branda, F. y Saiello, S. Nucleation and crystallization of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass –A DTA study, in *Advances in Ceramics*. Edited by Simmons, J.H.,

- Uhlmann, D.R. and Beall, G.H. American Ceramic Society, Columbus, OH. 4:146-152.(1982).
50. Matusita, K. y Sakka, S. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis –Criterion on application of Kissinger plot. Journal of Non-Crystalline Solids. 38-39:741-746.(1980).
51. Sestak, J. The applicability of DTA to the study of crystallization kinetics of glasses. Physics and Chemistry of Glasses. 15:137-140.(1974).
52. Ozawa, T. Kinetics of nonisothermal crystallization. Polymer. 12:150-158.(1971).
53. Kissinger, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. Journal of Research of the National Bureau of Standards (U.S.). 57:217-221.(1956).
54. Augis, J.A. y Bennett, J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the Kissinger method. Journal of Thermal Analysis. 13:283-292.(1978).
55. Thakur, R.L. Determining the suitability of nucleating agents for glass ceramics, in Advances in nucleation and crystallization of glasses, American Ceramic Society Glass Division Symposia, Ed. by Hench, L.L., American Ceramic Society, Columbus, OH. 166-172.(1971).
56. Chen, H.S. A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations. Journal of Non-Crystalline Solids. 27:257-263.(1978).
57. Borchardt, H.J. Initial reaction rates from DTA, J. Inorg. Nucl. Chem. 12: 252-254.(1960).
58. Piloyan, G.O., Ryabchikov, I.D. y Novikova, O.S. Determination of activation energies of chemical reactions by differential thermal analysis. Nature. 212: 1229.(1966).
59. Coats, A.W. y Redfern, J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature. 201: 68-69.(1964).

60. Yinnon, H. y Uhlmann, D.R. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass forming liquids, Part I: Theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 54:253-275.(1983).
61. Weinberg, M.C. On the analysis of nonisothermal thermoanalytic crystallization experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 127:151-158.(1991).
62. Johnson, W.A. y Mehl, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Am. Inst. Min., Metall. Pet. Eng.* 135:416-442.(1939).
63. (a) Avrami, M. Kinetics of phase change: I. General theory. *Journal of Chemistry and Physics*. 7:1103-1112.(1939). (b) Avrami, M. Kinetics of phase change: II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *ibid*, 8:212-224.(1940). (c) Avrami, M. Kinetics of phase change: III. Granulation, phase change and microstructure. *ibid*, 9:177-84. (1941).
64. Ray, Ch.S. y Day, D.E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*. 73:439-442.(1990).
65. Ray, C.S. y Day, D.E. Nucleation and crystallization in glasses as determined by DTA. *Ceramic Transactions*. 30:207-223.(1993).
66. Kissinger, H.E. Reactive kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 29: 1702-1706.(1957).
67. Weinberg, M.C. Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations. *Journal of the American Ceramic Society*. 74:1905-1909.(1991).
68. Kelton, K.F. Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society*. 75:2449-2452.(1992).
69. Pisciella, P., Crisucci, S., Karamanov, A. y Pelino, M. Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. *Waste Managment*. 21:1-9.(2001).
70. Sehgal, J., Nakao, Y., Takahashi, H. e Ito, S. Brittleness of glasses by indentation. *Journal of Materials Science Letters*. 14:167-169.(1995).

71. Boccaccini, A.R. Assessment of brittleness in glass-ceramics and particulate glass matrix composites by indentation data. *Journal of Materials Science Letters*. 15:1119-1121.(1996).
72. Sehgal, J. e Ito, S. A new low-brittleness glass in the soda-lime-silica glass family. *Journal of the American Ceramic Society*. 81:2485-2488.(1998).
73. Sehgal, J. e Ito, S. Brittleness of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 253:126-132.(1999).
74. Ito, S. Structural study on mechanical behavior of glass. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 112:477-485.(2004).
75. Lawn, B.R. y Marshall, D.B. Hardness, toughness and brittleness: An indentation analysis. *Journal of the American Ceramic Society*. 62:347-350.(1979).
76. Standard test method for microhardness of materials, ASTM E384-89 (Reaprobada en 1997).
77. Salama, S.N. y Salman, S.M. Crystallization characteristics of iron-containing spodumende-diopside glasses. *Journal of the European Ceramic Society*. 12:61-69.(1993).
-
78. De Vekey, R.C. y Majumdar, A.J. Nucleation and crystallization studies of some glasses in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Mineralogical Magazine*. 37:771-779.(1970).
79. Xu, X., Li, J. Y Yao, L. The crystal nucleation of Li-Al-O-N glasses. *J. Shanghai Inst. Build. Mater*. 2:104-109.(1989).
80. Öveçoğlu, M.L., Kuban, B. y Özer, H. Characterization and crystallization kinetics of a diopside-based glass-ceramic developed from glass industry raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 17:957-962.(1997).
81. Kuban, B. SiseCam Research Center Final Report No. 331.(1992).

82. Lacourse, W.C. y Likitvanichkul, S. Apatite-wollastonite glass-ceramics. *Journal of Materials Science*. 33:5901-5904.(1998).
- 83.
84. (a) Thakur, R.L. y Thiagarajan, S. Studies in catalyzed crystallization of glasses: A DTA method. *Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.* 13:33-45.(1966). (b) Thakur, R.L. y Thiagarajan, S. Kinetics of bulk crystallization of glasses. *Cent. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.* 15:67-70.(1968).
85. Clinton, D., Mercer, R.A. y Miller, R.P. *Journal of Materials Science*. 5:171(1970).
86. (a) Rogers, P.S. y Williamson, J. The nucleation of crystalline phases in silicate glasses containing iron oxides. *Glass Technology*. 10:128-133.(1969). (b) Williamson, J., Tippe, A.J. y Rogers, P.S. Influence of iron oxides on kinetics of crystal growth in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 206:898-903.(1968).
87. Buri, A., Marotta, A. y Giordano, O.P. *Proc. 9th. Inter. Congr. Glass*. I:343(1971). International Commission on Glass, Charleroi.
88. Archivo de difracción de polvos, ficha No. 41-1370. Edición de base de datos 2000, Joint Committee on Powder Diffraction Standards del International Centre for Diffraction Data. Swathmore, Pensilvania, E.U.A.
89. Archivo de difracción de polvos, ficha No. 19-0249. Edición de base de datos 2000, Joint Committee on Powder Diffraction Standards del International Centre for Diffraction Data. Swathmore, Pensilvania, E.U.A. ®
90. Archivo de difracción de polvos, ficha No. 20-0020. Edición de base de datos 2000, Joint Committee on Powder Diffraction Standards del International Centre for Diffraction Data. Swathmore, Pensilvania, E.U.A.
91. De Veckey, R.C. y Majumdar, A.J. The effect of fabrication variables on the properties of cordierite-based glass-ceramics. Part 2. The effect of composition. *Glass Technology*. 15:71-80.(1974).



