

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN DE VIDRIOS TIPO PIROXENO
OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES**

Por

LORENA ALEJANDRA ESPINOZA VILLEGAS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables**

Noviembre, 2011

RESUMEN

Lorena Alejandra Espinoza Villegas

Fecha de graduación: Julio 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Estudio de la cristalización de vidrios tipo piroxeno obtenidos a partir de residuos industriales.

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método de estudio: El propósito de estudio fue investigar la factibilidad del uso de tres residuos industriales de alto volumen de generación en la zona noreste del país: ceniza volante, arena de cuarzo y dolomita, como materia prima para la generación de materiales vítreos y vitrocerámicos, adicionando agentes nucleantes en distintas proporciones, con el fin de seleccionar como vidrio de partida, aquel que cristalice a menor temperatura y posteriormente hacer un estudio cinético a éste para determinar las condiciones adecuadas de tratamiento secundario para promover la mayor cristalización posible en tal, y obtener materiales vitrocerámicos con propiedades apropiadas para su uso en el sector de la construcción. Se estudió la cinética de cristalización y se establecieron las condiciones para la vitrificación y cristalización adecuada de los vidrios. Se determinó el mecanismo de cristalización y se realizaron curvas TTT, se midieron propiedades como dureza, densidad, absorción de agua, resistencia a la flexión y al ataque químico.

Conclusiones y contribuciones: Se obtuvieron 10 materiales vítreos, de los cuales se eligieron dos composiciones, se caracterizó la cinética de cristalización y elucidaron parámetros cinéticos y mecanismos dominantes de cristalización. El mecanismo de cristalización predominante fue cristalización superficial en ambos vidrios, y el material vitrocerámico se obtuvo por sinterización y cristalización. Las condiciones de tratamiento térmico más adecuadas se determinaron mediante el estudio de diagramas Temperatura-Tiempo-Transformación. El tratamiento que favoreció un mayor porcentaje de fase cristalina 950°C durante 20 minutos para el V5. En cambio el V8, no sinterizó aún a temperaturas de 1150°C, por lo que se concluyó que el V8, presentaba alta porosidad, y era imposible medirle propiedades mecánicas, químicas y tecnológicas como se le practicaron al vitrocerámico obtenido a partir del V5, el cual presentó resistencia a la flexión alta (>120 Mpa), absorción de agua muy baja (<0.3%), densidad de 2.85 gr/cm³, entre otras propiedades. De los resultados obtenidos es posible concluir que los materiales desarrollados poseen propiedades que los hacen adecuados para su empleo en la industria de la construcción.

FIRMA DEL ASESOR: _____
Dra. Anabel Álvarez Méndez

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Residuos sólidos un problema actual	1
1.2 Materias primas	4
1.3 Composición del vidrio de partida	5
1.4 Materiales vítreos	6
1.4.1 Características del estado vítreo	8
1.4.2 Definición de vidrio	10
1.4.3 Formación de vidrio	10
1.4.3.1 Velocidad de nucleación	11
1.4.3.2 Velocidad de crecimiento cristalino	12
1.4.4 Fabricación de vidrios	14
1.5 Materiales vitrocerámicos	14
1.5.1 Definición de vitrocerámico.....	15
1.5.2 Formación de materiales vitrocerámicos	15
1.6 Cinética de cristalización total por DTA/DSC.....	18
II. ANTECEDENTES.....	20
III. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA	30
3.1 Hipótesis	30
3.2 Objetivos	31
3.2.1 Objetivo general	31
3.2.2 Objetivos particulares.....	31

3.3 Metas	32
3.4 Aportación científica	32
IV. MÉTODOS Y MATERIALES.....	33
4.1 Técnicas analíticas de caracterización de las materias primas.....	34
4.1.1. Análisis químico	34
4.1.2. Análisis mineralógico	35
4.1.3. Análisis térmico.....	36
4.2 Preparación de mezclas vitrificables y obtención de vidrios.....	36
4.3 Elección del vidrio de partida	40
4.4 Estudio de la cinética de cristalización	41
4.4.1 Cristalización no isotérmica	42
4.4.2 Curva de nucleación máxima: Método de Ray y Day	45
4.4.3 Efecto del tamaño de partícula	46
4.5 Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación	47
4.5.1 Elaboración de probetas.....	48
4.5.2 Tratamientos térmicos para elaboración de curvas TTT	49
4.5.3 Curvas de cristalización.....	50
4.6 Caracterización tecnológica	51
4.6.1 Resistencia a la flexión.....	51
4.6.2 Determinación de propiedades mecánicas por indentación	54
4.6.3 Determinación de densidad.....	56
4.6.4 Absorción de agua	57
4.6.5 Análisis microestructural	60
4.6.5.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	60
4.6.6 Durabilidad química.....	60
4.6.6.1 Ataque alcalino	60
4.6.6.2 Ataque ácido	60
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63

5.1 Caracterización de la materia prima.....	64
5.1.1. Análisis químico	64
5.1.2. Análisis mineralógico	66
5.1.3. Análisis térmico.....	70
5.2 Preparación de mezclas vitrificables y obtención de vidrios.....	72
5.3 Elección del vidrio de partida	73
5.4. Estudio de la cinética de cristalización	77
5.4.1 Curva de nucleación máxima: Método de Ray y Day	77
5.4.2 Tratamientos térmicos en monolito.....	79
5.4.3 Mecanismo de cristalización preferente	82
5.4.4 Determinación de la energía de activación para la cristalización, (E_a), el factor de frecuencia, (ν), y el número de Avrami, (n)	83
5.5 Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación	87
5.5.1 Curvas de cristalización.....	90
5.6 Caracterización tecnológica	92
5.6.1 Resistencia a la flexión.....	92
5.6.2 Determinación de dureza	93
5.6.3 Determinación de densidad.....	95
5.6.4 Absorción de agua	96
5.6.5 Análisis microestructural	97
5.6.5.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	97
5.6.5.1.1 Análisis semi-cualitativo de fases mediante el detector de energías dispersivas (EDS)	100
5.6.6 Durabilidad química.....	60
4.6.6.1 Ataque alcalino	60
4.6.6.2 Ataque ácido	60
VI.CONCLUSIONES	104
REFERENCIAS	108

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Proporciones de agentes nucleantes añadidos a la composición objetivo	37
II. Resultados del análisis químico de la materia prima	64
III. Composición nominal ajustada a la composición objetivo	65
IV. Estabilidad térmica de la materia prima hasta 1200°C	70
V. Valores elucidados de E_a , n y v , para el vidrio V5.....	86
VI. Resultados del ensayo de flexión para los vidrios V5 y V8.....	92
VII. Resultados del ensayo de flexión para el vitrocerámico V5.....	93
VIII. Resultados del ensayo de dureza para los vidrios V5 y V8.....	93
IX. Resultados del ensayo de microdureza para el vitrocerámico V5, obtenido a distintas temperaturas	94
X. Propiedades mecánicas de materiales comerciales.....	94
XI. Densidad de los vidrios V5 y V8.....	95
XII. Densidad del vitrocerámico V5.....	95
XIII. Resultados de la prueba de absorción de agua para el vitrocerámico V5	96
XIV. Análisis promedio obtenido por EDS, de la composición del vitrocerámico V5 tratado a 950°C durante 20 minutos.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Variación de la entalpía en un vidrio en función de la temperatura	8
2. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino, (u) y de la velocidad de nucleación, (I), con la temperatura, (T)	13
3. Etapas para la formación de un vitrocerámico a partir de un vidrio. (a) Formación de núcleos; (b) Crecimiento de cristales sobre los núcleos; (c) Microestructura del vitrocerámico.	17
4. Ubicación de la composición objetivo en el diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$	38
5. Tratamiento térmico para la obtención de los vidrios precursores.....	39
6. (a) Composiciones de los vidrios, (b) acomodo en la cámara del horno de alta temperatura.....	39
7. Horno de alta temperatura utilizado para fundir vidrio. Marca: CM Furnace, modelo: Rapid Temp	40
8. “Quenching” en aire.	40
9. Elaboración de probetas, (a) Molienda, (b) Tamizado, (c) Prensado y (d) Aspecto de probetas en crudo (V8).....	48
10. Probetas en crudo, divididas en trozos del V8	49
11. Ensayo de flexión en tres puntos	52
12. Máquina universal para ensayos de tracción, compresión y flexión. Serie ME 402.....	53
13. Microdurómetro Matsuzawa MHT2.....	54
14. Huellas características de indentación: (a) Vickers, (b) Knoop	55
15. Balanza hidrostática modelo Kern 770.....	57

