

## **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  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ .

##### **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 <sub>2</sub>	<b>62.24±0.13</b>	<b>94.43±0.25</b>	0.89±0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>22.86±0.09</b>	2.37±0.01	1.25±0.01
K <sub>2</sub> O	1.26±0.01	1.19±0.01	0.048±0.001
Na <sub>2</sub> O	0.89±0.06	0.36±0.01	0.08±0.01
CaO	0.61±0.21	0.24±0.003	<b>31.92±0.01</b>
MgO	0.73±0.01	0.06±0.001	<b>19.78±0.05</b>
TiO <sub>2</sub>	0.94±0.01	0.13±0.003	0.023±0.002
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.37±0.07	0.19±0.001	0.158±0.001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
	Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
Arena de Cuarzo	Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
	Feldespato potásico	K <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
	Muscovita	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
Dolomita	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Calcita	CaCO <sub>3</sub>

### 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 ( $\text{SiO}_2$  55%,  $\text{CaO}$  25%,  $\text{MgO}$  10% y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 ( $\text{SiO}_2$  54.6%,  $\text{CaO}$  23.2%,  $\text{MgO}$  9.4%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.3%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.7%,  $\text{K}_2\text{O}$  0.9%,  $\text{TiO}_2$  0.4%,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.5% y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.006% en peso) que resulta del cálculo de la composición objetivo, incluyendo las impurezas en la formulación.

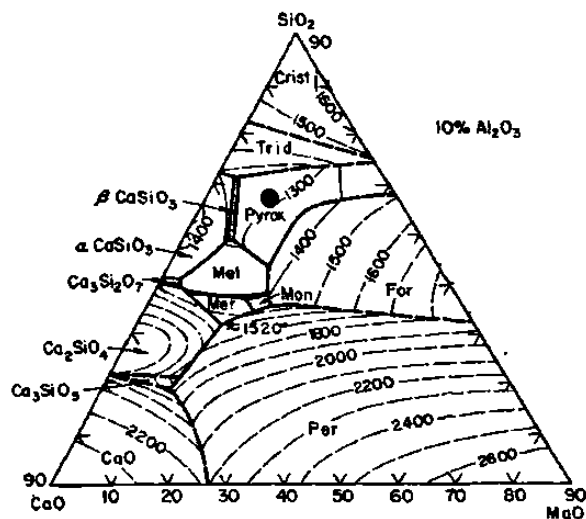


Figura 7. Composición seleccionada en el sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , con contenido constante del 10% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados del análisis químico por ICP realizado al vidrio preparado de la composición nominal, fueron:  $\text{SiO}_2$   $53.34 \pm 0.18\%$ ,  $\text{CaO}$   $25.43 \pm 0.15\%$ ,  $\text{MgO}$   $8.56 \pm 0.01\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $10.0 \pm 0.05\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $1.75 \pm 0.01\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}$   $0.720 \pm 0.005\%$ ,  $\text{TiO}_2$   $0.401 \pm 0.001\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$   $0.37 \pm 0.01\%$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $0.005 \pm 0.001\%$  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.

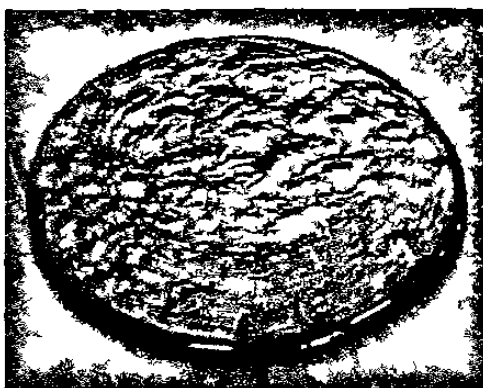


Figura 8. Vidrio de partida.

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.

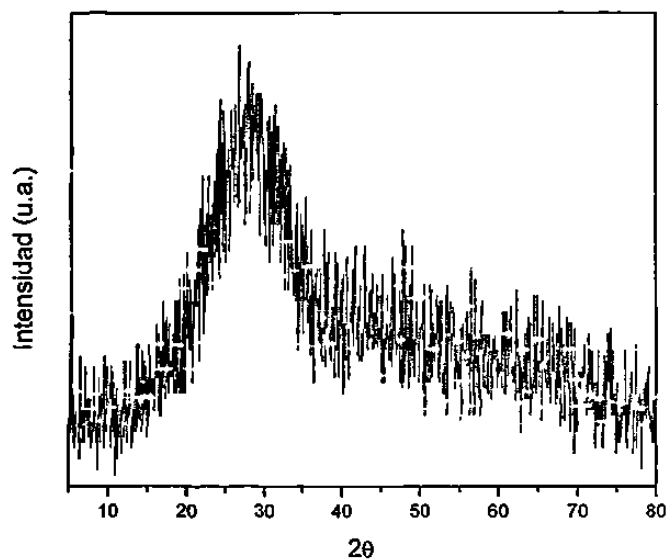


Figura 9. Difractograma del vidrio de partida mostrando patrón amorfo característico.

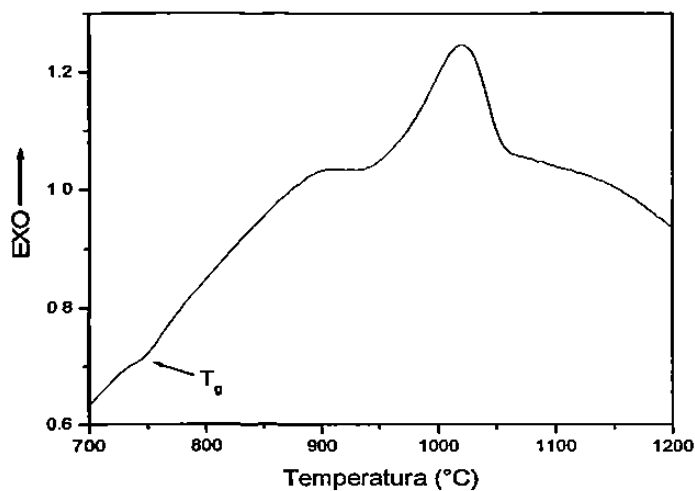


Figura 10. Termograma del vidrio de partida mostrando transición vítrea característica.

### 3.3 Cinética de Cristalización Total por DTA

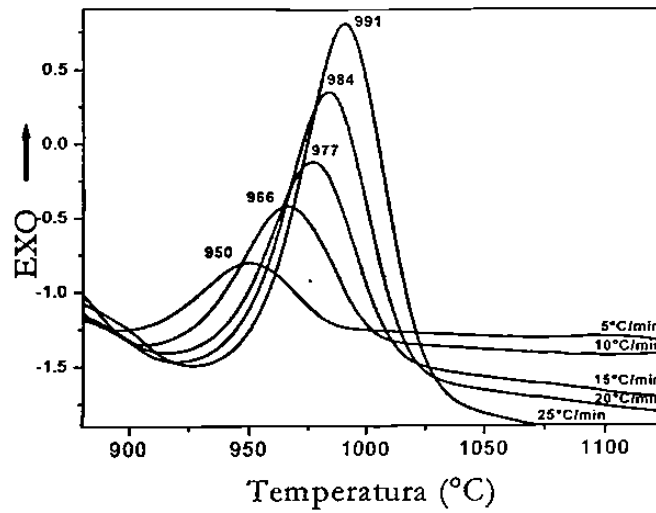
#### 3.3.1 Experimentos no Isotérmicos por DTA

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.

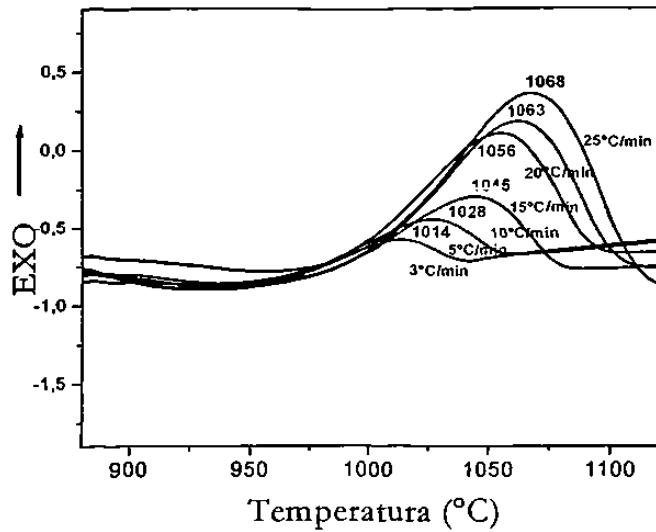
##### 3.3.1.1 Vidrio sin Agente Nucleante

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>77</sup> y para óxidos alcalinos.<sup>78</sup> 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  $\mu\text{m}$ .