APÉNDICES

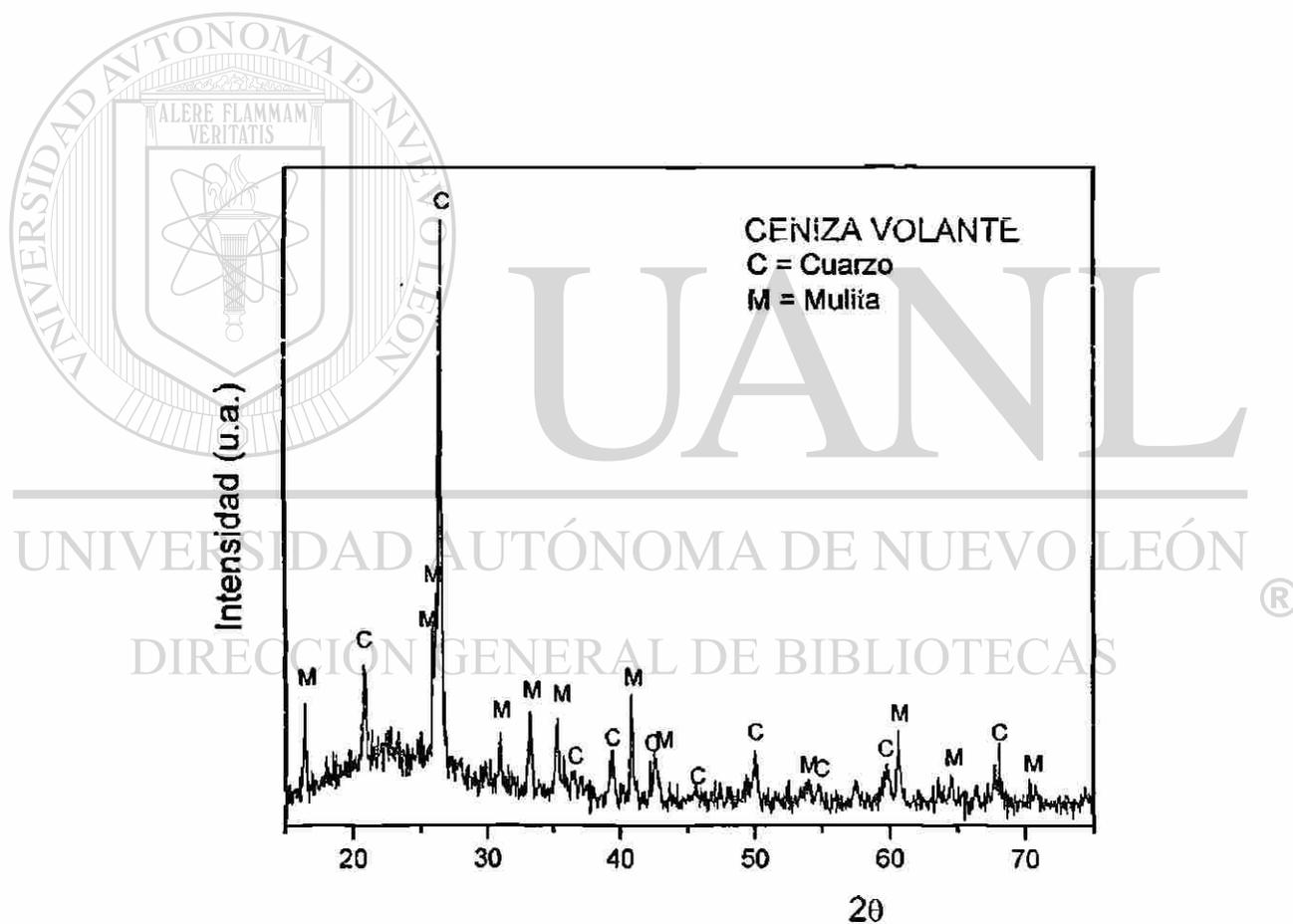
UANL

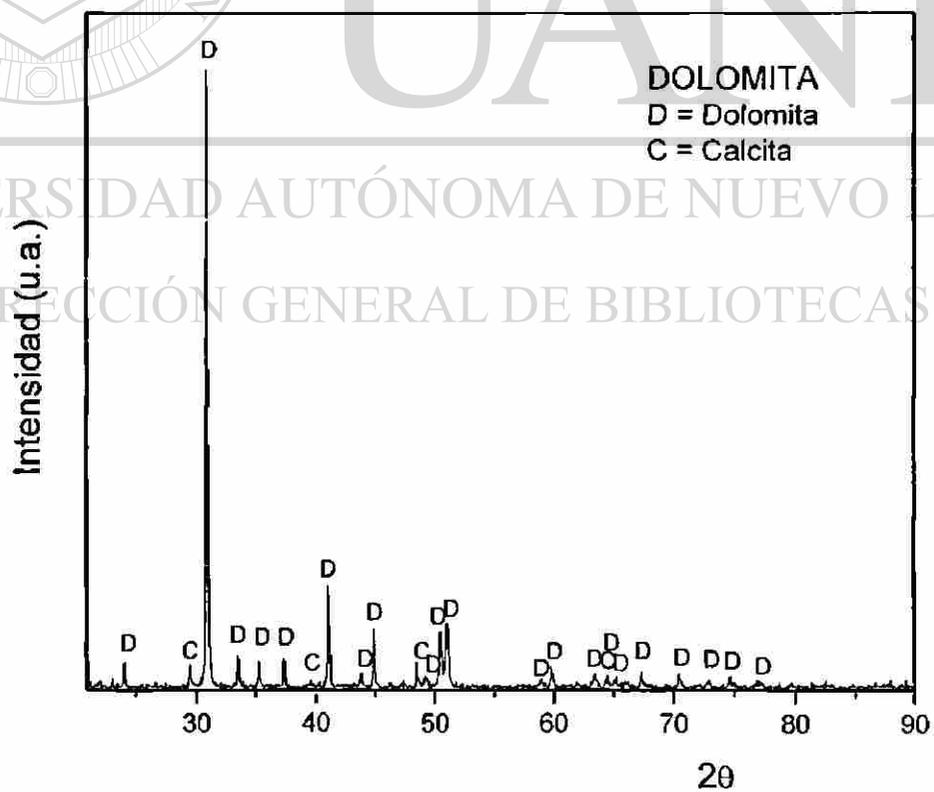
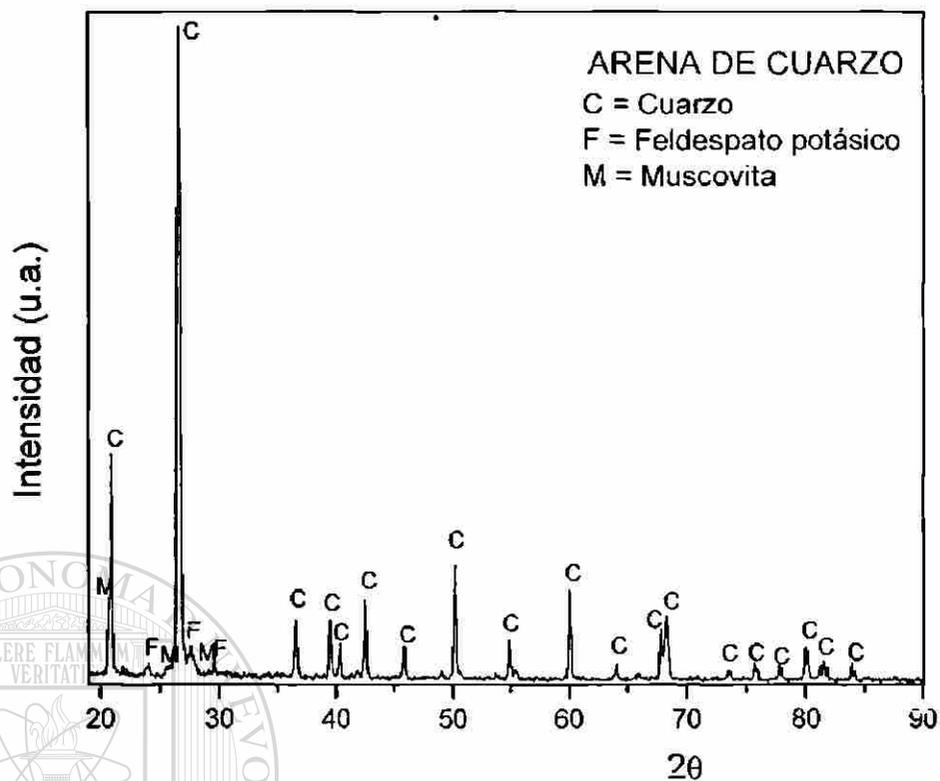
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

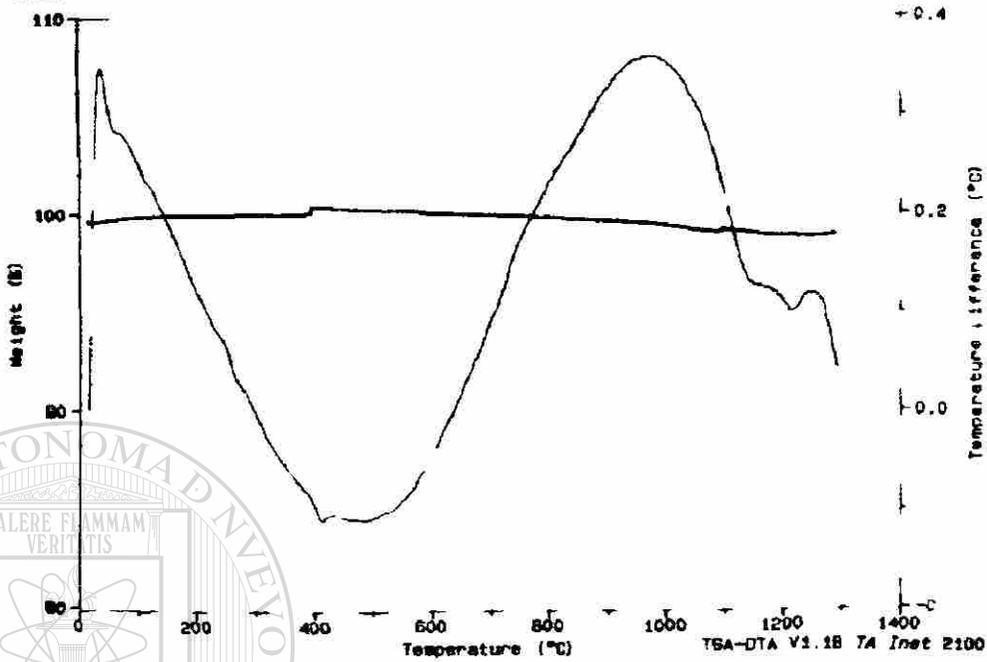
APÉNDICE A

**DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVOS Y ANÁLISIS TÉRMICOS
DIFERENCIALES/TERMOGRAVIMÉTRICOS SIMULTÁNEOS DE LOS RESIDUOS
UTILIZADOS**