16. Microscopio electrónico de barrido con detector de energías dispersivas. Modelo JEOL JSM 6500F	61
17. Difractograma del nucleante Fe_2O_3	67
18. Difractograma del nucleante Sb_2O_3	67
19. Difractograma de la arena de cuarzo	68
20. Difractograma de la dolomita.....	68
21. Difractograma de la ceniza volante	69
22. Difractograma del CaCO_3	70
23. ATD-TGA de la ceniza volante	71
24. ATD-TGA de la arena de cuarzo	71
25. ATD-TGA de la dolomita	72
26. Aspecto de un vidrio.....	73
27. Curvas ATD de las diez composiciones de vidrio obtenidas.....	74
28. T_p de las diez composiciones de vidrio	75
29. Difractograma del vidrio V5.....	76
30. Difractograma del vidrio V8.....	77
31. Curva de nucleación máxima para el vidrio V5	78
32. Curva de nucleación máxima para el vidrio V8	79
33. Difractograma del vidrio V5 tratado térmicamente a $T_n= 771^\circ\text{C}$ durante 1 hora y $T_p=1059^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, a velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$	80
34. Difractogramas del vidrio V8 tratado térmicamente a $T_n= 762^\circ\text{C}$ y 837°C , durante 1 hora y $T_p= 996^\circ\text{C}$ y 997°C durante 30 minutos, a velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, denominados VC V8L1 y V8L2, respectivamente	81
35. DSC del vidrio V5 en polvo y monolito (trozo)	82
36. DSC del vidrio V5 con velocidad de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	84
37. Gráfico de Kissinger para el V5 con Sb_2O_3 y Fe_2O_3 , en las proporciones de 1.5 y 2%, respectivamente, a velocidad de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	86
38. Gráfico TTT del V5.....	88
39. DRX del vitrocerámico V5 obtenido a 950°C durante 20 minutos	89

40. Probetas de la muestra V5 tratadas con el mejor programa térmico	89
41. Gráfica de I_n/I_{total} en función de la temperatura de cristalización para el V5 (tratamientos térmicos de 20 minutos)	90
42. Gráfica de I_n/I_{total} en función del tiempo de cristalización a 950°C para el V5.....	91
43. Micrografías del vidrio V5 a los tratamientos térmicos: (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C y (d) 950°C, con un tiempo de residencia de 20 minutos a cada temperatura	98
44. Micrografía del vidrio V5 tratado térmicamente a 950°C por 20 minutos y atacado con HF al 5%. (a) Vista a 2500X, (b) Vista a detalle 5500X.....	100
45. Micrografía del vidrio V5 tratado térmicamente a 800°C con un tiempo de residencia de 20 minutos	101
46. Porcentajes en peso de los elementos presentes en el vidrio V5 tratado térmicamente a 800°C por 20 minutos	101
47. Micrografía del vitrocerámico V5 tratado térmicamente a 950°C por 20 minutos.....	102

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Residuos sólidos: un problema actual

A lo largo de la historia, la sociedad humana ha generado enormes cantidades de residuos materiales a través de la vida diaria [1].

Muchas naciones del mundo, incluido México, enfrentan actualmente problemas ambientales derivados de su propio desarrollo, algunos de gran importancia y que requieren de soluciones que garanticen el futuro de las próximas generaciones.

El proceso de industrialización en México, que se intensificó a partir de la segunda mitad del siglo pasado, derivó en una mayor demanda de materias primas

para satisfacer las necesidades de una población en crecimiento, impactando significativamente en el volumen y la composición de los residuos producidos. En consecuencia, se agravaron los problemas ambientales como la contaminación del aire y la generación de residuos tanto urbanos como industriales. Aunado a esto, la inadecuada disposición de residuos a lo largo del territorio, que impacta directa o indirectamente la salud de la población y de los ecosistemas naturales, al entrar en contacto con el agua, pueden generar lixiviados (líquidos formados por reacción, arrastre o filtrado de los materiales contaminantes o materiales de desecho) que pueden contaminar suelos y cuerpos de agua por infiltración o escurrimiento fuera de los sitios de depósito [2].

En la zona metropolitana de Monterrey, Nuevo León, cada día se generan más de 5000 toneladas de residuos industriales peligrosos y no peligrosos. Su destino se divide en relleno sanitario y en confinamiento y/o almacenamiento en el municipio de Mina, N. L. Lo anterior representa un costo por disposición, costo territorial, riesgo sanitario y riesgo ambiental [3]. El aprovechamiento de los residuos sólidos generados por las distintas empresas de diversos giros industriales puede resolver tanto el problema de su disposición en los sitios de confinamiento, como el de su almacenamiento en las industrias generadoras de éstos.

Al respecto, tanto el proceso vítreo como el vitrocerámico pueden contribuir a solucionar estos inconvenientes, al transformar dichos residuos en productos útiles a la

sociedad, por un lado resolviendo el impacto económico al sustituir parte de la materia prima en procesos cerámicos industriales y al retirarlos de sus costosos sitios de confinamiento; y por otro lado, resolviendo el impacto ambiental al removerlos de los sitios donde se acumulan a cielo abierto, evitando así que puedan llegar vía aérea hasta las poblaciones cercanas, o pudiendo contaminar los mantos freáticos por lixiviación en el lugar donde son confinados.

En un escenario como el descrito, el país debe enfrentar desafíos de gran trascendencia que guardan relación con la insuficiente conciencia en materia de reciclaje, el uso reducido de residuos como materia prima y la consideración de la sustentabilidad del desarrollo como un elemento central de nuestra economía.

La Organización de las Naciones Unidas (ONU), definió por primera vez en 1987, el concepto de sustentabilidad como “satisfacer las necesidades de la generación actual sin sacrificar la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades” [4]. Lo anterior se conoce también como desarrollo sustentable o sostenible [5]. Esto implica asegurar un abastecimiento oportuno y a costo razonable, de modo tal que la calidad de vida deseada esté asegurada o incluso mejorada, respetar el medio ambiente reduciendo el impacto hacia el mismo, y sobretodo asegurar el abasto de materias primas a generaciones futuras.

En torno a este panorama, el proceso vítreo y el vitrocerámico se perfilan como alternativas reales para el reciclado de residuos industriales y urbanos. En los últimos años ha aumentado de manera importante el uso de estas técnicas para el almacenamiento de residuos industriales, así como la inmovilización de residuos peligrosos en matrices vítreas. El verdadero reto consiste en demostrar la utilidad del proceso y llegar a la producción de materiales capaces de competir en el mercado, impactando positivamente al ambiente con la desaparición de los depósitos existentes, y ahorrando recursos y materias primas naturales [6].

1.2 Materias primas

En la presente investigación se utilizan como materia prima tres residuos sólidos industriales de alto volumen de generación de la zona noreste de México, los cuales son:

- ✓ *Ceniza volante* (fly ash) generada en la central carboeléctrica de la Comisión Federal de Electricidad ubicada en Río Escondido, Coahuila. Residuo proveniente de la combustión del carbón. Se generan 135,000 toneladas al mes, de las cuales una mínima cantidad es usada como relleno de caminos y carreteras.

- ✓ *Arena de cuarzo* del Grupo Materias Primas, proveniente de la planta situada en Canoitas, Coahuila, de la cual se generan aproximadamente 12,000 toneladas al mes. Este material es considerado como residuo debido a que se encuentra contaminado con carbón y contiene concentraciones altas de hierro, lo que deja a este material fuera de especificaciones para la fabricación de vidrio.

- ✓ *Dolomita* del Grupo Peñoles, procedente de la planta ubicada en Laguna del Rey, Coahuila. Este material también es considerado residuo debido a su granulometría y actualmente se generan 70,000 toneladas al año.

Con los materiales mencionados, se fabricó el vidrio de partida, y mediante un tratamiento térmico secundario, fue cristalizado para obtener un material vitrocerámico.

1.3 Composición del vidrio de partida

Se seleccionó la composición 55% de SiO_2 , 25% de CaO , 10% de MgO y 10% de Al_2O_3 (en peso) para realizar el vidrio de partida con base en las siguientes razones:

- La composición seleccionada se aproxima a la composición química de los residuos industriales, lo que facilitaría el ajuste a la composición objetivo.