**Figura 12.** Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 462  $\mu\text{m}$ .

En ellas puede observarse que para los tamaños de partícula promedio de 45  $\mu\text{m}$  y 462  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$ ) 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  $\mu\text{m}$ . 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:

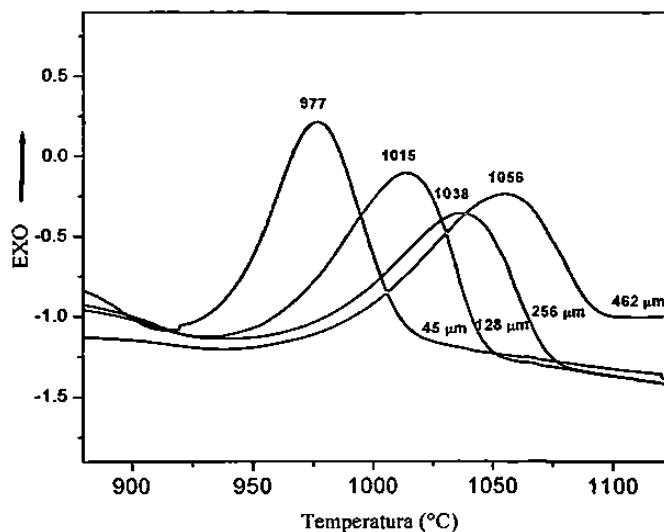
$$\ln N = \frac{mE}{RT_p} + cte$$

obtenida a partir de la ecuación isotérmica de JMA<sup>49</sup> o la teoría modificada no isotérmica de transformación de fases en estado sólido<sup>79</sup>. En ella se expresa la



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

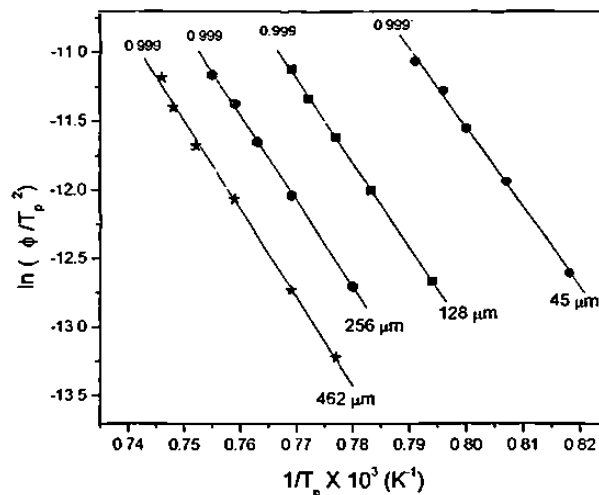
En la Figura 13 es claro que la  $T_p$  se incrementa con el aumento del tamaño de partícula, cuando se conserva constante la velocidad de calentamiento. A una velocidad de calentamiento particular, y tal como se explicó en el caso anterior, la  $T_p$  depende de la concentración total de núcleos superficiales 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  $15^{\circ}\text{C}\text{min}^{-1}$ .

### 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,  $\nu$ , 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,  $\phi$ , 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  $\nu$ , 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<sup>-1</sup> ( $n=m=1$ ).

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  $\Delta T$  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 ( $\mu\text{m}$ )	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\phi$ ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	$n$ Augis-Bennett	$n$ Ozawa
45	$482 \pm 5$	$7.74 \times 10^{19}$	5	1.5	$1.4 \pm 0.3$
			10	1.5	
			15	1.6	
			20	1.7	
			25	1.7	
				$n = 1.6 \pm 0.1$	
128	$511 \pm 2$	$3.04 \times 10^{20}$	5	1.4	$1.5 \pm 0.1$
			10	1.3	
			15	1.3	
			20	1.3	
			25	1.3	
				$n = 1.3 \pm 0.1$	
256	$520 \pm 3$	$2.86 \times 10^{20}$	5	1.3	$1.3 \pm 0.1$
			10	1.2	
			15	1.2	
			20	1.1	
			25	1.1	
				$n = 1.2 \pm 0.1$	
462	$534 \pm 4$	$5.60 \times 10^{20}$	3	1.6	$1.3 \pm 0.1$
			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.<sup>80</sup> 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  $\text{TiO}_2$  añadido de  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y por B. Kuban<sup>81</sup> para el mismo vidrio sin  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$  añadidos.<sup>34</sup>

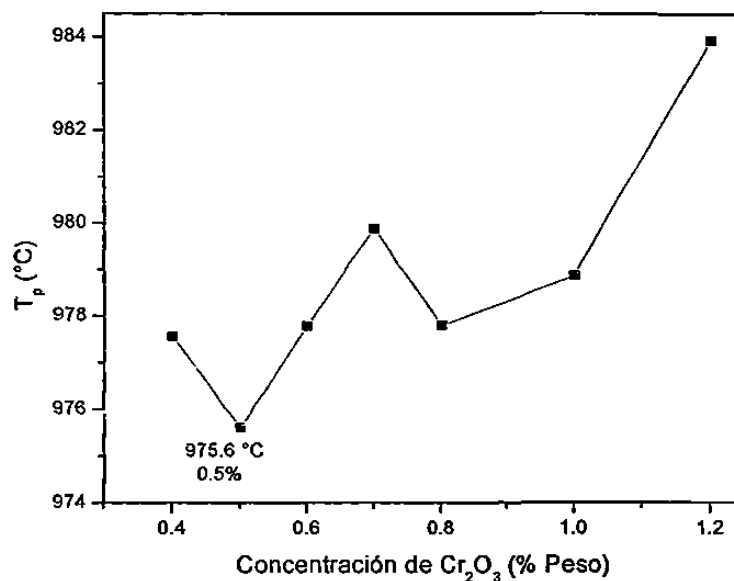
Los valores de  $n$  calculados por dos métodos diferentes, van desde 1.2 hasta 1.6, los cuales son indicativos de un mecanismo de tipo superficial. Este resultado es congruente con el análisis realizado de las exotermas de cristalización y con la suposición de  $n = m = 1$ , considerada en el uso de la ecuación de Kissinger para el cálculo de  $E_a$  y  $v$ . Es importante recalcar que la variación del tamaño de partícula  $n$  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,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y trióxido de antimonio,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

### 3.3.1.2.1 Vidrio con $\text{Cr}_2\text{O}_3$ como Agente Nucleante.

La cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (% peso), que se puede observar en la Figura 15. La cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que dio la  $T_p$  menor ( $976^\circ\text{C}$ ) fue 0.5% en peso. Esta fue por lo tanto, la concentración escogida de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para realizar el estudio cinético.

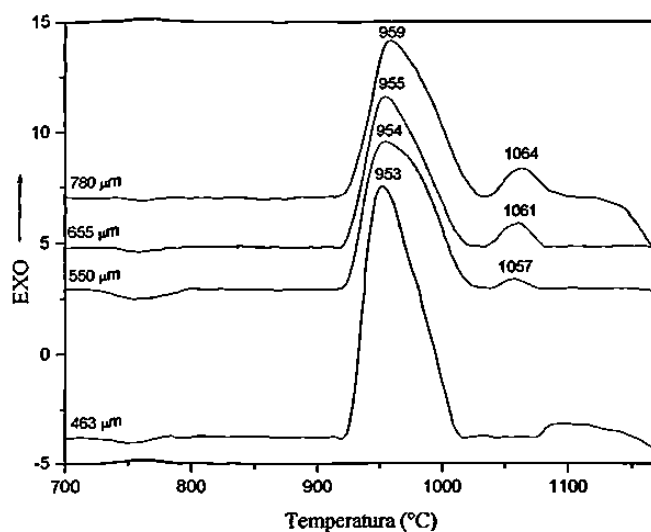


**Figura 15.** Determinación de la cantidad óptima de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  usada como agente nucleante.

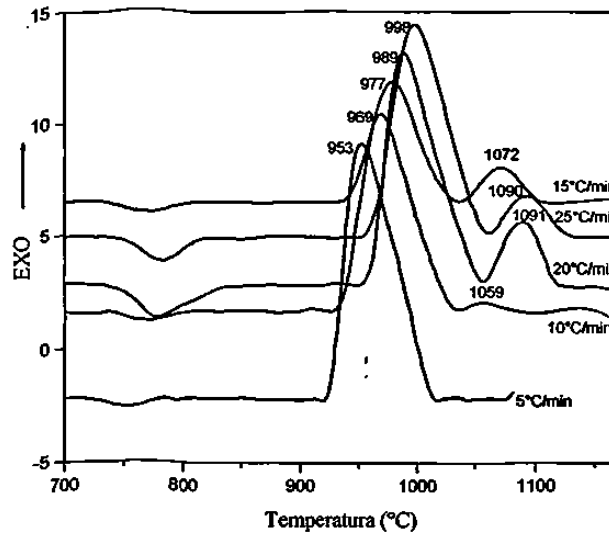
En las Figuras 16, 17 y 18 se muestra nuevamente sólo una selección de las curvas de DTA para el vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obtenidas a las mismas velocidades de calentamiento que las utilizadas para el vidrio sin agentes nucleantes, y a los tamaños de partícula de  $462\ \mu\text{m}$ ,  $550\ \mu\text{m}$ ,  $655\ \mu\text{m}$  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 exotermas 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.<sup>82</sup>, o a un cambio en el mecanismo de cristalización, como se ha reportado.<sup>83</sup> 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).

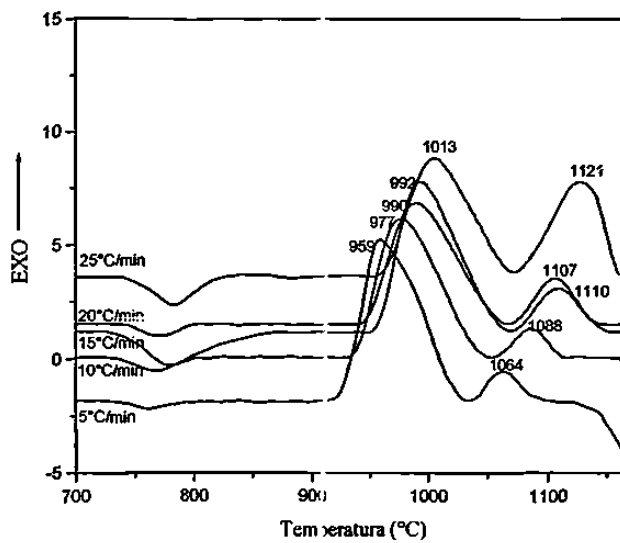
En la Figura 16, es de particular singularidad la constancia del valor de la  $T_p$ , en ambas exotermas de cristalización (dentro del error experimental). A bajas velocidades de calentamiento se espera que todos los diferentes tamaños de partícula estén altamente nucleados (superficialmente y/o en el 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.<sup>60</sup>



**Figura 16.** Exotermas de DTA a diferentes tamaños de partícula, para vidrio con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtenidas a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}\text{min}^{-1}$ .