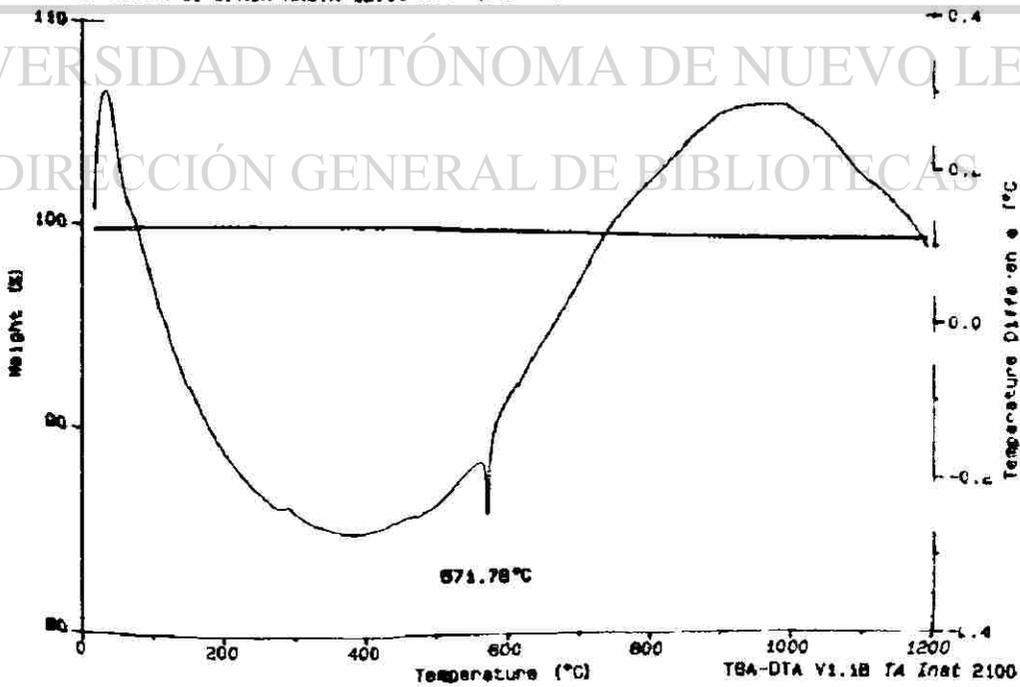
Sample: CENIZA VOLANTE CFE
Size: 13.5761 mg
Method: ANABEL
Comment: RAMPA 10°C/MIN HASTA 1300C ATM N2 100ML/MIN

TGA DTA File: C:RESIDU01
Operator: ANABEL ALVAREZ
Run Date: 18-Dec-00 10:48



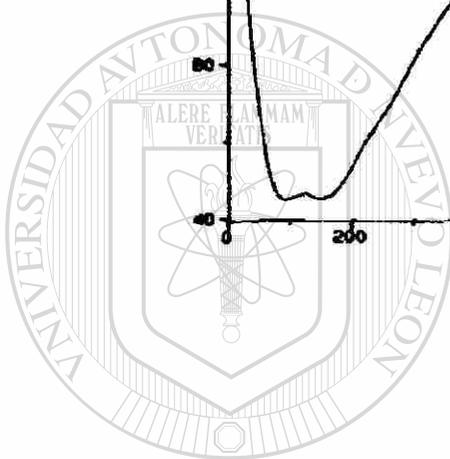
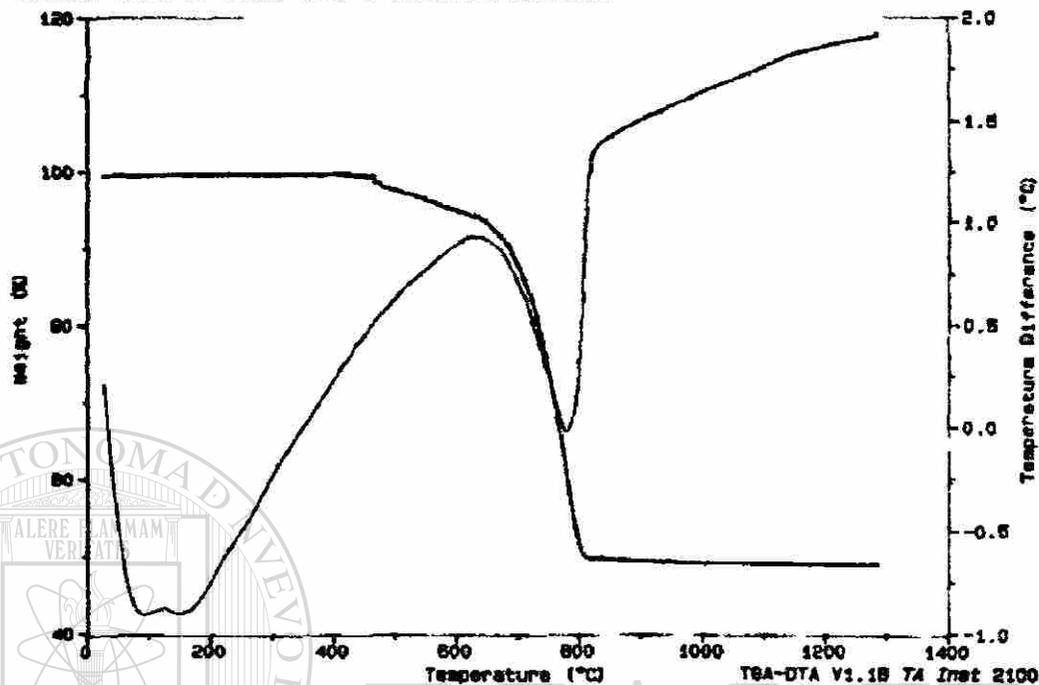
Sample: ARENA CASQUITAS
Size: 24.5063 mg
Method: ANABEL
Comment: RAMPA 10°C/MIN HASTA 1200C ATM N2 100ML/MIN

TGA DTA File: C:RESIDU0
Operator: ANABEL ALVAREZ
Run Date: 15-Dec-00 11:01



Sample: FINOSDOLOMITA
Size: 10.6336 mg
Method: BRENEA
Comment: Rampa 20°C/min, 1200°C, Atmosfera NITROGENO