- Esta composición se ubica dentro del campo primario de cristalización de la fase de los piroxenos del diagrama de fases cuaternario $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ correspondiente al corte con contenido constante de Al_2O_3 al 10%.
- La fase piroxeno presenta interesantes propiedades como resistencia a la abrasión, resistencia mecánica y química altas [7], que la convierten en candidata para ser utilizada en la industria de la construcción [8].
- Y debido a que la fase piroxeno es una solución sólida, permite ciertas variaciones en la composición, estas variaciones debidas a la naturaleza de las materias primas que son residuos no afectarían la obtención de la fase, conservando sus propiedades.

1.4 Materiales vítreos

El vidrio es uno de los materiales más antiguamente conocidos por el hombre. Un ejemplo es la obsidiana, vidrio natural que era usado como puntas de flecha, cabezas de hacha e instrumentos en tiempos prehistóricos.

El vidrio en forma de esmaltes coloreados se remonta alrededor del año 8000 a.C. y se cree que los métodos de manufactura independiente de artículos vítreos datan del año 4500 a.C. En torno al año 3000 a.C. fueron descubiertos en Egipto objetos de vidrio fabricados por la mano del hombre.

Actualmente, el desarrollo de nuevos tipos de vidrios para nuevas aplicaciones en el último medio siglo supera en intensidad y diversidad a las realizaciones de los cinco mil años anteriores. El vidrio en todas sus manifestaciones se halla cada vez más ligado al avance científico y técnico actuales, hasta el punto de que en la vida cotidiana no podría imaginarse si se tuviera que prescindir de los valiosos servicios que este material presta en sus múltiples aplicaciones [9].

Las aplicaciones del vidrio son increíblemente diversas, extendiéndose desde artículos domésticos comunes, como son utensilios de cocina, botellas, figuras de ornato, bombillas eléctricas, hasta transparencias ópticas incluyendo ventanas para edificios y automóviles, instrumentos ópticos y astronómicos, fibra óptica aplicada en la industria de telecomunicaciones, discos ópticos en computación, y como ventanas infrarrojas para la detección de calor en misiles. Aplicaciones adicionales lo incluyen como aislante eléctrico, tarjetas electrónicas y más recientemente como sello de pilas de combustible sólidas, y varias aplicaciones médicas incluyendo granos de vidrio solubles en medicamentos para partes específicas del cuerpo [1], por citar algunas de las más representativas entre las que hoy constituyen una realidad.

1.4.1. Características del estado vítreo

Los cuerpos vítreos carecen de un verdadero punto de fusión o temperatura de *liquidus*, característica que sólo presentan los sólidos cristalinos y que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida.

En la Figura 1, se puede apreciar el comportamiento que tiene un vidrio, respecto a la variación de temperatura mostrando un cambio en la entalpía del fundido formador de vidrio.

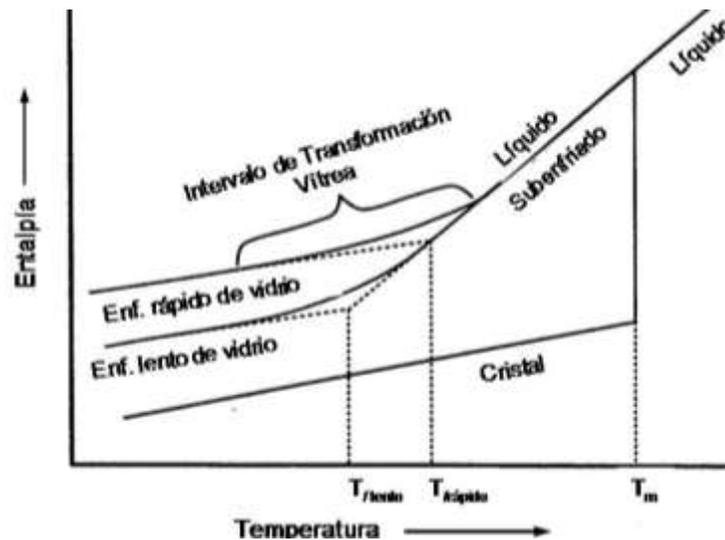


Figura 1. Variación de la entalpía en un vidrio en función de la temperatura.

Como se observa, por arriba de la temperatura de fusión el fundido se encuentra en estado líquido, y conforme se va enfriando, va disminuyendo la entalpía. Ahora bien, si el enfriamiento es normal a cualquier temperatura por debajo de la

temperatura de fusión, el fundido tenderá a cristalizar, alcanzando un valor de entalpía propio de la fase cristalina formada.

Por otro lado, si el enfriamiento ocurre con una mayor rapidez que la formación de los cristales, puede rebasarse la temperatura de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado. La transición de líquido fundido a líquido subenfriado se presenta sin generar discontinuidad alguna en la curva entalpía-temperatura. Dado que la estabilidad de un líquido subenfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente se encuentra en un estado metaestable de equilibrio, basta una pequeña perturbación para que se produzca cristalización súbita.

Al no encontrarse en equilibrio a temperaturas inferiores a la de *liquidus*, las propiedades de un vidrio no dependen únicamente de la temperatura, sino que además dependen de la velocidad con que se haya llevado a cabo su enfriamiento, es decir el tiempo es otra variable que interviene.

Si el enfriamiento ocurre dentro del intervalo de transición de manera rápida, la viscosidad aumentará bruscamente, lo que impedirá el movimiento de los constituyentes del fundido, obteniendo así un vidrio con una estructura abierta. De lo contrario si el enfriamiento es lento, el aumento en la viscosidad es gradual, lo que permite un acomodo mejor de las unidades reticulares, ya que disponen de mayor tiempo, dando como resultado una forma más compacta y cerrada [9].

1.4.2 Definición de vidrio

De acuerdo a todo lo mencionado, es posible definir un vidrio como un sólido no cristalino que carece de estructura atómica periódica y exhibe una región de transformación vítrea (T_g). Se caracterizan por tener un camino de no equilibrio y se favorece su obtención mediante un enfriamiento rápido y una alta viscosidad. La poca movilidad de sus componentes durante el enfriamiento previene el ordenamiento de largo alcance [9, 10].

1.4.3 Formación de vidrio

Actualmente 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.

Para determinar si un sistema formará vidrio (es decir, que carecerá de cristales), es necesario calcular la velocidad de nucleación, I , y la velocidad de crecimiento cristalino, u , ambas en función de la temperatura. Para la obtención de vidrio es necesario cuidar la rapidez de enfriamiento del fundido, siendo primordial el control de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino.

Es posible determinar la fracción de volumen de cristalización, cuando la masa se mantiene a una determinada temperatura en un intervalo de tiempo dado.

1.4.3.1 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.

Ahora bien, cada vibración atómica permite al átomo unirse a un núcleo, entonces la velocidad de nucleación, I , es simplemente nv por unidad de volumen por segundo, donde n es el número de átomos (por unidad de volumen) y v es la frecuencia de vibración atómica (por segundo).

La nucleación puede ser de dos tipos diferentes, según que los núcleos se originen a partir de los propios constituyentes del fundido y sean de la misma composición química de la fase cristalina que se desarrolle sobre ellos (nucleación homogénea), o bien que se formen sobre partículas ya existentes de composición ajena a la del fundido (nucleación heterogénea) [9].

1.4.3.2 Velocidad de crecimiento cristalino

Para que ocurra el crecimiento cristalino es necesario que los núcleos alcancen un tamaño crítico, para que posteriormente crezca el cristal mediante la depositación de capas atómicas. El crecimiento depende de qué tan rápido puedan moverse los átomos dentro de la matriz vítrea.

En la Figura 2 se muestran las curvas de velocidad de nucleación (I) y curva de velocidad de crecimiento cristalino (u) respecto a la temperatura. Por debajo de T_1 existe una zona metaestable de subenfriamiento, donde los núcleos presentes son tan pequeños que no alcanzan el tamaño crítico y son absorbidos de nuevo por la fase vítrea.

La curva I vs. T tiene forma de campana mostrando un máximo en I en algún punto por debajo de T_1 y alcanzando cero asintóticamente en ambos extremos de alta y baja temperatura.

El pico $I-T$ aparece a una temperatura menor que el pico $u-T$, ya que sin núcleos, el crecimiento cristalino no puede ocurrir y el material propiciaría entonces la formación de vidrio.

El traslape entre las dos curvas determina la factibilidad para obtener cristales, por lo que, si el traslape es grande, facilita la cristalización, de lo contrario, si el traslape es pequeño o nulo, se favorece la vitrificación.