**Figura 17.** Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



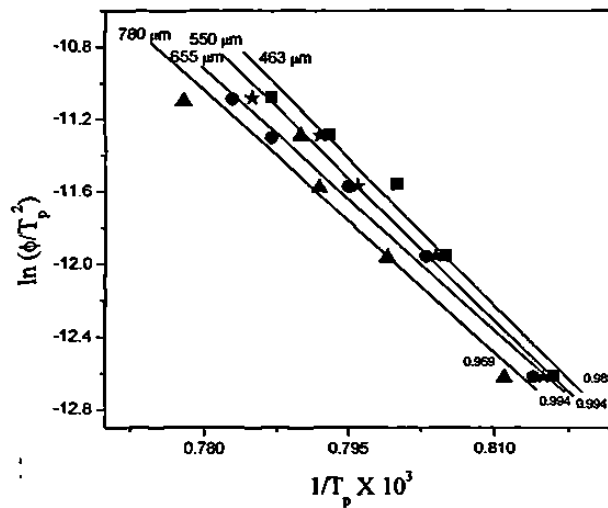


Figura 19. Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la primera exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtenidas a velocidades entre 5 y  $25^\circ\text{C min}^{-1}$ .

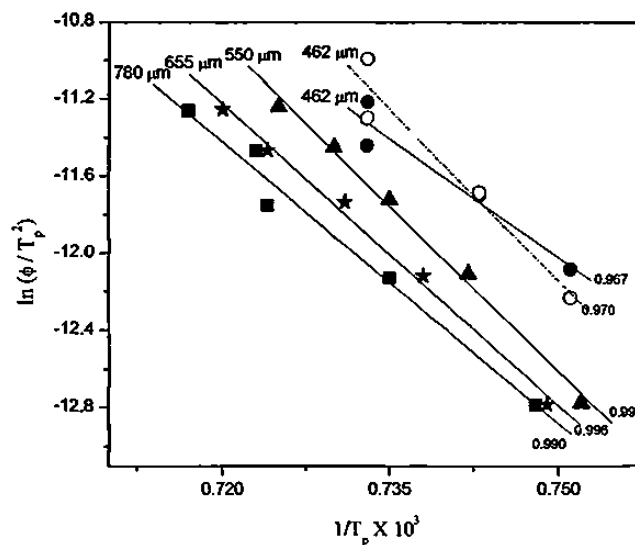


Figura 20. Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la segunda exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtenidas a velocidades entre 5 y  $25^\circ\text{C min}^{-1}$ .

La siguiente ecuación modificada de Kissinger, ha sido propuesta por K. Matusita y S. Sakka<sup>50</sup> 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  $482 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , producto del cálculo de la pendiente de la recta punteada en la Figura 20.

En la Tabla V se sumarian los resultados de los parámetros cinéticos y del factor de Avrami para el vidrio con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y que se logrado 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 Thiagarajan<sup>84</sup> quienes determinaron una  $E_a$  de  $524 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para vidrio  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  catalizado; Clinton y col.<sup>85</sup> encontraron valores de  $E_a$  de 365, 419 y  $574 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para vidrios de aluminosilicato de litio utilizando  $\text{TiO}_2$  como agente nucleante; Rogers y col.<sup>86</sup> reportaron valores de  $E_a$  de  $419\text{-}628 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para vidrios en el sistema  $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  catalizados con  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  y Buri y col.<sup>87</sup> encontraron una  $E_a$  de  $691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para un vidrio de este último sistema utilizando  $\text{TiO}_2$  como nucleante.

TABLA V

PARÁMETROS CINÉTICOS DE VIDRIO BASADO EN RESIDUOS CON 0.5% DE  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Tam. de part. ( $\mu\text{m}$ )	PRIMERA EXOTERMA					SEGUNDA EXOTERMA				
	$E_a$ (kJ/mol)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	n Augis-Bennett	n Ozawa	$E_a$ (kJ/mol)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	n Augis-Bennett	n Ozawa
462	$448 \pm 14$	$2.35 \times 10^{18}$	5	1.4	1.5	482	$5.72 \times 10^{15}$	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				$n=2.7 \pm 0.8$		
$n=1.6 \pm 0.3$										
550	$435 \pm 10$	$5.86 \times 10^{17}$	5	1.2	1.4	$476 \pm 8$	$8.36 \times 10^{17}$	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	
$n=1.4 \pm 0.2$										
655	$400 \pm 10$	$1.79 \times 10^{16}$	5	1.5	1.6	$433 \pm 8$	$1.38 \times 10^{16}$	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	
$n=1.5 \pm 0.4$										
780	$402 \pm 18$	$1.79 \times 10^{16}$	5	1.4	1.3	$405 \pm 13$	$8.83 \times 10^{14}$	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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  añadido como agente nucleante, puede observarse en la Figura 21.

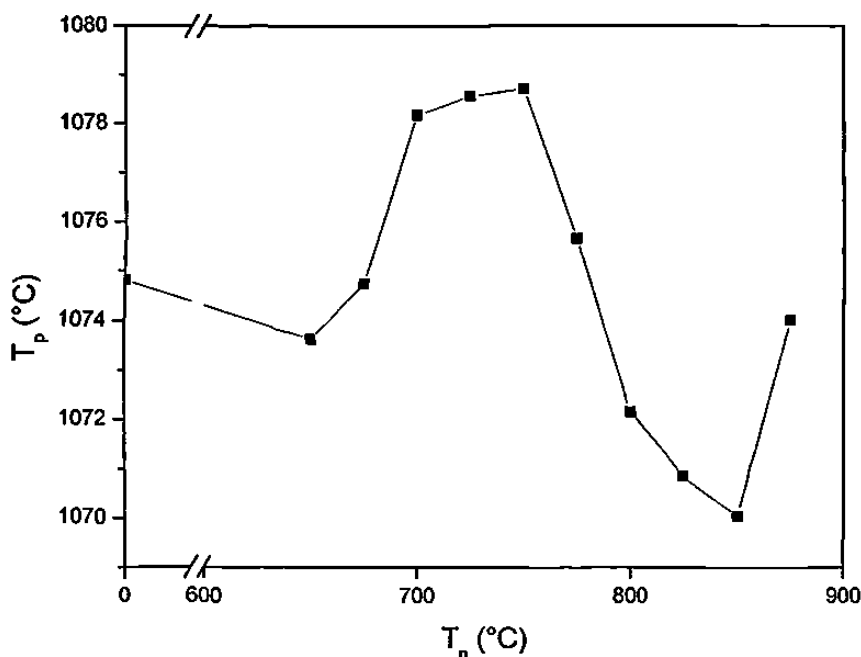
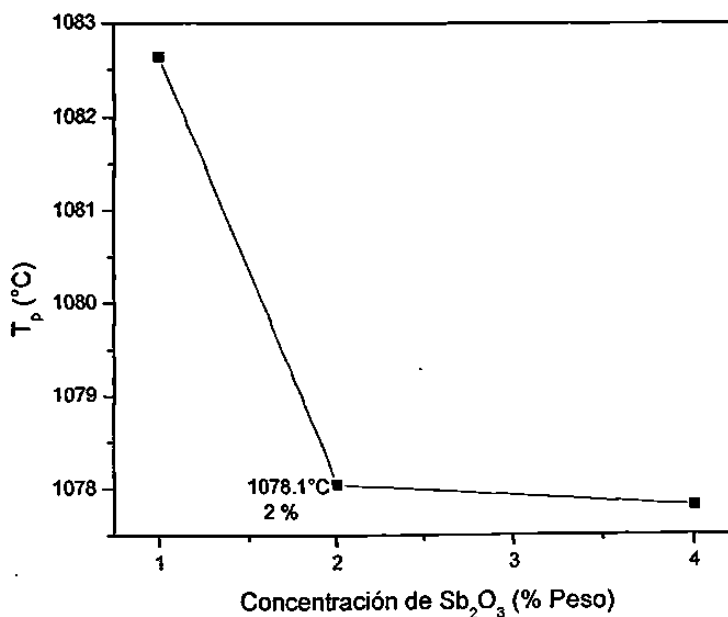


Figura 21. Curva de nucleación máxima para vidrio piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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.

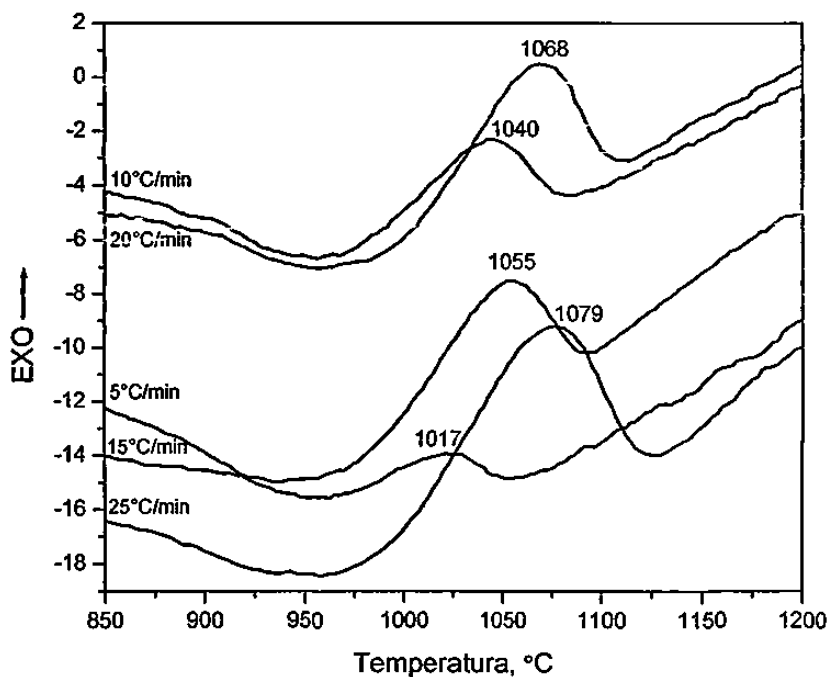
### 3.3.1.2.2 Vidrio con $\text{Sb}_2\text{O}_3$ como Agente Nucleante.