TGA-DTA
File: C:\FINOS
Operator: BRENDA
Run Date: 17-Feb-00 08:20



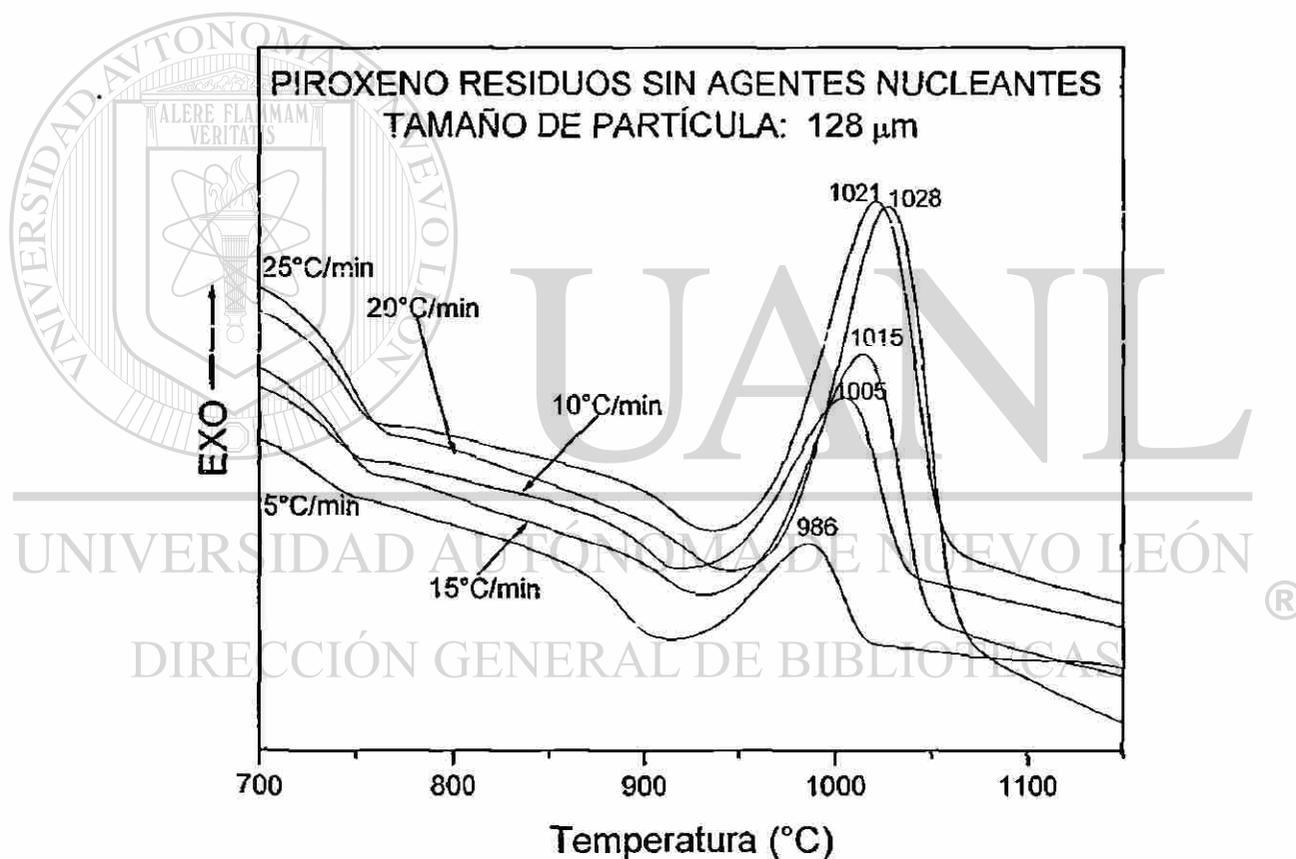
UANL

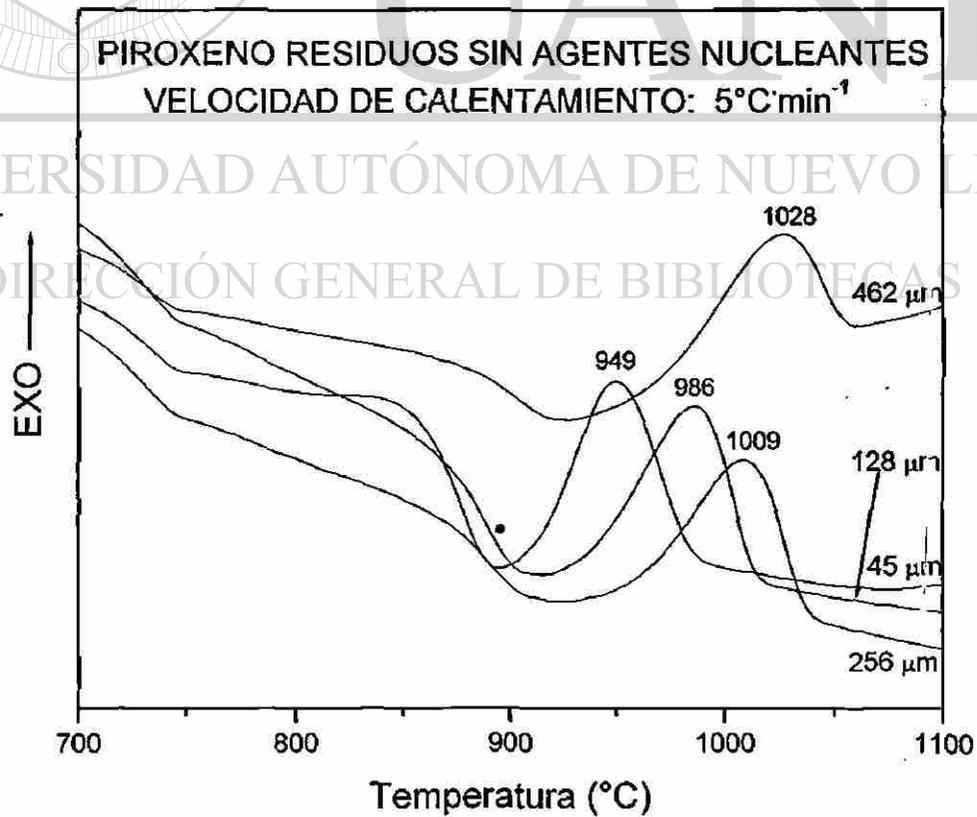
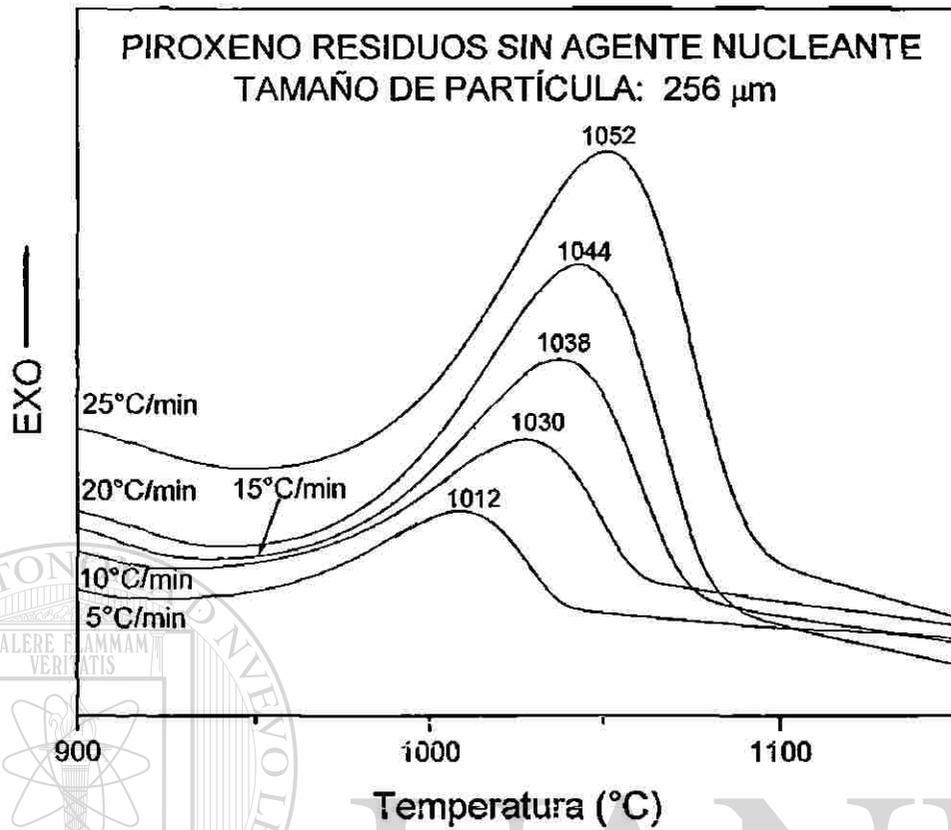
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

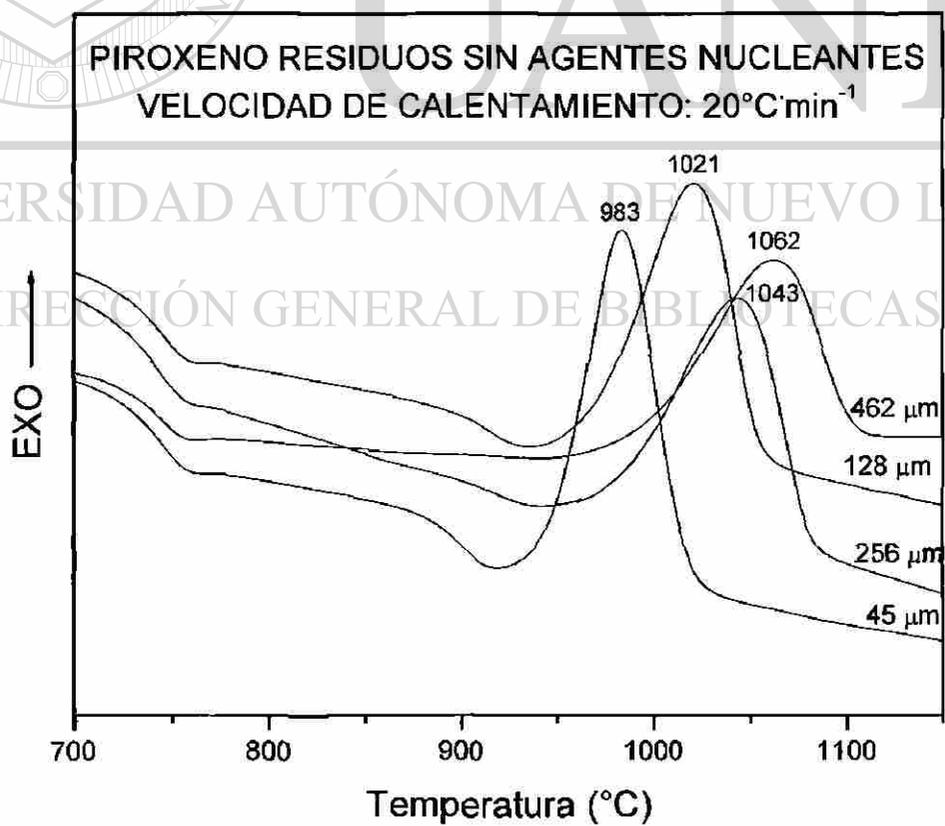
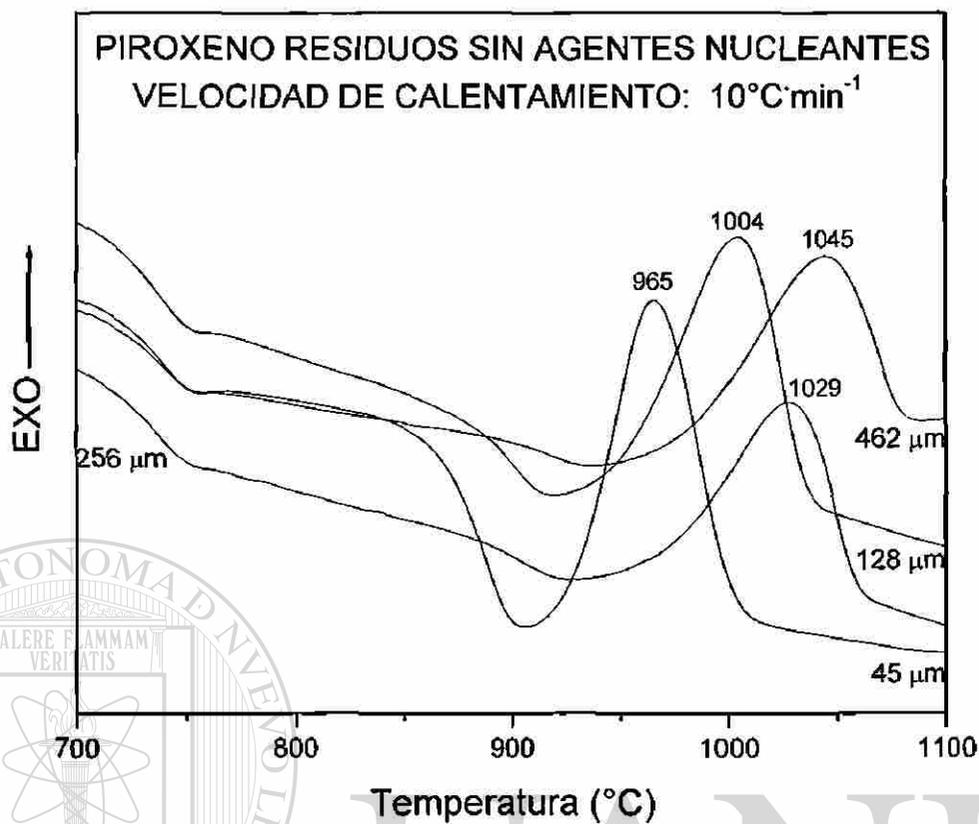
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