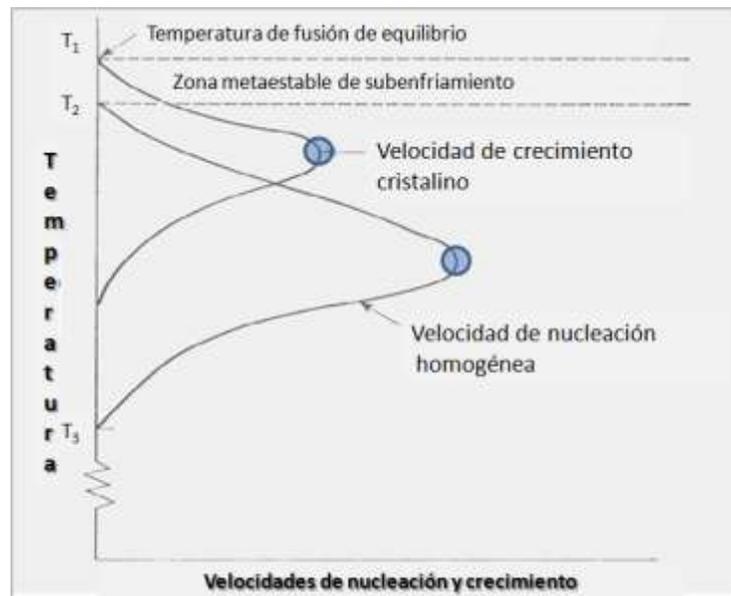


Figura 2. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino, (u) y de la velocidad de nucleación, (I), con la temperatura, (T).

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, evitando la reorganización de la estructura en un arreglo periódico requerido para la cristalización [73].

1.4.4 Fabricación de vidrios

Existen diversas técnicas para la fabricación de vidrio, como son deposición de vapor, sol-gel, irradiación de neutrones de materiales cristalinos. Sin embargo la manera más utilizada para fabricar vidrios es por fusión seguida de vaciado, la cual consiste en enfriar bruscamente un fundido [10].

Siendo la mayoría de los vidrios obtenidos por fusión, es apropiado discutir la formación del vidrio bajo la óptica de la cinética de cristalización en vidrios formados por fusión, en donde al evitar la cristalización, se forma vidrio.

1.5 Materiales vitrocerámicos

La idea de los vitrocerámicos se le atribuye a Reaumur (1739), pero no fue sino hasta mediados de la década de 1950, que esta idea fue consumada por el investigador y químico del vidrio S.D. Stookey, y posteriormente desarrollada industrialmente por la compañía Corning Glass Works, introduciendo en el mercado el primer material vitrocrystalino.

1.5.1 Definición de vitrocerámico

Un vitrocerámico es un sólido policristalino que contiene vidrio residual, preparado por fusión de vidrio y formado mediante cristalización controlada [11].

El término vitrocerámico se refiere a materiales diseñados que comienzan siendo vidrios amorfos y terminan como cerámicos cristalinos, con un tamaño ultrafino de grano. Estos materiales que casi no contienen porosidades deben sus propiedades a las fases microcristalinas principales y sus microestructuras finales, las cuales son también dependientes de la composición del vidrio, agentes nucleantes y métodos de preparación [12].

1.5.2 Formación de materiales vitrocerámicos

Los vitrocerámicos son materiales formados a través de nucleación y cristalización controlada de un vidrio. Los vidrios se fabrican y se moldean, siendo éstos precursores de los vitrocerámicos, mediante la aplicación de un tratamiento térmico posterior al vidrio, es posible convertirlo predominantemente al estado cristalino, conservando una pequeña fase vítrea residual.

La base de la cristalización interna controlada recae en la nucleación eficiente, ésto permite el desarrollo de granos orientados de manera aleatoria, generalmente sin huecos, microfracturas o cualquier otro tipo de porosidad [13].

La cristalización se facilita con agentes nucleantes, es decir, granos muy finos aleatoriamente orientados, los cuales promueven la cristalización en volumen, por interacción epitaxial, fenómeno esencial en la cristalización heterogénea controlada.

La cristalización epitaxial es la depositación direccional (orientada) sobre un sustrato, favoreciendo el crecimiento del núcleo sobre materia extraña. La interacción epitaxial es más probable entre dos fases cristalinas si al menos dos de sus parámetros de red, difieren en menos de 15%.

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 [6]. En la Figura 3 se muestran las etapas para la formación de un vitrocerámico.

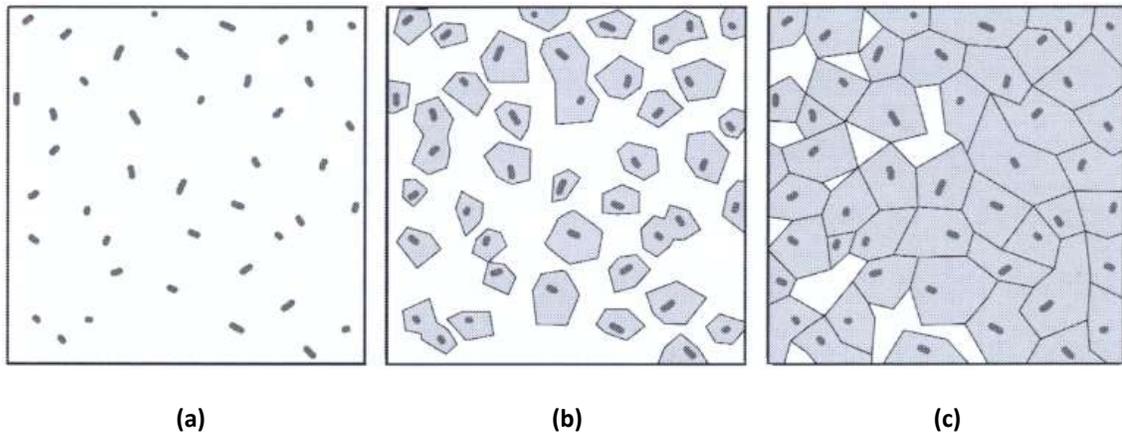


Figura. 3. Etapas para la formación de un vitrocerámico a partir de un vidrio. (a) Formación de núcleos; (b) Crecimiento de cristales sobre los núcleos; (c) Microestructura del vitrocerámico.

Los vitrocerámicos son mucho más resistentes y, entre otras propiedades, pueden mostrar conductividad eléctrica, tienen capacidad de alojar diferentes elementos dentro de su estructura y son resistentes a la corrosión, comparados contra los vidrios de los que proceden.

A lo largo de los años el uso de los vitrocerámicos se ha incrementado. Han incursionado ampliamente en áreas que van desde la construcción y confinamiento de residuos, hasta su aplicación en la industria óptica, electrónica, tecnología de microondas, armamento, odontología, medicina, entre otras.

Actualmente, los vitrocerámicos sinterizados, una rama emergente de materiales para decoración arquitectónica, se han convertido en los más favorables y los más buscados por los investigadores de vidrio y los diseñadores de arquitectura [14-17]. Comparados con piedras naturales, los vitrocerámicos tienen propiedades superiores tales como alta resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y variados patrones de color [6,18,19].

1.6 Cinética de cristalización total por DTA/DSC

El análisis térmico diferencial y la calorimetría diferencial de barrido, (DTA y 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 vidrio [20-26]. 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 $\approx 1600^{\circ}\text{C}$, lo que lo ha vuelto útil para las mediciones de muchos materiales a alta temperatura.

En este proyecto de investigación se utilizó un DTA, ubicado en la Escuela de Graduados en Ciencias de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y un DSC, perteneciente al Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, ubicado en Madrid, España.

El objetivo de un estudio de cristalización total es determinar parámetros cinéticos que ayuden al control para la producción reproducible de materiales vitrocerámicos, siendo posible mantener o asegurar el desarrollo de la fase cristalina deseada, lo que a su vez, determina las propiedades tecnológicas del material vitrocerámico obtenido.

Los parámetros cinéticos que usualmente se determinan en estos estudios son la energía de activación para la cristalización (E_a) y el factor de frecuencia (ν). Así mismo es posible determinar el parámetro de Avrami, (n), (también conocido como orden de reacción), el cual está relacionado con la dimensionalidad del crecimiento cristalino.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

El vidrio existe en la naturaleza desde que se consolidó la corteza terrestre y de él aprendió a servirse el hombre prehistórico muchos milenios antes de que saliera de las manos del primer artesano.

