

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 mas 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 \AA .

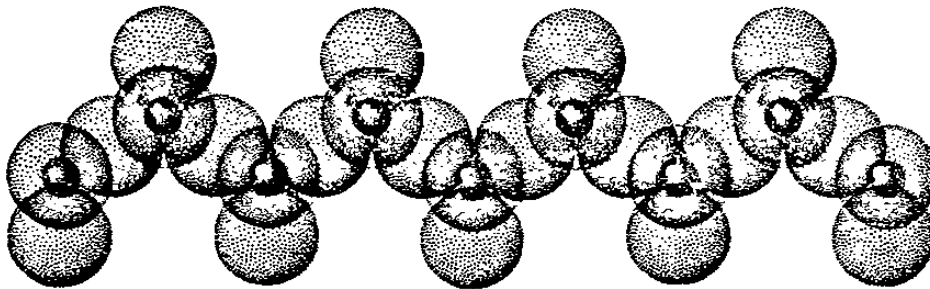


Figura 1. Estructura de los piroxenos, SiO_3 .

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 esto 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.

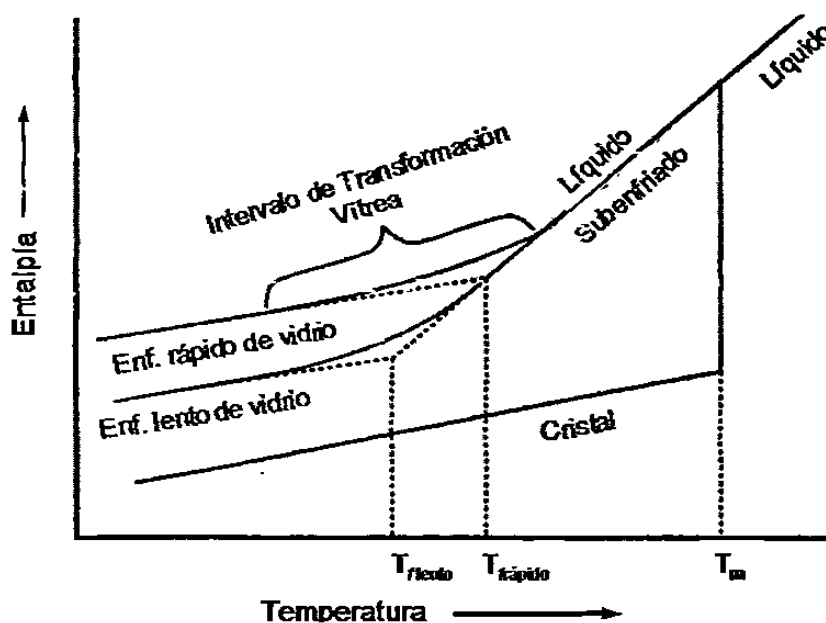


Figura 2. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio.

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 reacomodándose 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 $n\nu$ por unidad de volumen por segundo, donde n es el número de átomos (por unidad de volumen) y ν 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.

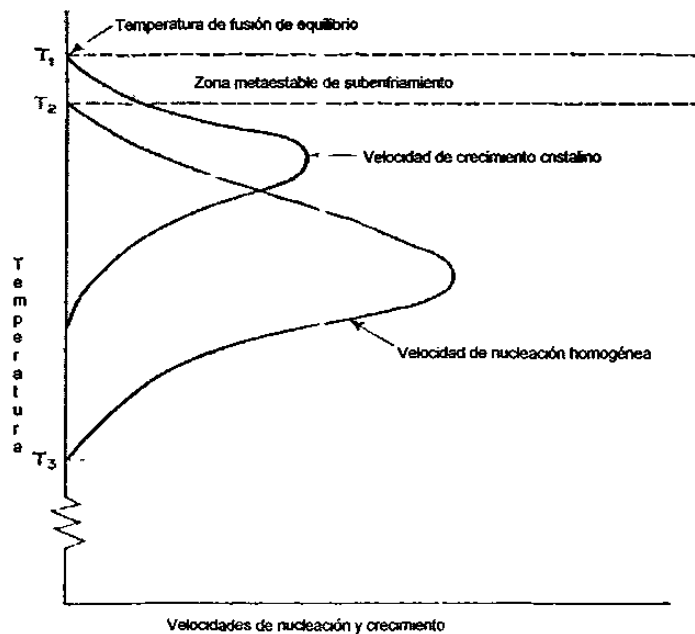


Figura 3. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino, u , y de la velocidad de nucleación, I , con la temperatura, T .