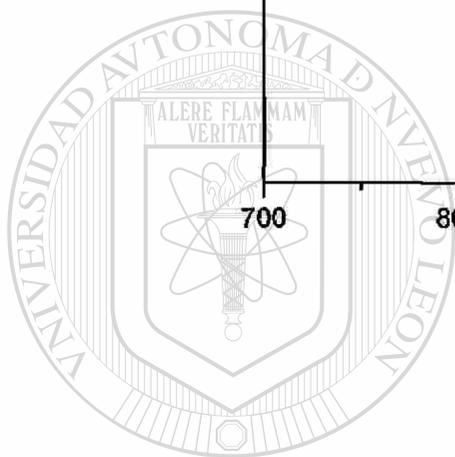
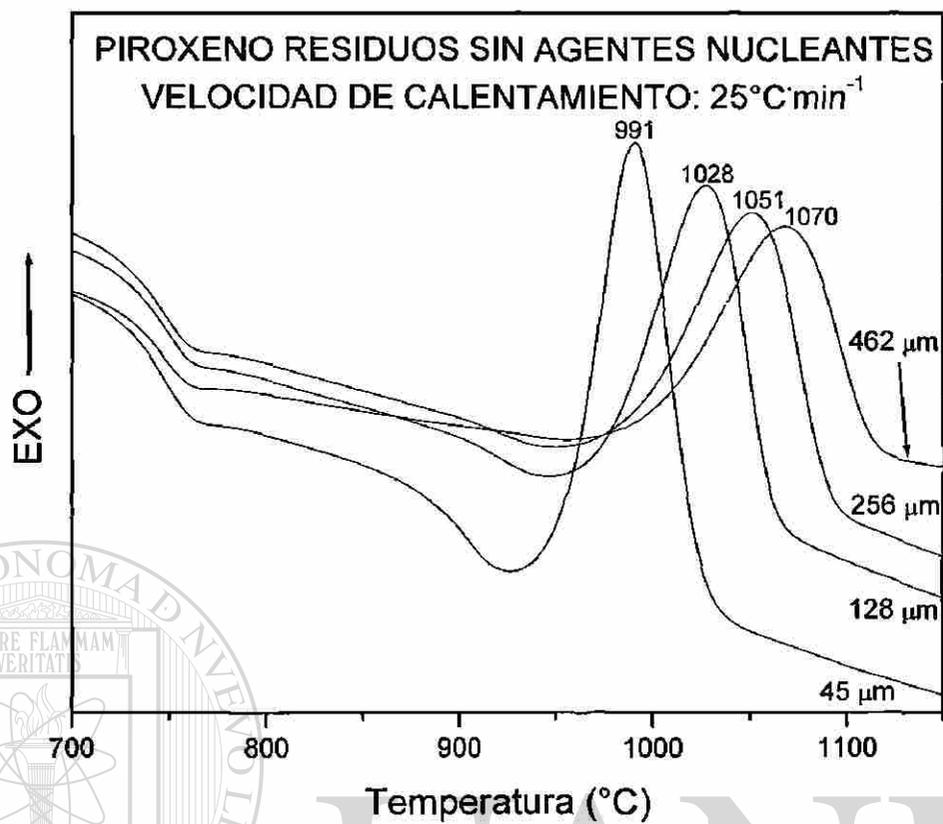


APÉNDICE B

**CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO SIN AGENTES NUCLEANTES
A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE
PARTÍCULA**





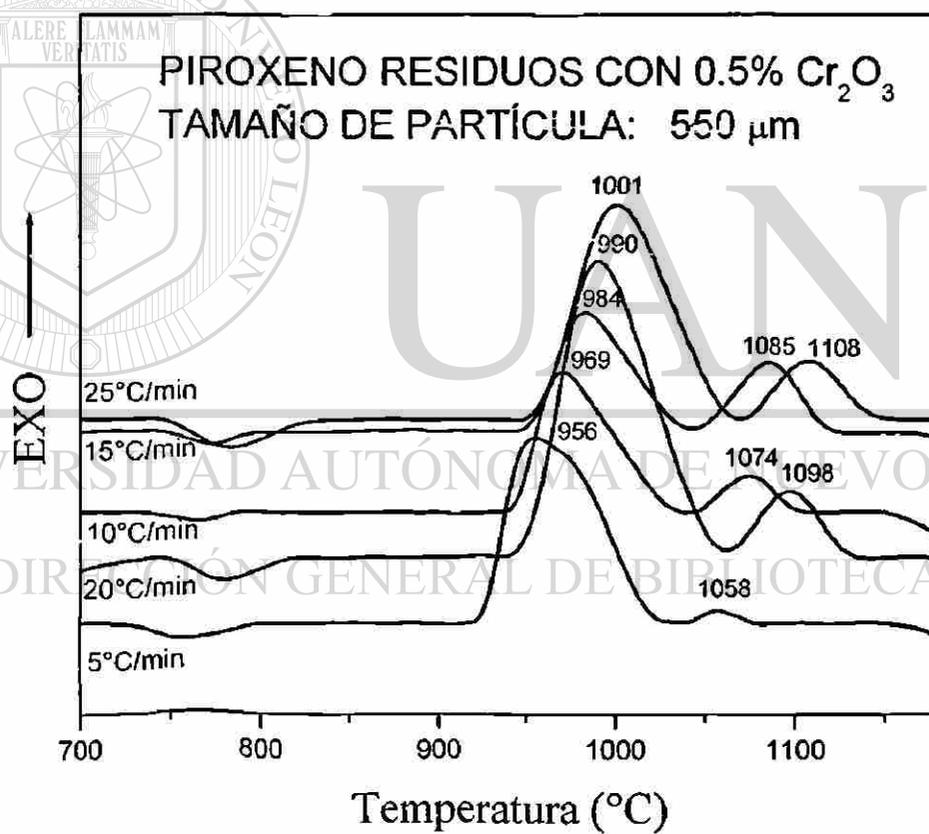


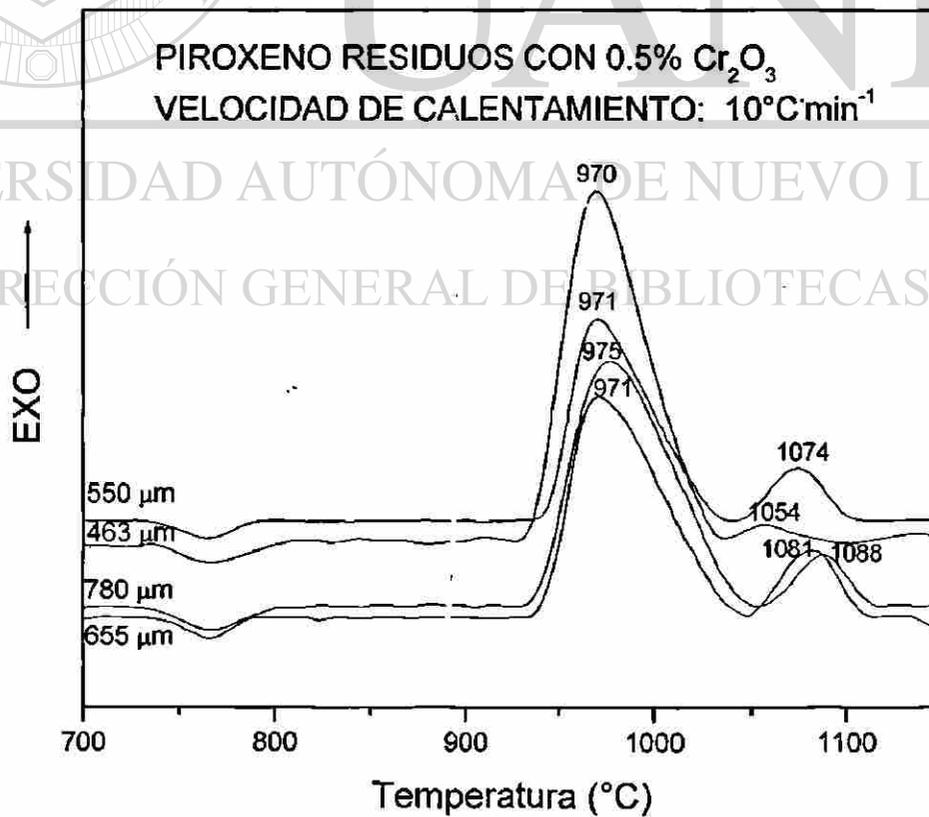
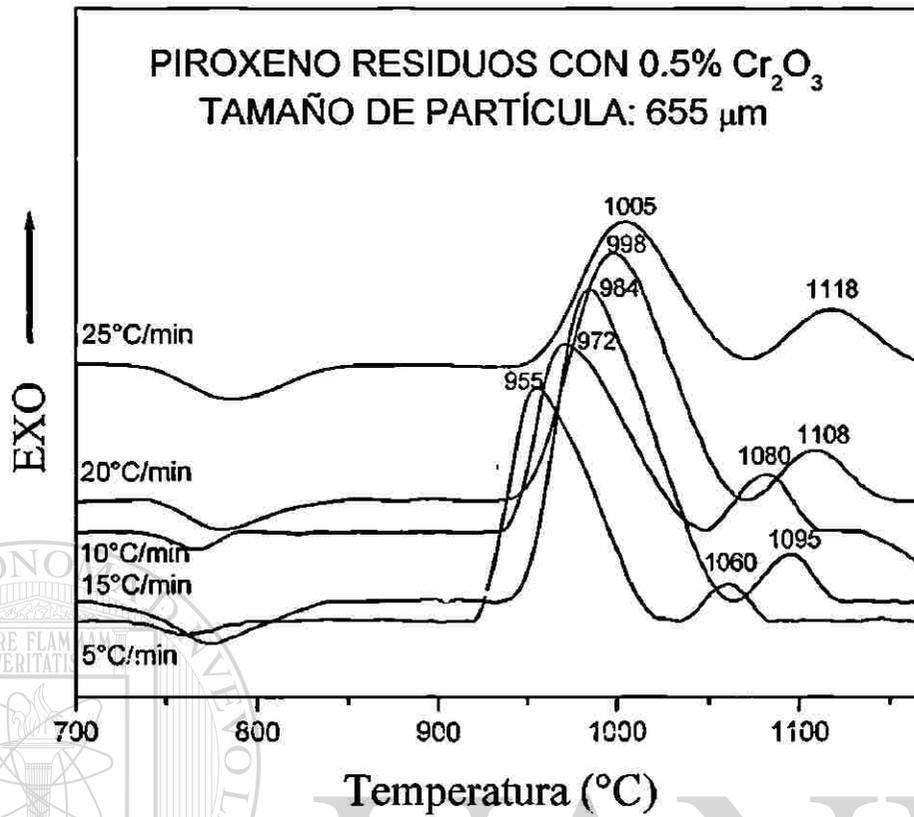
UANL