Se realizó el estudio cinético del vidrio tipo piroxeno con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , con el propósito de comparar su desempeño como agente nucleante frente al  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que se describió en el punto 3.3.1.2.1. De igual manera como se realizó para el vidrio con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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.

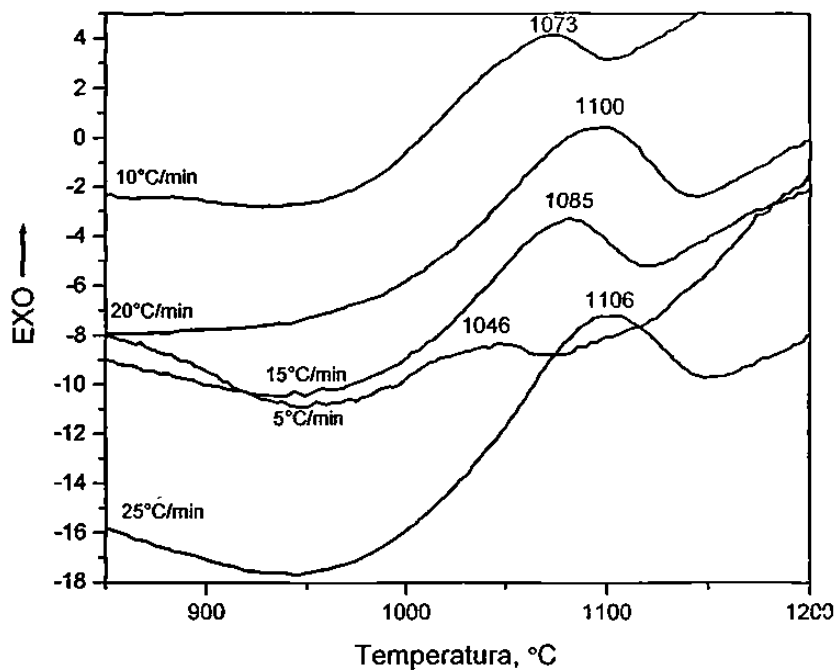


**Figura 22.** Determinación de la cantidad óptima de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  usada como agente nucleante.

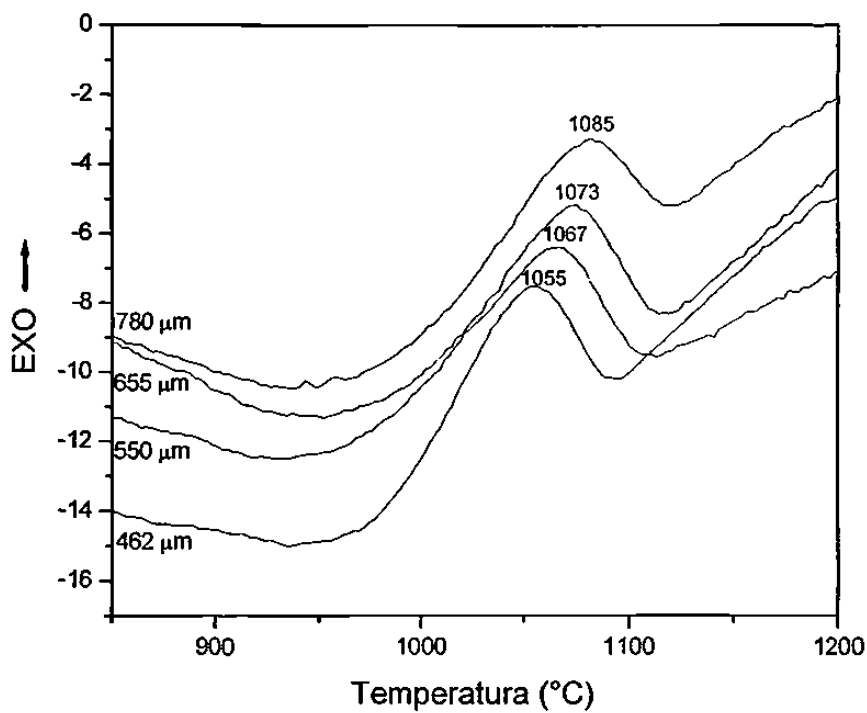
Como en el caso con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , una vez determinada la cantidad óptima de agente nucleante a agregar, se controló el tamaño de partícula promedio en 462, 550, 655 y 780  $\mu\text{m}$ , y se realizaron las corridas a 5, 10, 15, 20 y 25 $^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  para cada tamaño 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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , obtenidas a un tamaño de partícula de 462  $\mu\text{m}$ .



**Figura 24.** Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , obtenidas a una velocidad de calentamiento de  $15^\circ\text{C}\text{min}^{-1}$ .

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  $Sb_2O_3$ .

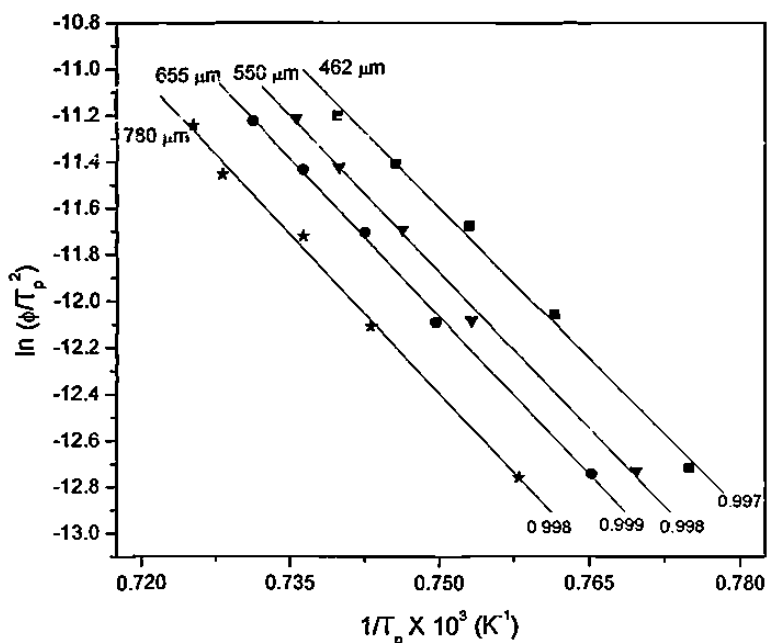


Figura 26. Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para vidrio piroxeno con 2% de  $Sb_2O_3$ , obtenidas a velocidades entre 5 y  $25^\circ C \text{ min}^{-1}$ .



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**  
**Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Tamaño de partícula (μm)	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$v$ (min <sup>-1</sup> )	$\phi$ (°C·min <sup>-1</sup> )	$n$ Augis-Bennett	$n$ Ozawa
462	360 ± 4	5.28 X 10 <sup>13</sup>	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 <sup>14</sup>	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 <sup>14</sup>	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 <sup>14</sup>	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 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ver Tabla V), lo cual indica que para este vidrio, el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  funciona más eficazmente como agente nucleante que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tal como ha establecido R.L. Thakur.<sup>55</sup> Ésto se hace evidente si se comparan los valores de las  $T_p$ 's menores para el vidrio con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  vs. las  $T_p$ 's del vidrio con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (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 diópsido (ver apartado 3.4.2), vs. el valor de los parámetros de celda de cada agente nucleante. El valor de parámetro  $a$  para el diópsido es 9.732 Å, y los valores del parámetro  $a$  del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  son 5.359 Å y 11.153 Å, respectivamente. En el caso del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  la diferencia de este parámetro es del 14.6 %, y en el del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es del 44.9 %. Es claro que la diferencia es menor para el caso del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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

##### 3.4.1.2 Vidrio con $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Las temperaturas a las que se sometieron estos vidrios fueron las arrojadas por los análisis de DTA, que fueron  $760^\circ\text{C}$  por 2 h y  $1074^\circ\text{C}$  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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 27 se puede apreciar el difractograma correspondiente del vidrio piroxeno con 0.5% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tratado térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  por una hora y a  $1078^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Las condiciones del análisis de DRX en polvos son las mencionadas en el punto 2.5.2.