La roca vítrea más importante y la más empleada por el hombre prehistórico fue la obsidiana, ésta permitió satisfacer la doble finalidad funcional y ornamental que el hombre de todas las épocas ha buscado siempre en todos los materiales que ha manejado [9].

La vitrificación ha demostrado ser uno de los métodos de bajo costo más prometedores para la estabilización de los desechos sólidos peligrosos y se ha aplicado para la estabilización de una variedad de formas de residuos urbanos [27], industriales [28,29] y radiactivos [30,31].

El desarrollo de los vitrocerámicos es relativamente reciente, aunque desde hace tiempo se sabe que la mayoría de los vidrios pueden ser cristalizados o devitrificados, si se calientan durante un tiempo suficiente a una temperatura adecuada.

Durante el siglo XVII, se dieron los primeros intentos por producir materiales vitrocrystalinos, a partir de materias primas naturales [32]. Así pues, en 1739, el químico francés Réaumur, obtuvo un material opaco parecido a la porcelana [33], utilizando como materias primas botellas de vidrio, arena y yeso, los cuales calentaba al rojo vivo durante varios días. Los materiales que él obtuvo presentaban baja resistencia mecánica y presentaban deformación durante el tratamiento térmico, dejando en claro la ausencia de control durante el proceso de cristalización. Fue hasta dos siglos después aproximadamente, que se desarrollaron los vitrocerámicos en la forma que los conocemos hoy en día.

Se le atribuye un hallazgo importante al investigador S.D. Stookey quien al calentar un vidrio opacificado a una temperatura mayor a la normalmente empleada

en el tratamiento térmico, encontró que en lugar de fundir, el vidrio se transformó en un material cerámico, el cual presentó resistencia mecánica y aislamiento eléctrico superiores en comparación con el vidrio original, logrando la transformación de vidrio a cerámico sin deformación de los artículos y sólo con pequeños cambios dimensionales. Este material se consideró el primer vitrocerámico verdadero [6].

Durante el periodo comprendido entre 1960 y 1975, la investigación y comercialización de vitrocerámicos tuvo un importante desarrollo, haciéndose llamar esta época su “Era Dorada”.

Actualmente, se están desarrollando metodologías que permitan aplicar el proceso vitrocerámico en el reciclado de residuos minerales, escorias y desechos industriales, mezclados o no con otras materias primas naturales o sintéticas, y obtener nuevos materiales que tengan utilidad en la industria o en el sector de la construcción [34].

Los materiales vitrocerámicos han sido un campo investigado y desarrollado alrededor del mundo por alrededor de cinco décadas (1960- 2010) [35].

En relación específicamente al estudio de vitrocerámicos sintetizados a partir de residuos industriales, se consideran los siguientes trabajos:

Karamanov A. y col. [36], investigaron en 1999, el efecto del Cr_2O_3 como agente nucleante en vidrios ricos en hierro, preparados a partir de jarosita, lodo de granito y materias primas naturales por medio de DTA, difracción de rayos -X (DRX) y mediciones de densidad. Los resultados de este estudio mostraron que el óxido de cromo afecta fuertemente la formación de espinelas, por lo cual se reduce el tiempo y temperatura del tratamiento térmico y se incrementa el grado de cristalización de vidrios con alto contenido de hierro.

Los investigadores Salgado S. y col. [37] en el 2000, utilizaron residuos procedentes de una planta de energía geotérmica y residuos de industrias dedicadas a la producción de placas de aluminio. Obtuvieron materiales con diferentes grados de cristalización, en los que se desarrollaron las fases cordierita y espodumena e identificaron cristalización superficial.

Romero M. y Rincón J. M. [38] en 2000, estudiaron el proceso de vitrificación/cristalización controlada en el reciclaje de residuos industriales inorgánicos, obteniendo vitrocerámicos a partir de goetita y jarosita (residuos originados en la producción de zinc metálico), cenizas volantes procedentes de centrales térmicas y cenizas volantes de incineradora de residuos sólidos urbanos. Ellos obtuvieron un vitrocerámico para cada residuo mencionado, adicionando materias primas complementarias respectivas a cada uno, con el fin de favorecer la formación de un producto vitrificado. Las fases cristalinas identificadas en los materiales

vitrocerámicos obtenidos fueron mayoritariamente piroxenos (augita, diópsido), feldespatos (albita, anortita) y óxidos de hierro que le confieren a los materiales propiedades mecánicas superiores a las que presentan los materiales cerámicos de construcción o piedras naturales tradicionales.

Álvarez-Méndez A. y col. [39] en el 2003, estudiaron la cinética de vitrocerámicos compuestos a partir de tres residuos industriales. Estudiaron un vidrio tipo piroxeno de la familia $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La cantidad de impurezas presentes en los residuos podía producir sólo cristalización superficial, siendo de relevancia este estudio, ya que es precursor de la investigación presentada en esta tesis.

También en 2003, Karamanov A. y col. [40] obtuvieron vitrocerámicos a partir de cenizas de residuos sólidos municipales y residuos de la producción de feldespato. La fase cristalina encontrada fue gelenita y la cristalización resultante fue influenciada por la velocidad de calentamiento, siendo notable que a velocidades altas de calentamiento ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) era predominante la cristalización superficial, mientras que a velocidades bajas de calentamiento ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) tenía lugar la cristalización en volumen.

Continuando en 2003, Kavouras P. y col. [41] estudiaron los cambios microestructurales durante la estabilización de residuos tóxicos de plomo, mediante vitrificación, encontrando que los productos que contenían altas cantidades de residuos (siendo la producción de éstos económicamente viable) presentaban

cristalización durante su producción a gran escala, debido a la dificultad de lograr las condiciones adecuadas para el enfriamiento rápido en el volumen total de una pieza grande de producto estabilizado. Es decir, obtenían un vitrocerámico, el cual presentó la fase magnetoplumbita que aumentó la resistencia química del producto, mientras que la nucleación de hematita creó un producto significativamente menos resistente a la lixiviación en comparación con el residuo inicial. Se observó que la resistencia a la lixiviación se ve fuertemente afectada por la microestructura del producto inicial vitrificado.

En el año 2004 Francis A. y col. [42] estudiaron la cinética de cristalización de un vidrio preparado a partir de una mezcla de cenizas de carbón egipcias, soda-lime y cullet (vidrio de reuso). Estimaron la energía de activación para la cristalización en $545 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y en 1.8 el exponente de Avrami. Observaron morfología de dendritas y obtuvieron las fases tipo piroxeno (diópsido $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, augita $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$) y plagioclasa $(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$.

En 2006, Bernardo E. y col. [43] prepararon productos vitrocerámicos a partir de vidrio (panel glass) procedente de la desmantelación de tubos de rayos catódicos, residuos de la obtención de feldespato y caliza proveniente de un sistema de reducción de gases. Obtuvieron dos vitrocerámicos, los cuales presentaron las fases wollastonita (sólo en un caso) y sanidina. La formación de cristales de sanidina estaba relacionada con el contenido de fluorita en el vidrio de partida. Ambas fases cristalinas y el

contenido de fluorita influenciaban la durabilidad química. Las propiedades mecánicas como resistencia a la flexión, microdureza, coeficiente de expansión térmica y módulo de elasticidad obtenidas eran comparables con las de vitrocerámicos comerciales y piedras naturales para aplicaciones en la construcción, junto con buena durabilidad química.

En 2007 Erol M. y col. [44] produjeron vitrocerámicos a partir de ceniza volante proveniente de una planta térmica de Turquía con y sin la adición de modificador de red procedente de la producción de aluminio y humo de sílice. Obtuvieron las fases dióxido y augita-alúmina. Los productos obtenidos presentaron alta densidad y valores de microdureza con cero porosidad y una insignificativa absorción de agua. Los vitrocerámicos mostraron alta resistencia en soluciones alcalinas en contraste con soluciones ácidas. Los resultados obtenidos durante esta investigación permitieron proponer su uso en la industria de la construcción en aplicaciones como lozas para piso y revestimientos.