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 deposición 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.

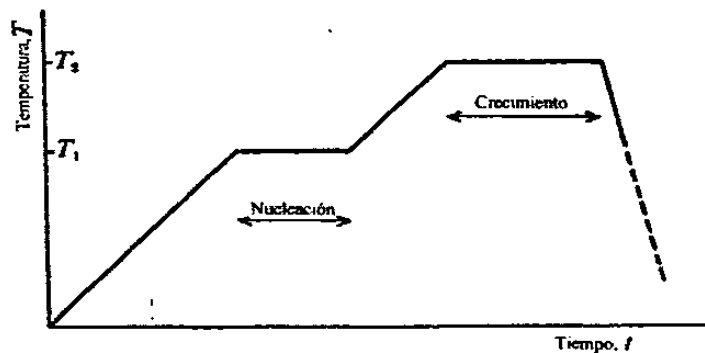


Figura 4. Tratamiento térmico en un proceso vitrocerámico.

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 $10^{11}-10^{12}$ dPa·s.

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 fierro. 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.

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 frita comercial 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 desulfurada 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 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 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 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), 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 .

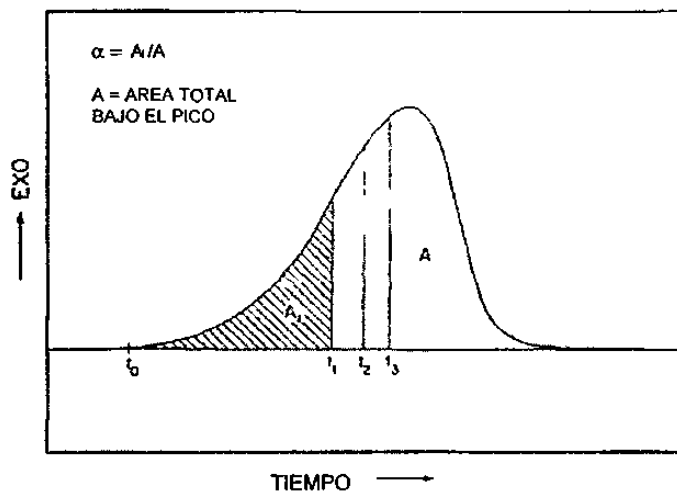


Figura 5. Exoterma típica de cristalización mostrando el método para calcular la fracción de volumen cristalizada, α_1 , en el tiempo t_1 .

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

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

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).

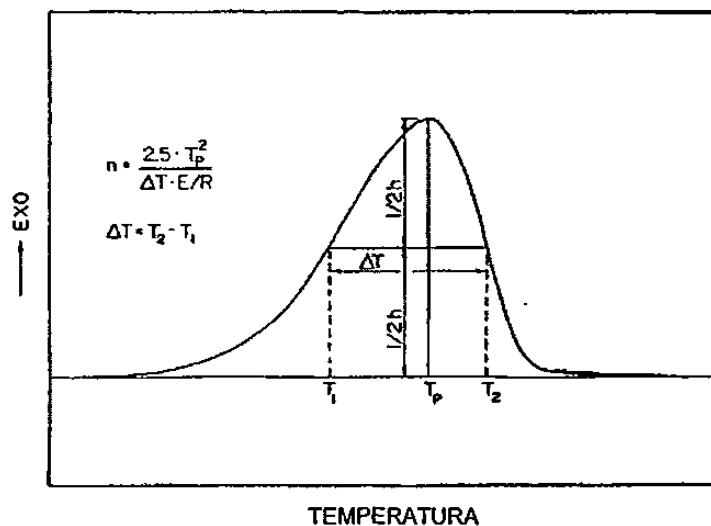


Figura 6. Método para calcular el exponente de Avrami, n , utilizando una exoterma de cristalización de DTA/DSC.

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 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $20 \pm 1 \text{ mg}$ 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 Na₂CO₃ 0.02 N, ambas a 95°C ± 0.6°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:

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

Para la presente investigación la carga aplicada fue de 1000 gf durante 15 s. Las dimensiones de a 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+.