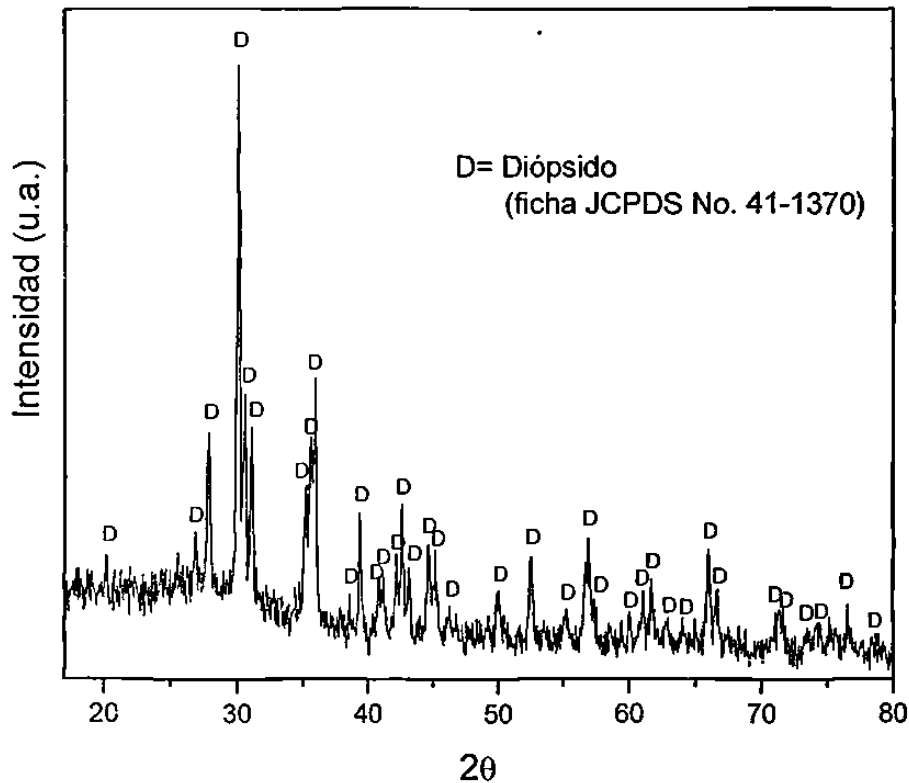


Figura 27. Diffractograma de vitrocerámico obtenido a 750°C por 1 hora y 1078°C por 0.5 horas.

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  $a= 9.732 \text{ \AA}$ ,  $b= 8.867 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.279 \text{ \AA}$  y  $\beta= 105.92^\circ$ .<sup>88</sup>

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{CaSiO}_3$  (ficha JCPDS No. 19-0249).<sup>89</sup>

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,<sup>89</sup> 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).<sup>90</sup> Tales resultados están en concordancia con las fases que termodinámicamente pueden formarse, según el diagrama de fases de este sistema. Ver Figura 7.

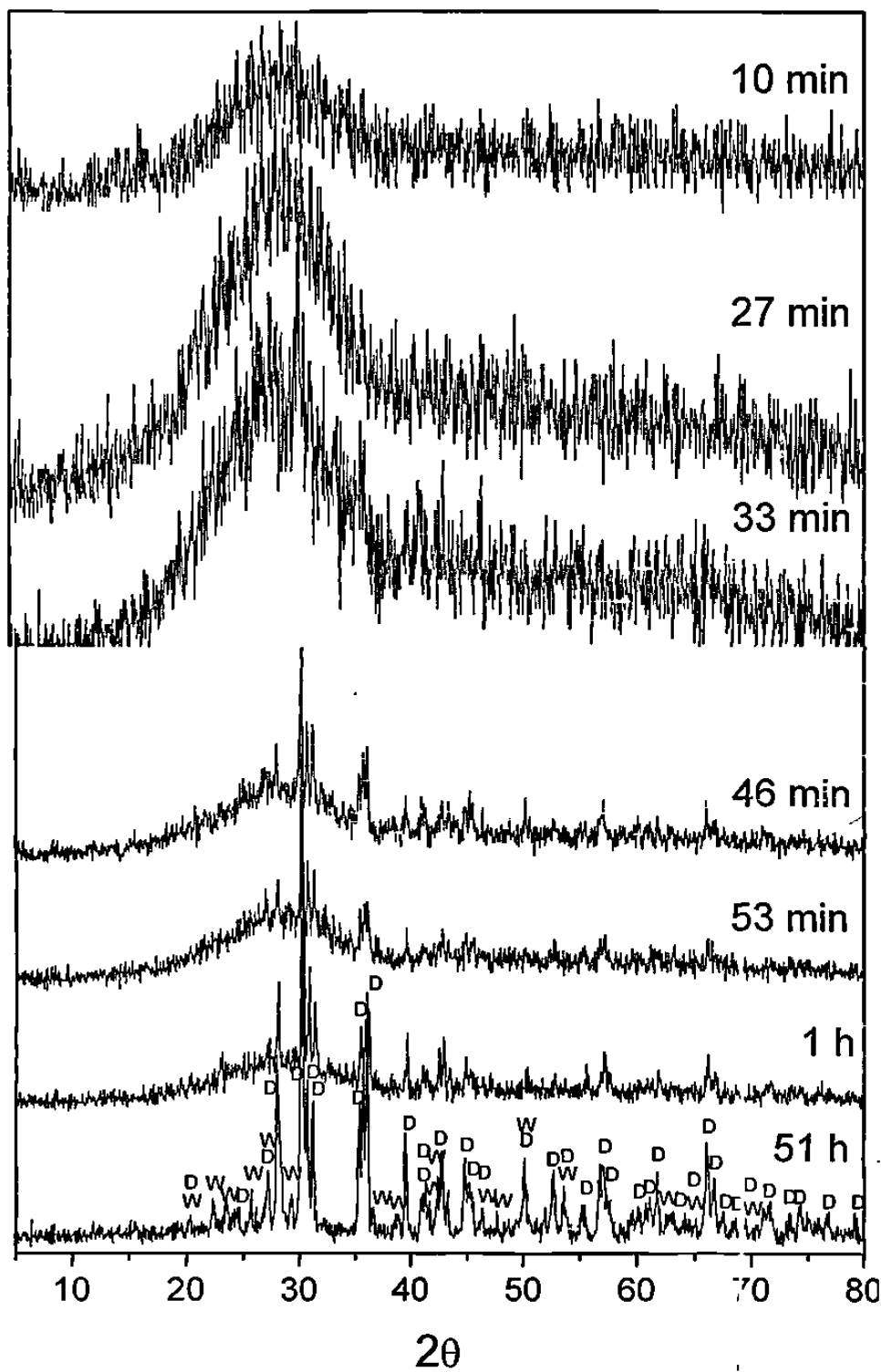


Figura 28. Evolución estructural de vitrocerámicos obtenidos a 750°C por 1 hora y a 976°C por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. W= Wollastonita, D= Diópsido.

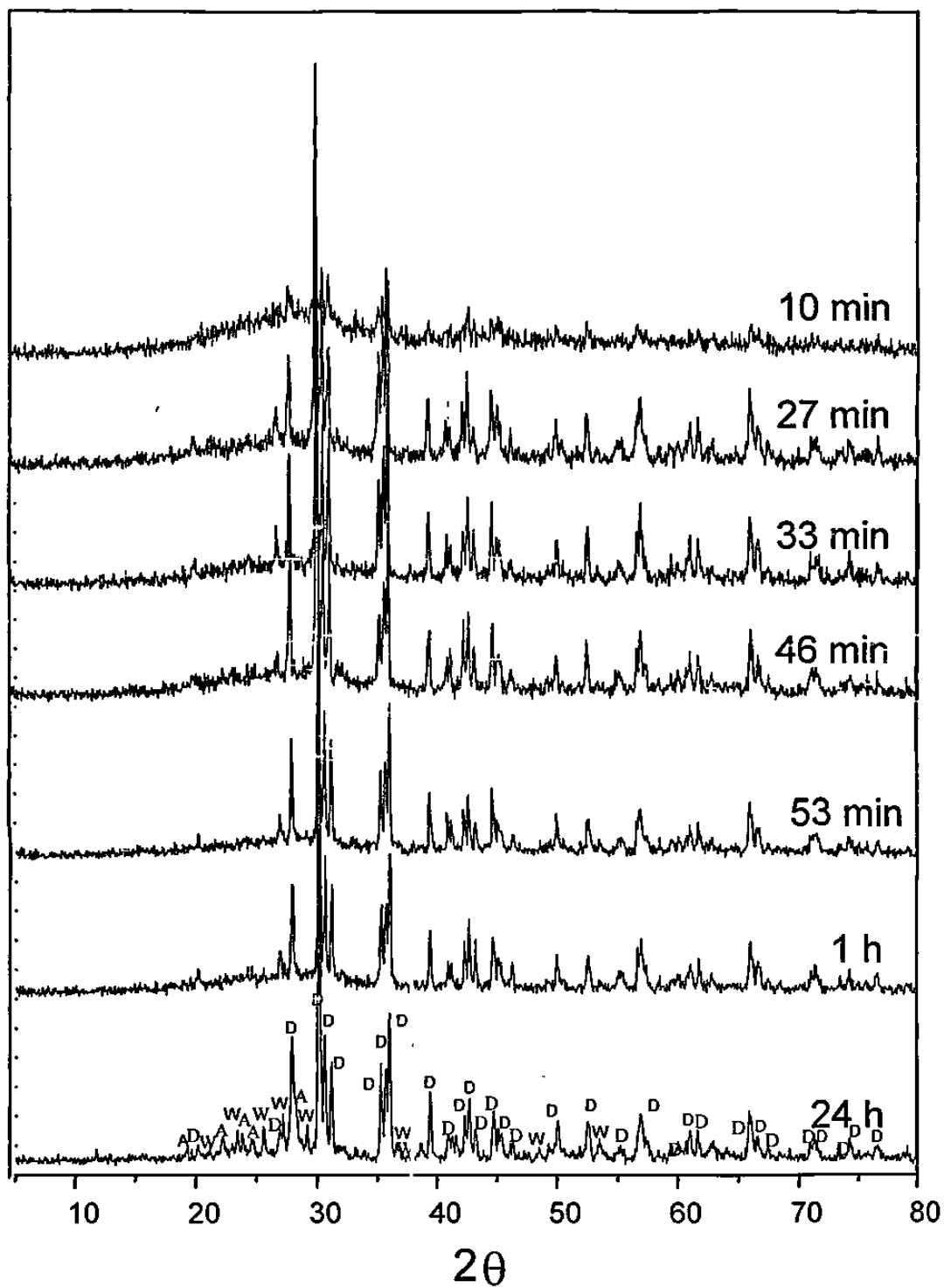


Figura 29. Evolución estructural de vitroceraamics obtenidos a 750°C por 1 hora y a 1078°C por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. A= Anortita, W=Wollastonita, D= Diópsido.