En 2008 Yang H. y col. [45] estudiaron la influencia del tratamiento térmico sobre la cristalización y microestructura de vitrocerámicos formados a partir de bauxita la cual es el principal residuo producido por la industria de la alúmina, además se utilizaron otros residuos: arena de cuarzo, carbonato de sodio y caliza como constituyentes, mediante los cuales se ajustó la composición del vidrio. Los vitrocerámicos preparados con bauxita como único constituyente fueron sinterizados cerca de los 800°C, registraron absorción de agua de 0.19%, densidad en volumen de

2.16 g/cm³, 5.1 GPa de dureza Vickers, resistencia a la flexión de 83.7 MPa y la fase cristalina mayoritaria fue wollastonita. Un tratamiento térmico diferente, dió como resultado un color y microestructura diferentes en el recubrimiento. Se pudo modificar el vínculo de éste con el cuerpo de la baldosa, haciéndolo más fuerte, por lo que se propuso para producir recubrimientos para baldosas o azulejos.

En 2008, el investigador Bernardo E. y col. [46] emplearon un nuevo método para reciclar grandes cantidades de vidrio, el cual consistió en reemplazar el flujo de feldespato con vidrio pulverizado derivado de la fusión de diferentes productos de desecho como residuos de feldespato de minería y residuos de vidrio de Na₂O-CaO. Obtuvieron vitrocerámicos con alta resistencia a la fractura atribuida a la interacción entre los residuos del vidrio y arcilla en la sinterización, que permitió el desarrollo de distintas clases de cristalización.

También en 2008, Xie J. y col. [47] estudiaron el efecto del contenido de óxido de aluminio en las tensiones internas en vitrocerámicos. Observaron que cuando las tensiones se producían, el espacio entre los cristales cambiaba y el pico de difracción se movía. Los resultados experimentales mostraron que la tensión residual es considerablemente más alta y que el óxido de aluminio tiene una importante influencia en las propiedades mecánicas del vitrocerámico.

Recientemente en 2009, los investigadores Mingsheng M. y col. [48] estudiaron la cristalización y comportamiento cinético de vitrocerámicos producidos con níquel residual y dopados con TiO_2 y Cr_2O_3 como agentes nucleantes. Calcularon la temperatura del pico de cristalización, la energía de activación, el exponente de Avrami, resistencia a la flexión y la dureza Vickers.

Ikeda, H. y col. [49] en 2009, fabricaron vitrocerámicos usando desechos inorgánicos como ceniza volante y lodo de concreto para materiales de construcción. Los lotes fueron preparados mezclando las materias primas en diferentes proporciones. Las muestras de vidrio fueron fundidas a 1450°C y se enfriaron bruscamente. Fueron recalentadas en la región de $950\text{-}1100^\circ\text{C}$ para transformarlas en vitrocerámicos. La observación mediante el microscopio electrónico de barrido identificó la fase de cristalización del vitrocerámico como anortita y presentó una elevada dureza Vickers en contraste con la resistencia química, la cual fue muy baja.

Como puede verse, se han hecho investigaciones sobre vitrocerámicos hechos a partir de residuos industriales alrededor del mundo. Algunos sólo han reportado propiedades físicas y/o químicas de los vitrocerámicos sintetizados [46,47, 49] o realizaron estudios microestructurales sin abordar el estudio cinético [33,36]. Otro grupo de investigadores realizó caracterizaciones cinéticas incompletas [48]. De igual manera, se han hecho estudios exhibiendo únicamente cristalización superficial [37,39].

Como se ha mencionado en el trabajo previo realizado en vitrocerámicos tipo piroxeno de la familia $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, primeramente se obtuvo cristalización superficial [39] y posteriormente se indujo la cristalización volumétrica a través de la incorporación de agentes nucleantes de Sb_2O_3 y Cr_2O_3 arrojando información cinética importante [6]. La finalidad de este proyecto de investigación es comparar la efectividad de mezclas de los agentes nucleantes Fe_2O_3 y Sb_2O_3 sobre la cristalización de vidrios tipo piroxeno de la familia $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, lo cual se espera arroje información científica y tecnológica relevante en este campo de estudio.

Adicionalmente, a partir de la información obtenida en esta investigación, podrían determinarse parámetros de operación necesarios para la producción de los vitrocerámicos estudiados a escala industrial.

CAPITULO 3

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

3.1 Hipótesis

Es factible el uso de residuos industriales para la preparación de materiales vitrocerámicos útiles en la industria de la construcción, si se controla el mecanismo de cristalización por medio de los agentes nucleantes Sb_2O_3 y Fe_2O_3 .

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Investigar el efecto de los agentes nucleantes Sb_2O_3 y Fe_2O_3 sobre la cristalización de vidrios tipo piroxeno, en la síntesis y caracterización de vitrocerámicos obtenidos a partir de residuos industriales de alto volumen de generación.

3.2.2 Objetivos particulares

- ✓ Ampliar el estudio cinético de la formación de vitrocerámicos a partir de residuos industriales de alto volumen de generación en la región noreste de México.
- ✓ Determinar la temperatura de nucleación máxima y el tiempo de cristalización.
- ✓ Estudiar el efecto de la variación de tamaño de partícula sobre la cinética de cristalización.
- ✓ Determinar la resistencia al ataque químico y la resistencia mecánica para evaluar su posible uso como materiales de construcción.

3.3 Metas

- ✓ Generar conocimiento sobre la cinética de cristalización de vidrios sintetizados a partir de residuos industriales.
- ✓ Consolidar el reciclaje de los residuos industriales utilizados en la síntesis de los vitrocerámicos.
- ✓ Presentar una ponencia en un congreso especializado en el tema de investigación.
- ✓ Publicar un artículo en una revista con arbitraje internacional que esté indexada en el Citation Index.

3.4 Aportación científica

Caracterizar la cinética de cristalización, elucidando parámetros cinéticos y mecanismos dominantes de cristalización, durante la síntesis de vitrocerámicos partiendo de residuos industriales de alto volumen de generación en la zona noreste de México.

CAPÍTULO 4

MÉTODOS Y MATERIALES

En este capítulo se describe el procedimiento para la elaboración y técnicas de estudio de los materiales vítreos y vitrocerámicos obtenidos en la presente investigación. Consta de las siguientes etapas: caracterización de la materia prima, elaboración del vidrio, sinterización y cristalización controlada de los vidrios elegidos, y por último la caracterización de los vitrocerámicos obtenidos.

Las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Difracción de Rayos-X (DRX) para la caracterización de materias primas, así como la preparación de mezclas vitrificables, la elaboración de vidrios precursores y las pruebas de durabilidad química, fueron realizadas en el Laboratorio de Materiales III, ubicado en la Escuela de

Graduados en Ciencias de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés), el estudio del Diagrama de Transformación-Tiempo-Temperatura (Curvas TTT) de estado amorfo a cristalino, las pruebas de resistencia a la flexión, determinación de dureza, densidad y absorción de agua, fueron llevadas a cabo en el Laboratorio del Grupo de Materiales Vítreos y Vitrocerámicos del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” miembro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), ubicado en Madrid, España.

4.1 Técnicas analíticas de caracterización de las materias primas

A continuación se describen las técnicas que se han empleado para la caracterización de las materias primas (arena de cuarzo, dolomita y ceniza volante).

4.1.1. Análisis químico

La composición química de las materias primas fue determinada mediante espectrometría de emisión atómica con acoplamiento inductivo de plasma (ICP), en un equipo Thermo Jarrell Ash Atom Scan 25. La técnica consiste en nebulizar la muestra (siendo necesario disolver los residuos en un medio líquido), la cual es transportada por

un flujo de plasma (generalmente es argón), de esta manera la muestra es ionizada, los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados. La ventaja de esta técnica radica en su alta precisión y bajo límite de detección, de partes por billón.

4.1.2. Análisis mineralógico

Mediante difracción de rayos-X en polvos, se determinaron las fases presentes en cada uno de los materiales de partida, en un equipo Siemens D5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$, el cual opera con 35 kV y 25 mA, de voltaje y corriente, respectivamente. Los patrones de difracción obtenidos se compararon con los estándares de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) con que cuenta el equipo.

La técnica de difracción de rayos-X, método de polvos, se basa en hacer incidir sobre una muestra pulverizada un haz monocromático de rayos-X. Dependiendo de la naturaleza de la muestra, se generarán interferencias constructivas o negativas debido a la interacción del haz con el material, los haces difractados son captados por un detector y de acuerdo a la Ley de Bragg, es posible obtener parámetros de red del material analizado, siendo éstos la huella digital única para cada material.