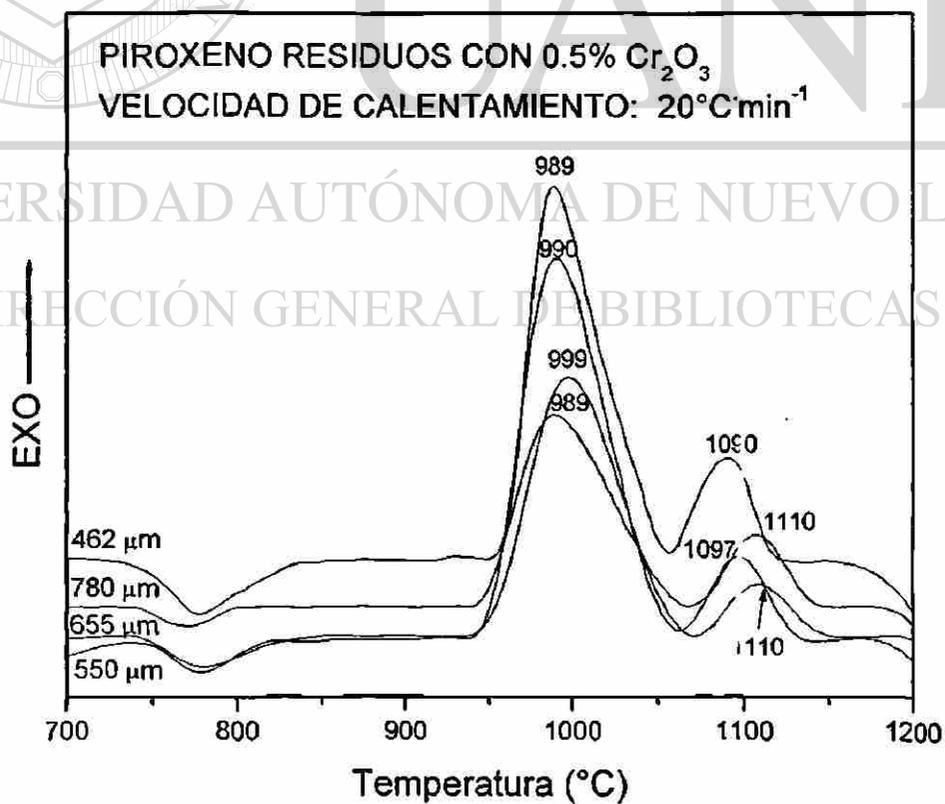
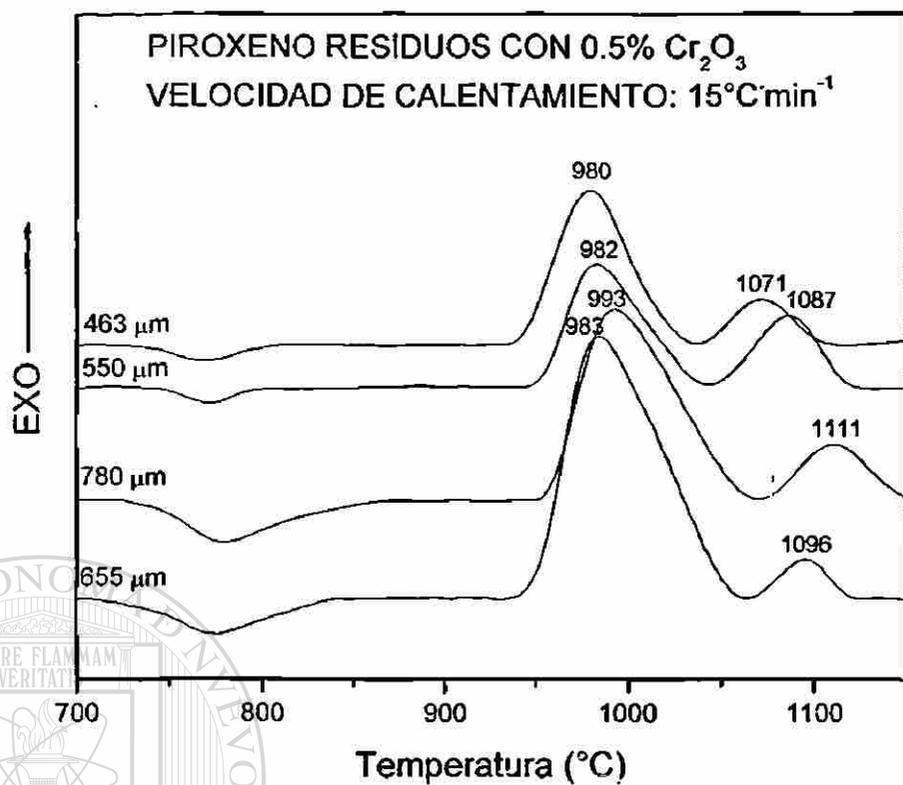
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

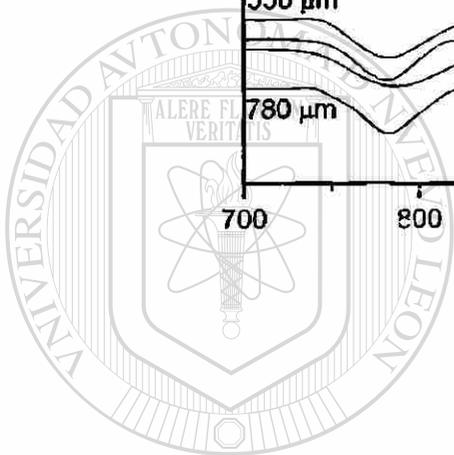
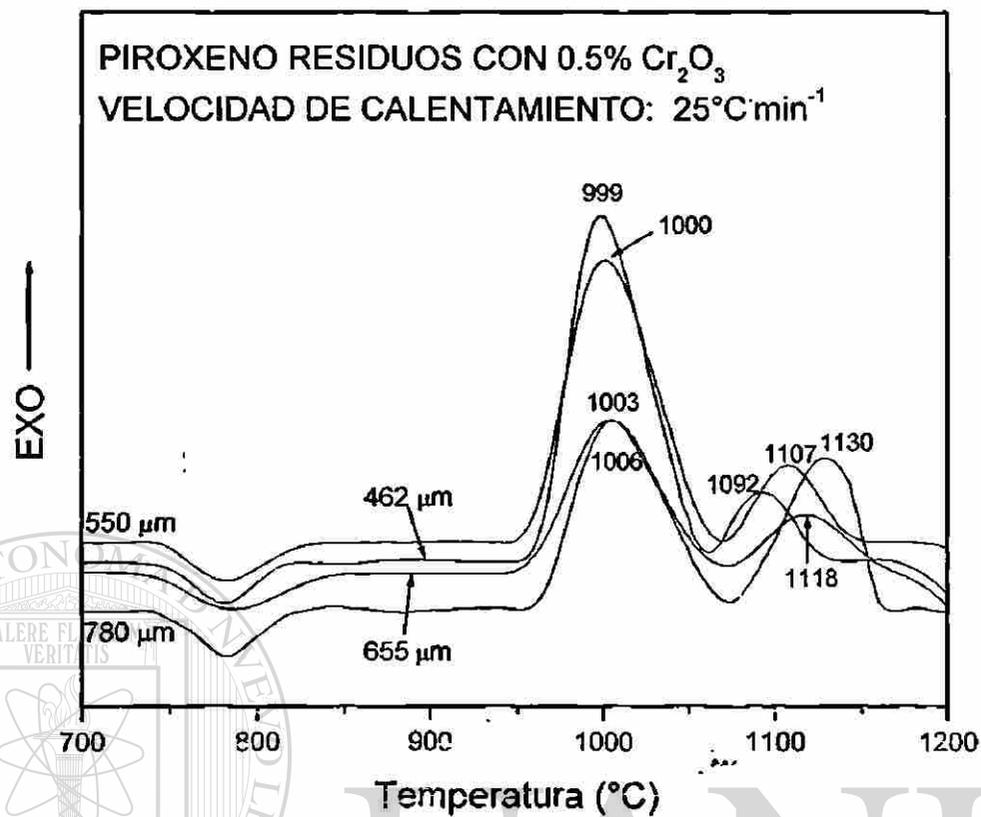
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