### 3.4.2.2 Vidrio con $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

De igual forma que para el vidrio con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para este vidrio con 2% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tratado térmicamente a tiempos cortos en la temperatura de cristalización, a decir,  $760^\circ\text{C}$  por 2 h y a  $1074^\circ\text{C}$  por 0.5 h, la única fase cristalina desarrollada fue dióxido, como puede observarse en la Figura 30.

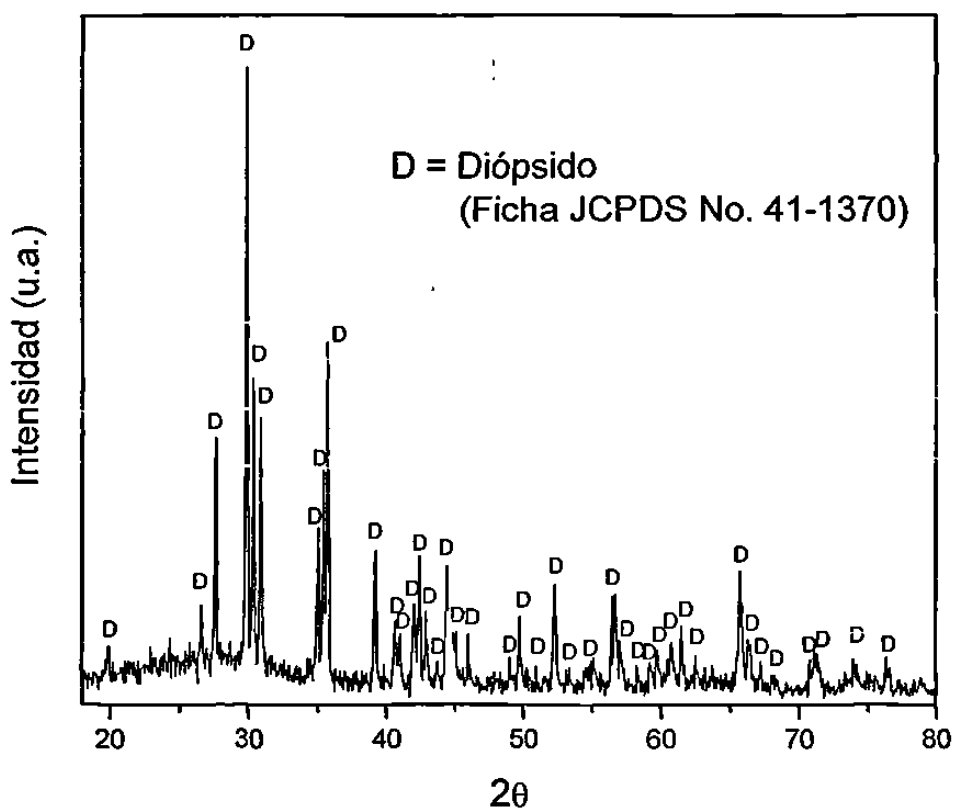


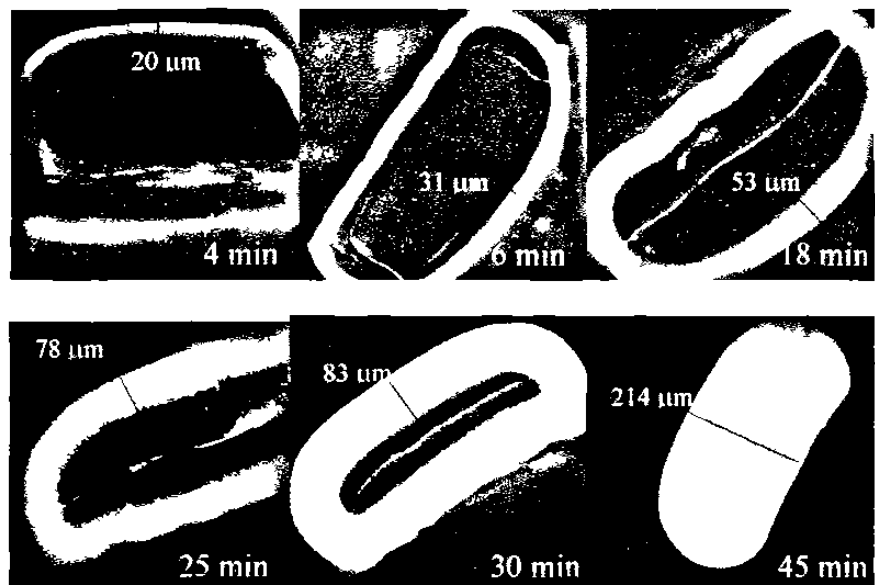
Figura 30. Difractograma de vitrocerámico obtenido a  $760^\circ\text{C}$  por 2 h y  $1074^\circ\text{C}$  por 0.5 h.

### 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.



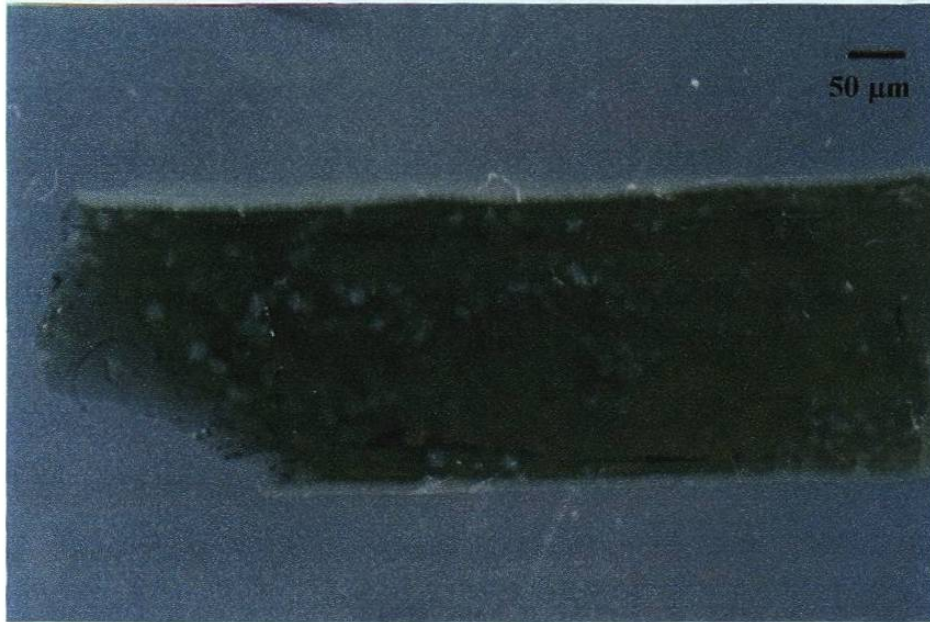
**Figura 32.** Detalle de micrografía de vidrio tipo piroxeno tratada térmicamente a 725°C por 1 h y a 1054°C por 30 min.

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.

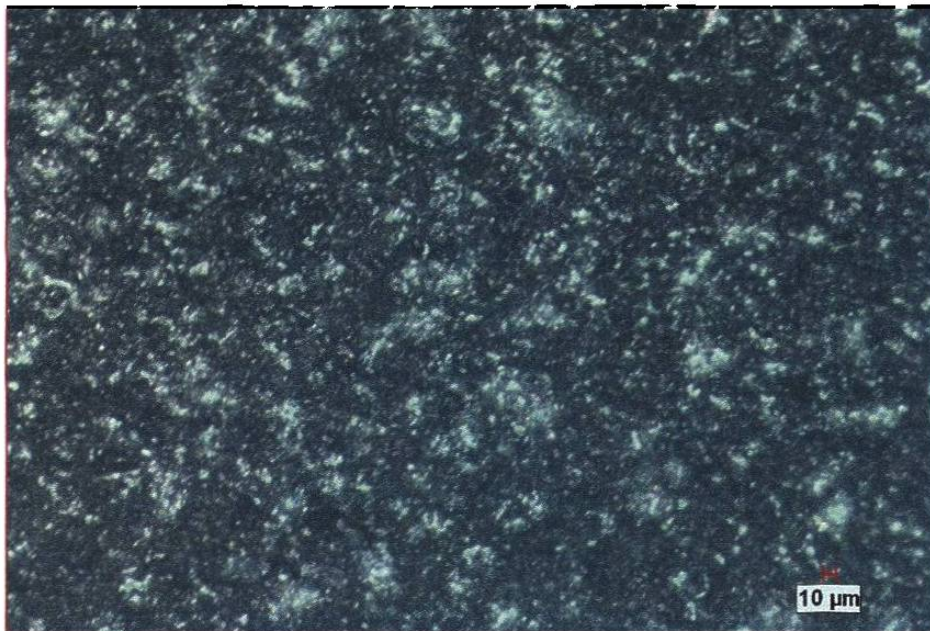
La micrografía de la Figura 32, muestra con mayor detalle la forma tipo acicular de los cristales de dióxido, que se detectó en esta muestra. Dicha morfología, orientación y tamaño de cristales indican claramente que la cristalización superficial toma lugar en solo una orientación preferencial: desde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

#### 3.4.3.2 Vidrio con $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

La observación por microscopía óptica de las muestras cristalizadas de este vidrio, evidencian que el mecanismo de cristalización cuando se utilizó  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  por 1.5 h y a  $976^\circ\text{C}$  por 1 h, mostrando cristales en forma de estrella de tamaño moderado, embebidos en una matriz vítrea.