4.1.3. Análisis térmico

La estabilidad térmica de los materiales de partida fue analizada utilizando un equipo de análisis térmico diferencial simultáneo con análisis termogravimétrico acoplado TA Instruments SDT 2960. La técnica de análisis térmico diferencial consiste en la medición de las propiedades físicas y químicas de un material con respecto a la temperatura y el análisis termogravimétrico (ATG) mide el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. Todos los experimentos fueron realizados en celdas de platino y alúmina como material de referencia.

4.2 Preparación de mezclas vitrificables y obtención de vidrios

Se elaboraron mezclas vitrificables con los residuos: arena de cuarzo, dolomita y ceniza volante, se ajustó la composición con carbonato de calcio grado reactivo (99 % Productos Químicos Monterrey), y se varió el porcentaje de agentes nucleantes añadidos (Sb_2O_3 , grado reactivo 99.99% marca Baker Analyzed y Fe_2O_3 , grado reactivo 98% marca LeMont Productos Químicos) en las proporciones mostradas en la Tabla I. Resultaron así 10 mezclas distintas, las cuales fueron homogeneizadas dentro de una bolsa de plástico cerrada con agitación omnidireccional durante 20 minutos.

Tabla I. Proporciones de agentes nucleantes añadidos a la composición objetivo.

Vidrio	Sb₂O₃ (% peso)	Fe₂O₃ (% peso)
1	0.5	2
2	0.8	2
3	1	2
4	1.2	2
5	1.5	2
6	2	2
7	2	4
8	2	6
9	2	8
10	2	12

La composición objetivo fue 55% SiO₂, 25% CaO, 10% MgO, 10% Al₂O₃, que se ubica en el centro del campo primario de cristalización de la fase piroxeno, como se aprecia en la Figura 4, la cual representa el diagrama de fases del sistema SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃, para un contenido constante del 10% en peso de Al₂O₃.

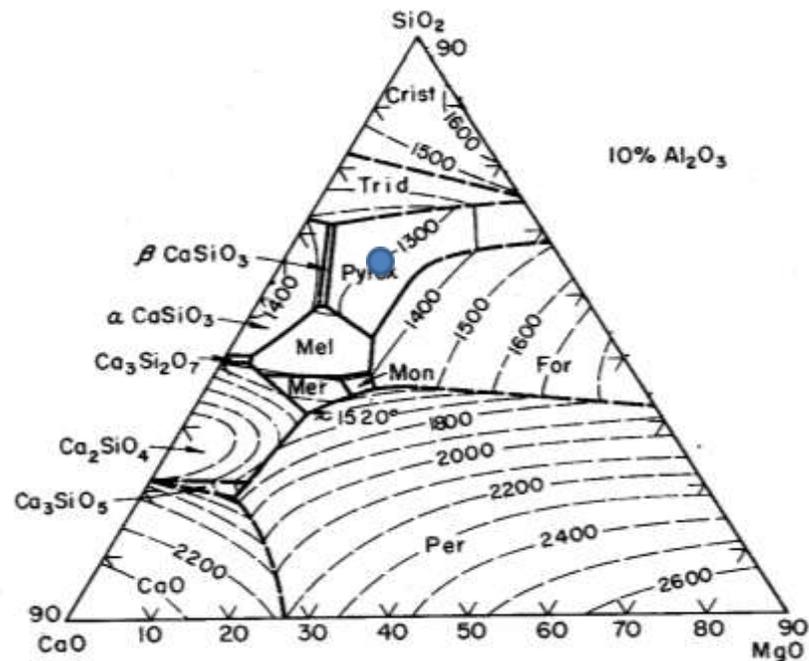


Figura 4. Ubicación de la composición objetivo en el diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 5 se muestra el tratamiento térmico que se realizó para la obtención de las 10 mezclas vitrificables. Las 10 composiciones fueron acomodadas como se muestra en la Figura 6 (a) y (b), utilizando crisoles de platino, en la cámara de un horno eléctrico marca: CM Furnace modelo: Rapid Temp. como el mostrado en la Figura 7. Se elevó desde temperatura ambiente hasta 850°C en un lapso de 5 minutos, y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora, con el fin de eliminar el CO_2 , proveniente del CaCO_3 , que se añadió como precursor del CaO. Después de la descarbonatación se elevó la temperatura a 1500°C en un lapso de 17 minutos, y se mantuvo en fusión durante 2 horas. Posteriormente se realizó un “quenching”, es decir, un enfriamiento brusco en aire, al sacar las muestras de alta temperatura a

temperatura ambiente y se vaciaron sobre dos placas frías de acero inoxidable (Figura 8).

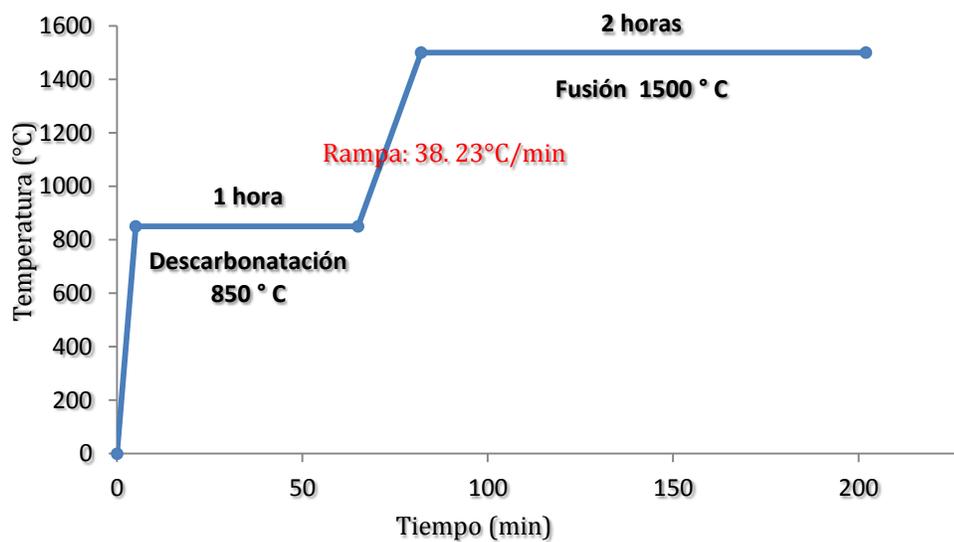


Figura 5. Tratamiento térmico para la obtención de los vidrios precursores.

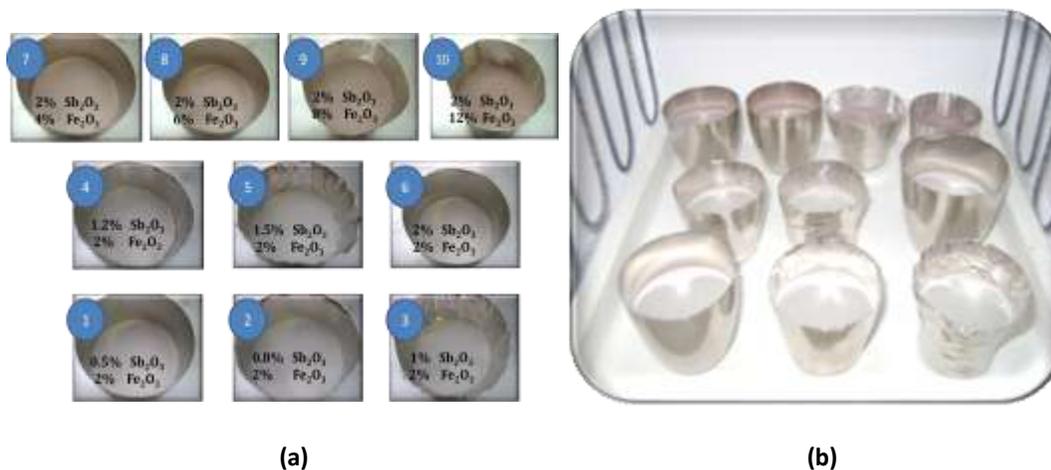


Figura 6. (a) Composiciones de los vidrios, (b) acomodo en la cámara del horno de alta temperatura.



**Figura 7. Horno de alta temperatura utilizado para fundir vidrio.
Marca: CM Furnace, modelo: Rapid Temp.**



Figura 8. "Quenching" en aire.

Posteriormente, se realizaron pruebas de ATD a los 10 vidrios obtenidos, con el fin de comprobar su estado vítreo.