APÉNDICE C

**CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO CON 0.5% EN PESO DE Cr_2O_3
A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE
PARTÍCULA**







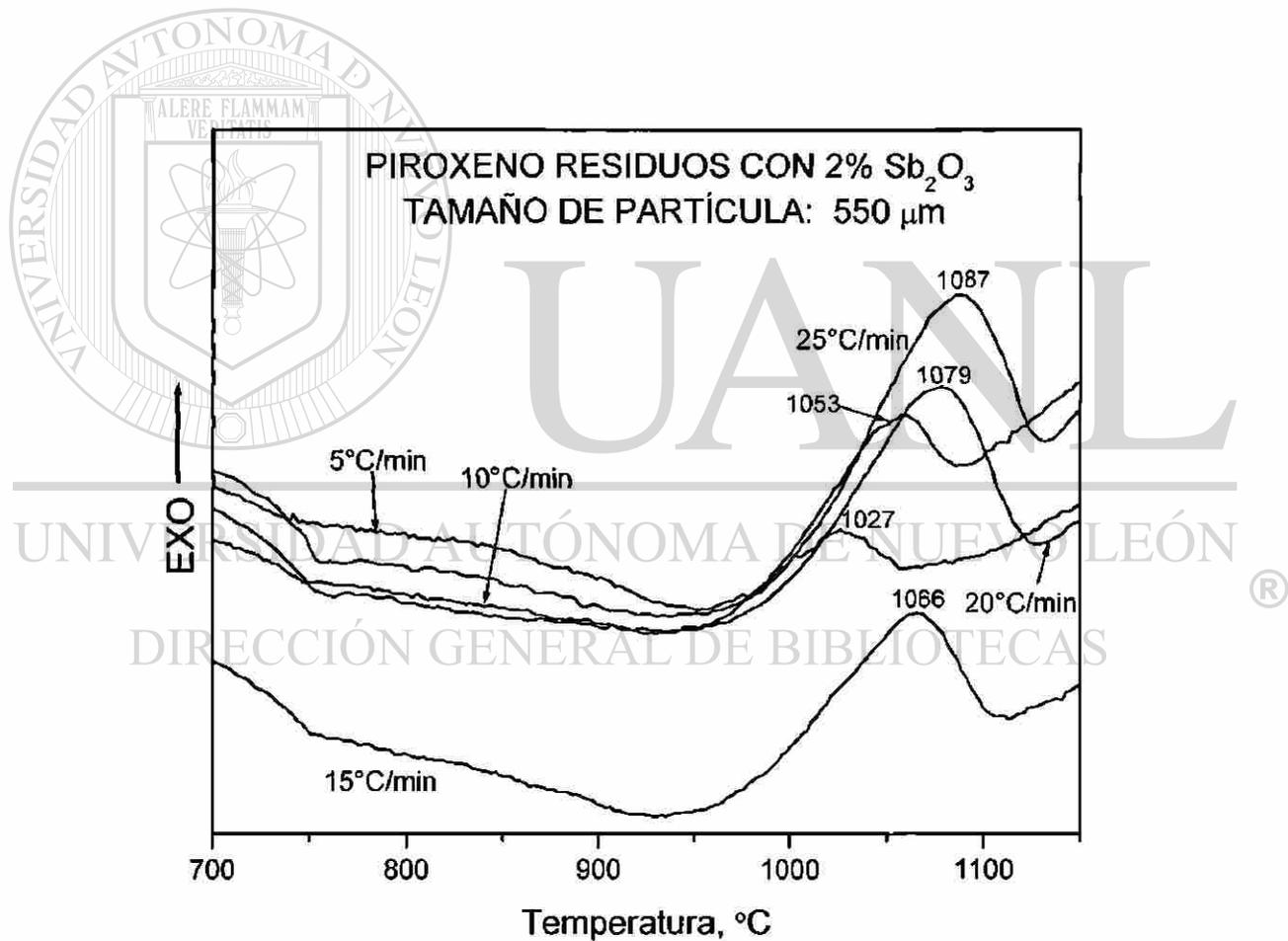
UANL

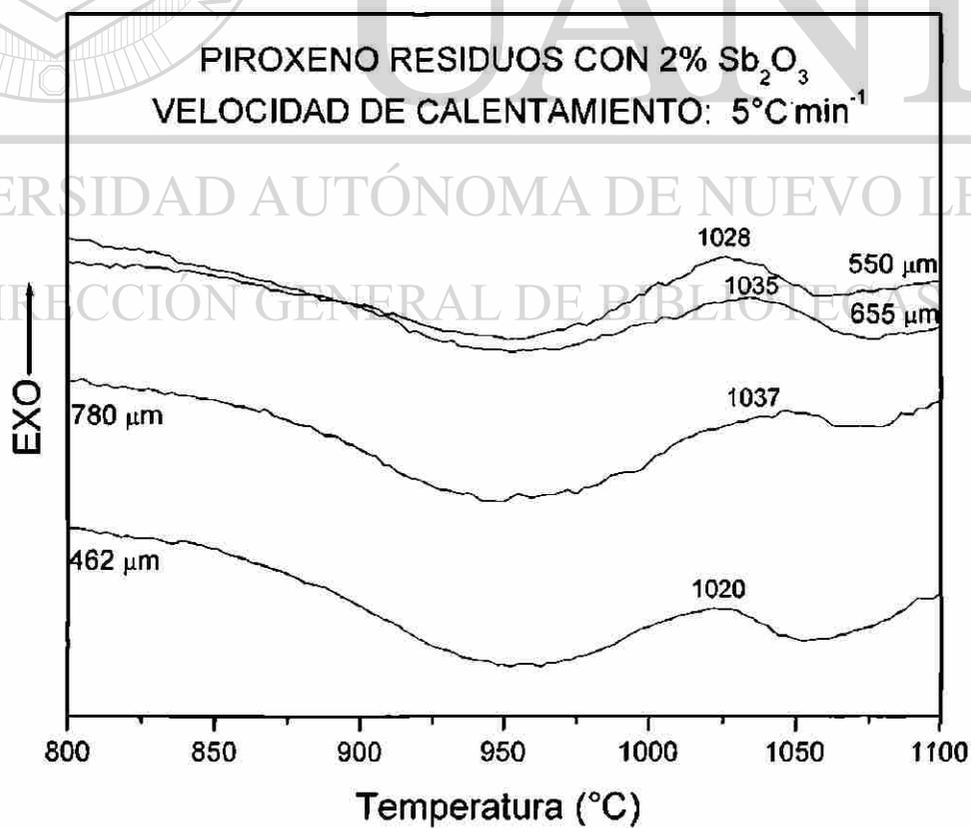
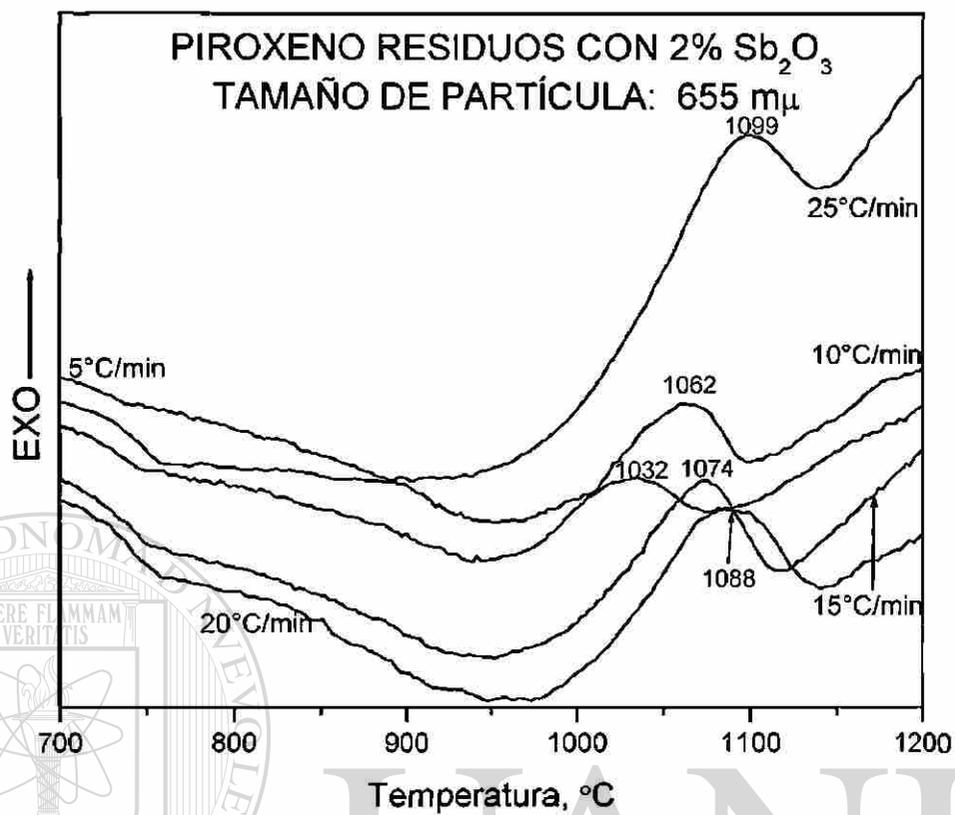
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