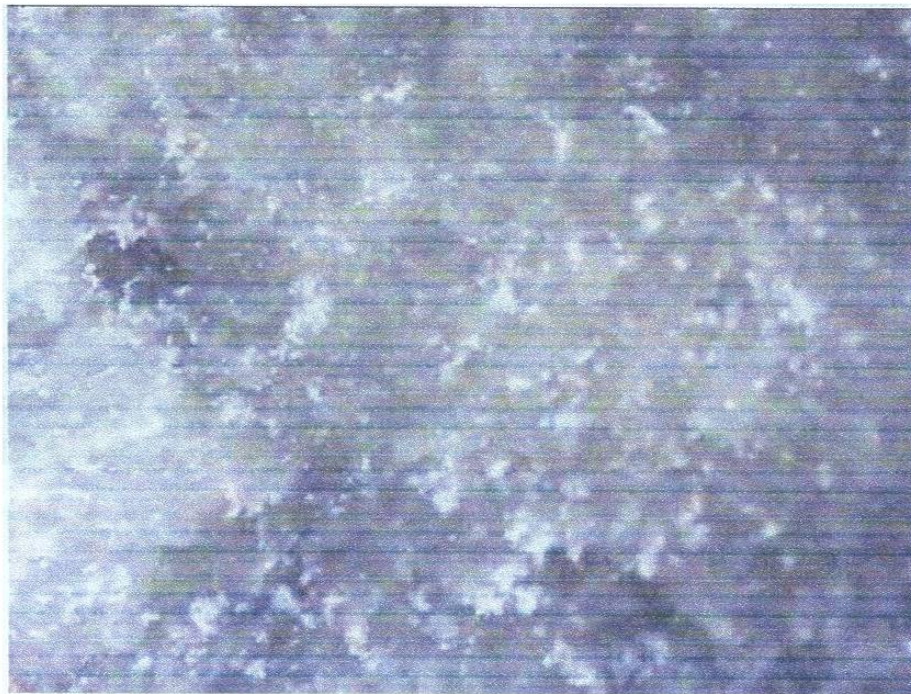
**Figura 34.** Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tratada térmicamente a  $680^\circ\text{C}$  por 5 h y a  $924^\circ\text{C}$  por 20 minutos, mostrando cristales de 3-5 micrones embebidos en una matriz vítrea.



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,<sup>83</sup> 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 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 35 se muestra una micrografía del vidrio tipo piroxeno con 2% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 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.



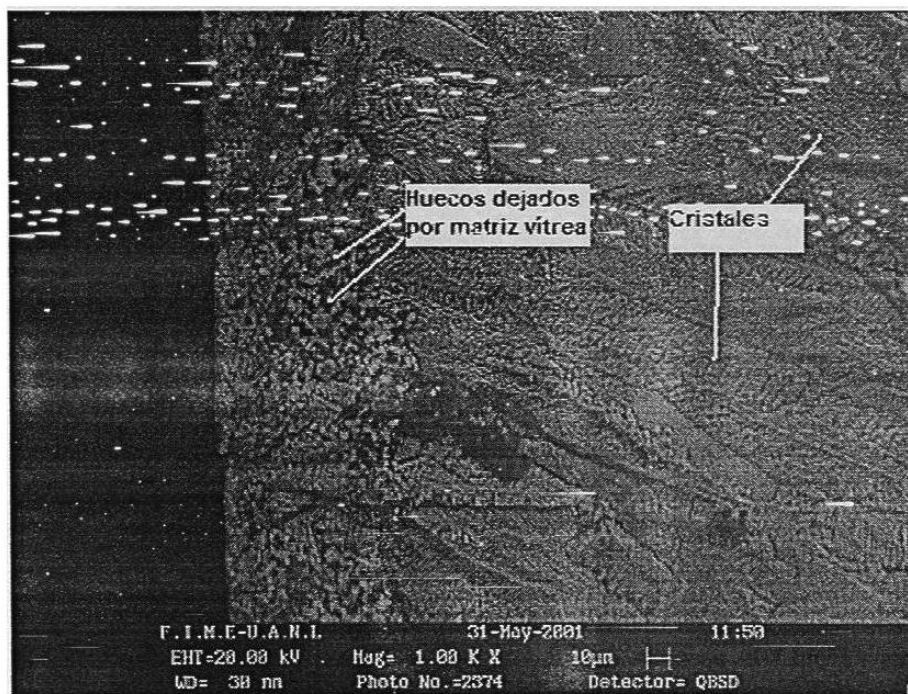
**Figura 35. Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 2% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tratada térmicamente a  $760^\circ\text{C}$  por 2 h y a  $1074^\circ\text{C}$  por 0.5 h.**

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.



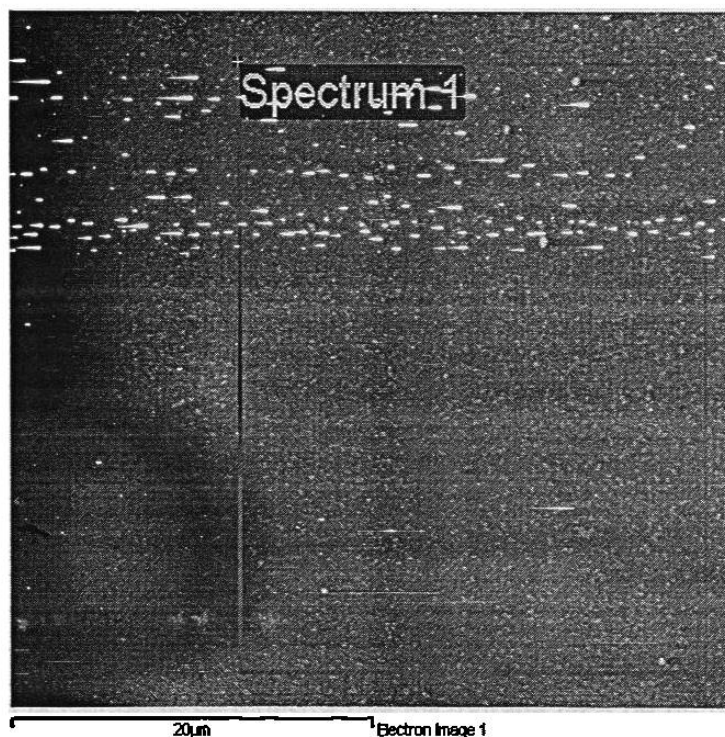
**Figura 36. Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno sin agente nucleante tratada térmicamente a 725°C por 2 h y a 1059°C por 1 h, mostrando cristales aciculares que crecen desde la superficie hacia el centro del monolito.**

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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

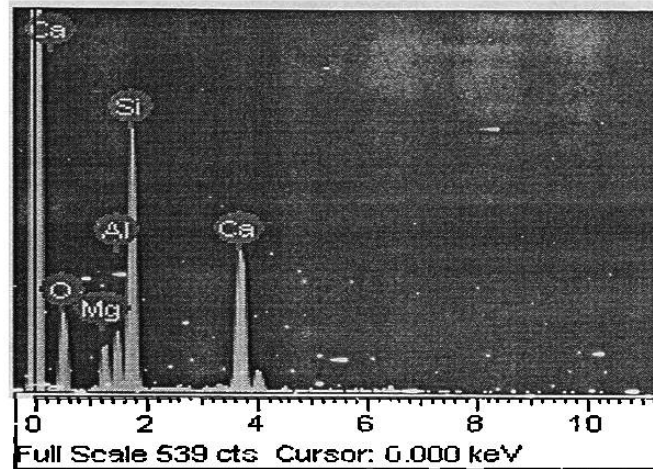
En la Figura 37 se muestra la micrografía de una muestra de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tratada térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 5 h y a  $920^\circ\text{C}$  por 20 minutos, con ataque de HF al 2.5% por 60 s.



**Figura 37. Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tratado térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 5 h y a  $920^\circ\text{C}$  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.<sup>91</sup> En la Figura 38 se muestra un espectro EDS de la zona marcada en el recuadro de esta micrografía.

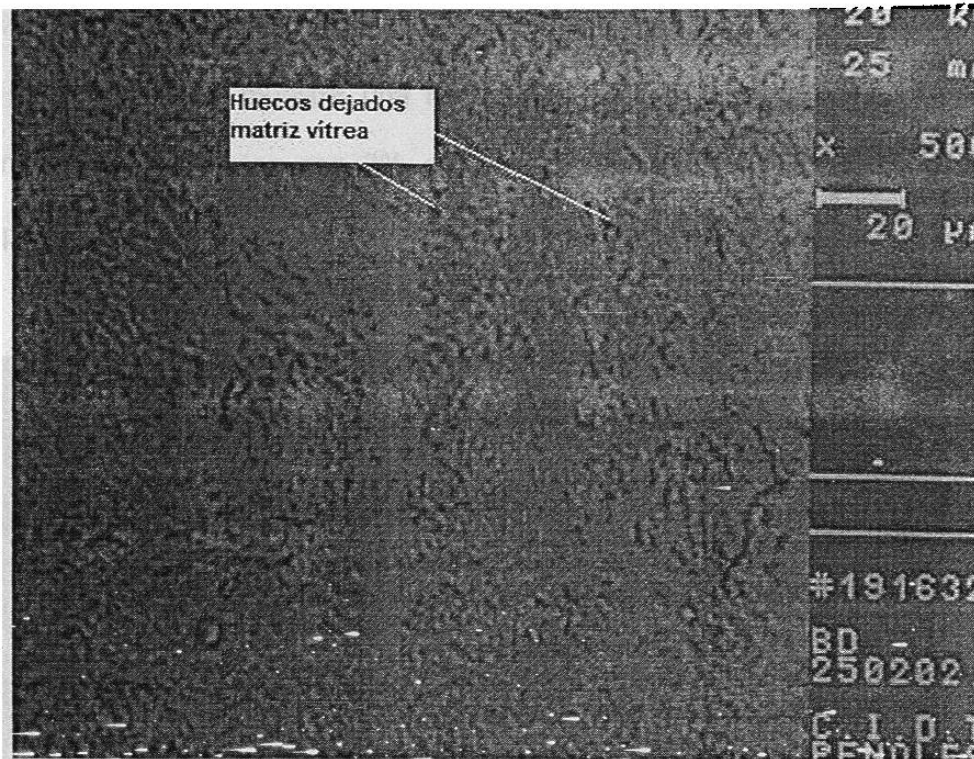


**Figura 38.** Espectro EDS de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tratado térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 5 h y a  $920^\circ\text{C}$  por 20 minutos, mostrando su composición.

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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  $750^\circ\text{C}$  por 2 horas y a  $1078^\circ\text{C}$  por 1 hora, con ataque de HF al 2.5% por 2 minutos. La muestra fue pulida hasta acabado espejo, antes del ataque.





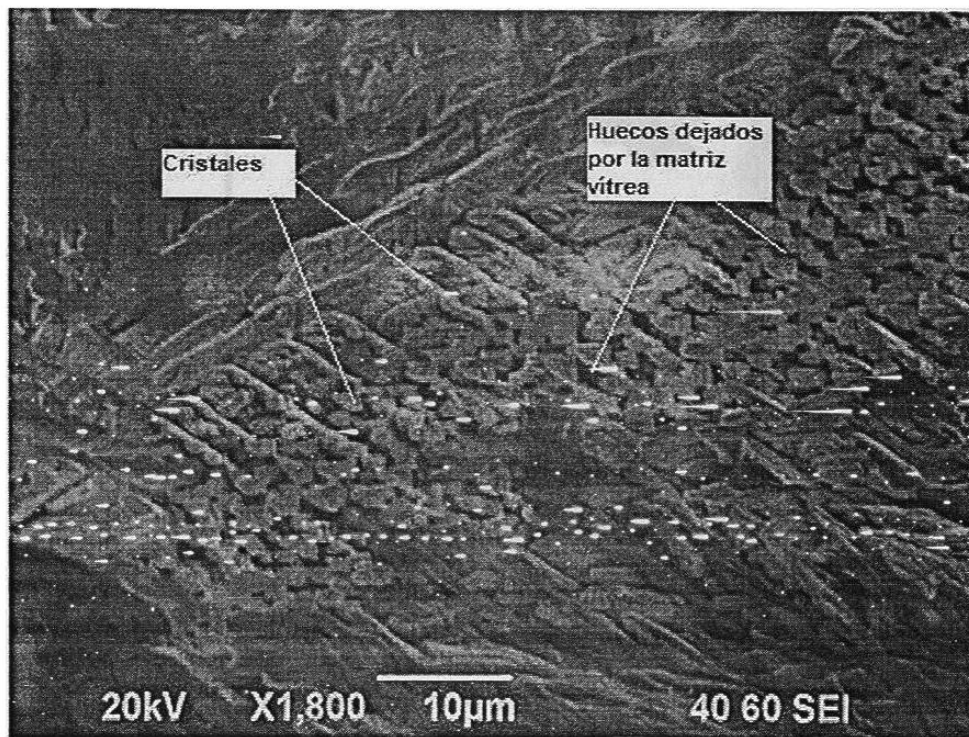
**Figura 39.** Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tratado térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  por 2 h y a  $1078^\circ\text{C}$  por 1 h, mostrando una microestructura densa.

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.



### 3.4.4.3 Vidrio con $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 40 se muestra una micrografía MEB de una zona de fractura del vitrocerámico tipo piroxeno con 2% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , obtenido por tratamiento térmico a  $760^\circ\text{C}$  por 2 h y a  $1074^\circ\text{C}$  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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tratado térmicamente a  $760^\circ\text{C}$  por 2 h y a  $1074^\circ\text{C}$  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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 41 se muestra una micrografía del vitrocerámico tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sintetizado a  $750^\circ\text{C}$  por 1 h y a  $1078^\circ\text{C}$  por 30 minutos.



**Figura 41.** Micrografía de TEM de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  por 1 h y a  $1078^\circ\text{C}$  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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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.

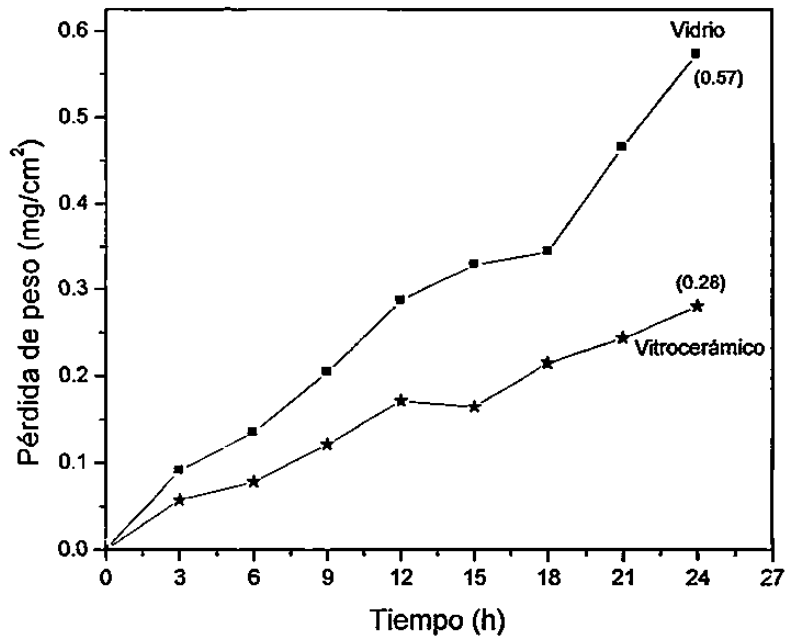


Figura 42. Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en HCl al 5% a  $95 \pm 0.6^\circ\text{C}$ .

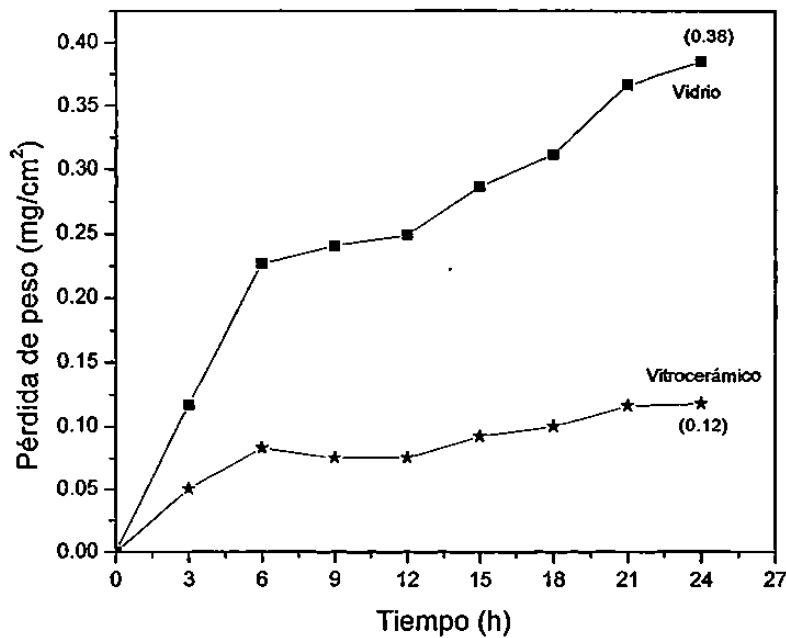


Figura 43. Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.02 N a  $95 \pm 0.6^\circ\text{C}$ .

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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> A 95°C.**

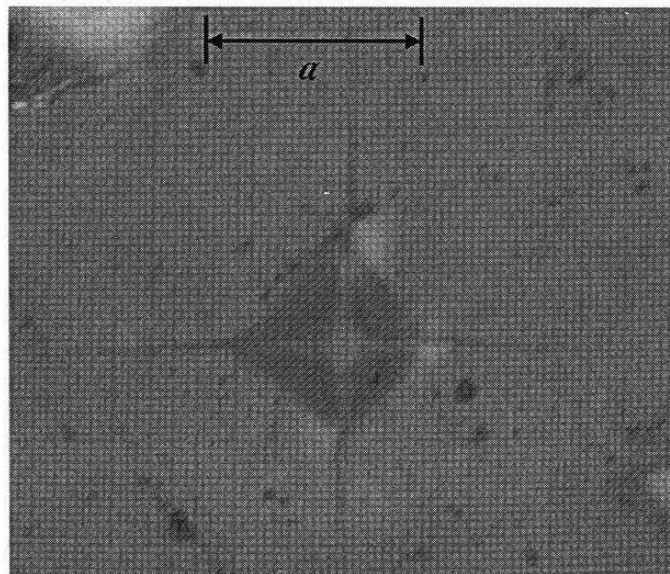
<b>Espécimen</b>	<b>Vidrio (<math>\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}</math> al día)</b>	<b>Vitrocerámico (<math>\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}</math> al día)</b>
HCl	0.57	0.28
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.38	0.12

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.<sup>69</sup> 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 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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  $\alpha$ .**

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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

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

<b>Especimen</b>	<b>Longitud Promedio de Huella Característica, <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Microdureza Vickers, HV</b>
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.