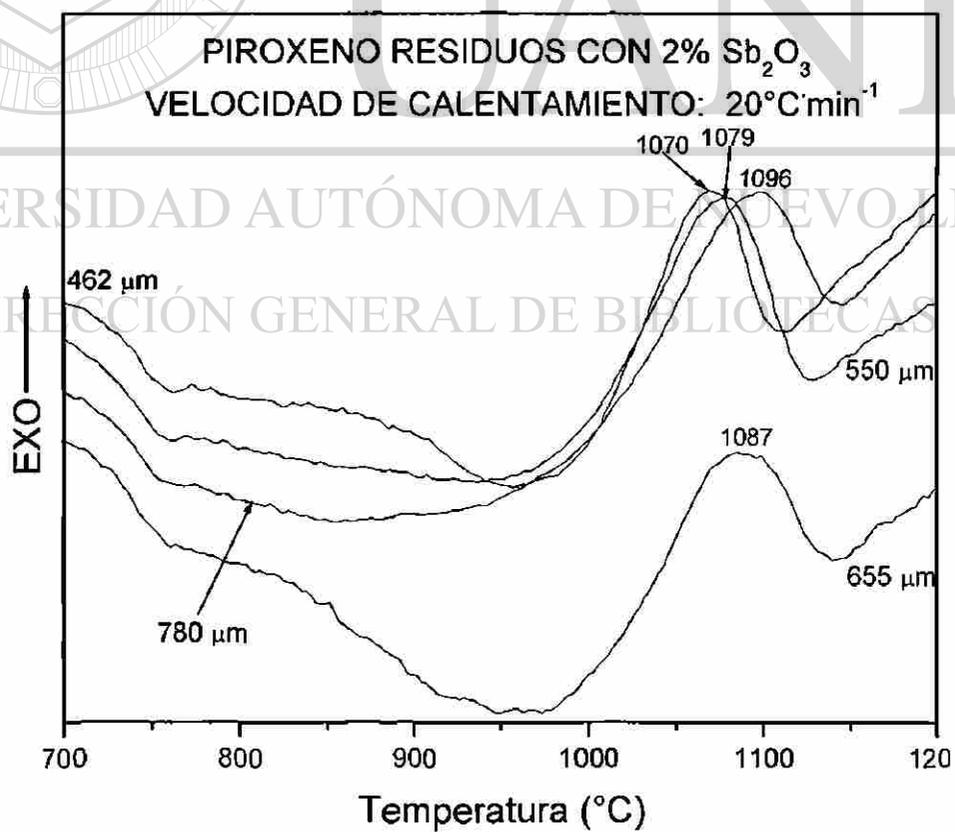
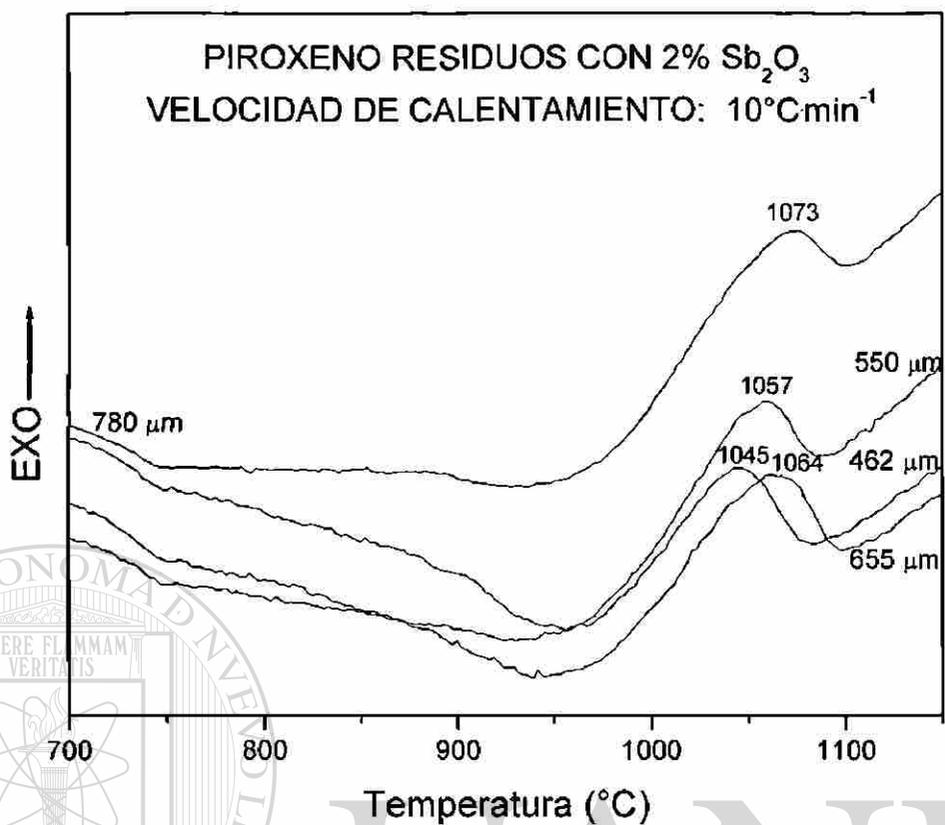
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

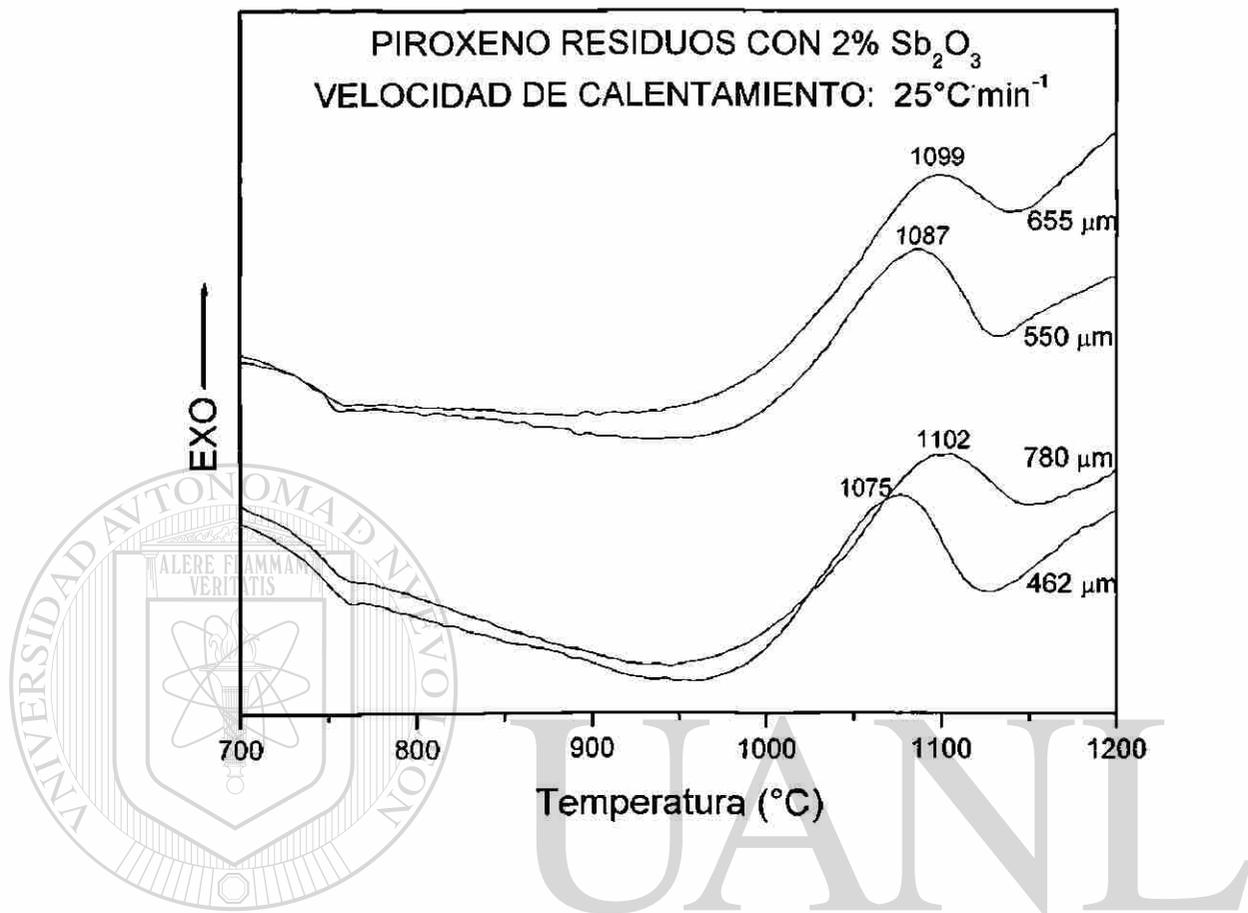


APÉNDICE D

**CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO CON 2% EN PESO DE Sb_2O_3
A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE
PARTÍCULA**







UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Anabel Alvarez Méndez

Candidata para el Grado de

Doctor en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica

Tesis: ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos Personales: Nacida en Monterrey, N.L., el 27 de Septiembre de 1965, hija de María Inocencia Méndez González y Antonio Alvarez López.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Grados obtenidos: Ingeniería Química en 1987 Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Cerámica en 1997.

Experiencia Profesional: Ingeniero de Proyectos en Vitro Tec Fideicomiso de Octubre de 1986 a Noviembre de 1990. Jefe de Ingeniería del Producto en Vitro Crisa Crimesa, S.A. de C.V. de Enero de 1991 a Octubre de 1992. Investigador de Tiempo Completo en la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. de Noviembre de 1992 a la fecha.