4.3 Elección del vidrio de partida

Para la elección del vidrio de partida, se llevaron a cabo experimentos de ATD a los 10 vidrios, a tamaño de partícula de 710-850 μm , velocidad de calentamiento de 15°C/min desde temperatura ambiente hasta 1200°C y peso de la muestra de 15.0 \pm

0.1 mg, bajo atmósfera inerte de nitrógeno a un flujo de 100 ml/min, utilizando alúmina como material de referencia.

A partir de los termogramas obtenidos, se obtuvieron las temperaturas de pico de cristalización de cada uno de los vidrios y se graficaron, con el fin de visualizar la composición que presentó el fenómeno de cristalización a menor temperatura, es decir, que requirió menor temperatura para lograr la cristalización. Tal composición se eligió como vidrio de partida.

4.4. Estudio de la cinética de cristalización

Para la obtención de materiales vitrocerámicos es de gran importancia conocer la cinética del proceso de cristalización, ya que mediante el control de esta, es posible regular y asegurar la obtención de la propiedad funcional deseada en el vitrocerámico. Con el fin de obtener las condiciones adecuadas de tratamiento térmico secundario se investigó la cinética de cristalización total del vidrio V5 y V8, los cuales contienen 1.5% Sb_2O_3 -2% Fe_2O_3 y 2% Sb_2O_3 - 6% Fe_2O_3 , respectivamente, sobre la composición nominal.

Se llevó a cabo un estudio de la cinética no isotérmica de cristalización total, es decir, tomando en cuenta conjuntamente la nucleación y el crecimiento cristalino. Los parámetros que se determinaron fueron la energía de activación para la cristalización (E_a), y el parámetro de Avrami, (n), (también conocido como orden de reacción), el cual

está relacionado con la dimensionalidad del crecimiento cristalino, y el factor de frecuencia, ν .

4.4.1 Cristalización no isotérmica

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

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

donde (T_i) es la temperatura inicial.

La constante de velocidad (k), tiene una dependencia del tipo Arrhenius:

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

donde (ν) es el factor pre-exponencial y (R) es la constante de los gases. En el caso de la cristalización no isotérmica, la constante de velocidad de la ecuación (2) ya no es una constante sino una función del tiempo. Tomando en cuenta lo anterior, Kissinger ha derivado la siguiente ecuación para el cálculo de la E_a :

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

donde T_p es la temperatura en el máximo de pico de cristalización y ϕ es la velocidad de calentamiento del DTA. 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. Bansal y col. [23] realizaron una aproximación alterna y derivaron una ecuación similar a la de Kissinger:

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

La ecuación (4) predice un posible valor para la constante de la ecuación (3), el cual es el intercepto en la gráfica de Kissinger. Como se indica en la ecuación (4), el factor de frecuencia (v), puede ser determinado a partir del intercepto $\ln v - \ln(E_a/R)$ [50].

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

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

donde ΔT es el ancho de la exoterma de cristalización a la mitad del máximo. Es necesario conocimiento previo de la energía de activación para determinar n a partir de la ecuación anterior, la cual indica que un pico de cristalización agudo implica un orden

de reacción mayor (crecimiento en volumen), mientras que un pico ancho implica un orden de reacción menor (crecimiento superficial) [51].

Un valor de n cercano a 3 indica un mecanismo de cristalización en volumen, es decir, crecimiento cristalino tridimensional, mientras que un valor cercano a 1 denota un mecanismo de cristalización superficial (o unidireccional). Cuando la cristalización superficial y en volumen ocurre de manera simultánea, se pueden obtener valores intermedios entre 1 y 3 [42].

Ahora bien, la E_a y n pueden ser determinados a partir de la exoterma de cristalización medida isotérmica o no isotérmicamente [50]. Los experimentos no isotérmicos se prefieren sobre los isotérmicos, ya que requieren menos tiempo y el análisis de los datos experimentales es menos complejo, además que se ha encontrado que existe una excelente concordancia entre los datos elucidados a través de estudios no isotérmicos y aquéllos obtenidos por la clásica técnica de nucleación, seguida por crecimiento cristalino isotérmico [51,52,53].

Para la determinación de parámetros cinéticos a partir de las ecuaciones 4 y 5, se realizaron experimentos de DSC en un equipo TG DTA/DSC Simultáneo Labsys-SETARAM, se utilizaron muestras de vidrio de 41 ± 2.0 mg en atmósfera de aire con flujo de 2 litros/hora, a diversas velocidades de calentamiento (10, 20, 30, 40 y 50 °C/min).

4.4.2 Curva de nucleación máxima: Método de Ray y Day

Con base en el método de Ray C. y Day D. [51] se procedió a la determinación de la temperatura en la cual la velocidad de nucleación es máxima, que implica la formación de la mayor cantidad de núcleos distribuidos uniformemente en todo el volumen del vidrio de partida. La relación existente entre la temperatura máxima del pico de cristalización (T_p), del ATD/DSC y el número de núcleos formados por unidad de volumen (N); está dada por:

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

En la ecuación (6) se observa que $1/T_p$ es proporcional a N , por lo tanto, el cambio de T_p con la temperatura de nucleación (T_n), se debe primordialmente al cambio del número de núcleos formados por unidad de volumen en el vidrio (N). Para determinar la curva de velocidad de nucleación se ha justificado teóricamente que se pueden graficar $1/T_p$ (el inverso de la temperatura de pico de cristalización) ó $(\delta T)_p$ (la altura del pico de cristalización) respecto a la T_n . 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 C. S. y Day D. E. [52], han mostrado que un procedimiento no isotérmico de ATD/DSC apropiadamente diseñado, puede utilizarse para determinar el intervalo de temperatura de nucleación y la velocidad de nucleación relativa a

diferentes temperaturas para un vidrio, incluyendo la temperatura en donde la nucleación máxima tiene lugar.

Se realizó una serie de experimentos de ATD, para cada uno de los vidrios de partida seleccionados, bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de 15°C/min, partiendo de temperatura ambiente hasta 1200°C, realizando isothermas de 120 minutos para cada T_n , variando éstas cada 25°C, iniciando desde la T_g presentada por el vidrio de partida hasta antes de la temperatura de cristalización. Con esto es posible visualizar un cambio en $(\delta T)_p$ o $1/T_p$ para cada experimento, que posteriormente son graficadas en función de la temperatura de nucleación, para la obtención de una curva cuyo máximo representa la temperatura de nucleación máxima.

4.4.3 Efecto del tamaño de partícula

Con el objetivo de evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre la cristalización, el vidrio fue molido en un mortero de acero inoxidable con martillo y separado en distintas fracciones utilizando tamices normalizados por la UNE (Norma Española) [54].

Se realizaron experimentos en un equipo de TG DTA/DSC Simultáneo Labsys-SETARAM, a los distintos tamaños de partícula obtenidos: <63µm, 63-80µm, 80-100µm,

100-200 μm y 200-400 μm , bajo las siguientes condiciones de operación: velocidad de calentamiento de 50°C/min, flujo de aire comprimido de 2 litros/hora. Se utilizaron celdas de platino y alúmina calcinada como referencia.

4.5 Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación

Un diagrama o curva TTT (Temperatura-Tiempo-Transformación) es una representación gráfica de la conversión de estado amorfo a cristalino, en la cual se grafica la variable temperatura en función del tiempo de tratamiento térmico. Es decir, es la presentación de un estudio largo, en el cual, de acuerdo a los resultados obtenidos inmediatamente, se van tomando decisiones para los futuros tratamientos térmicos. El objetivo de realizar el estudio de curvas TTT, es localizar el tratamiento térmico en el cual, el grado de cristalización en el vitrocerámico (para el caso de esta investigación) sea el máximo.

Los diagramas TTT son muy usados, como guía para programar tratamientos térmicos en la obtención de vidrios [55], y vitrocerámicos [56], para determinar la habilidad de formación de vidrio [57], para predecir velocidades críticas de enfriamiento [58] y como ayuda en el análisis de los fenómenos como separación de fases y la precipitación de cristales estables y metaestables [57]. Un diagrama TTT es fundamental para el estudio de la microestructura, y por lo tanto de las propiedades del vitrocerámico a ser optimizado [59].

4.5.1 Elaboración de probetas

El procedimiento de elaboración de probetas se muestra en la Figura 9. Primero se molió el vidrio de partida en un mortero de acero inoxidable (a) y tamizó (b) para obtener una cantidad aproximada de 30 gramos, del tamaño de partícula previamente seleccionado. Fue necesario agregar arcilla en un mínimo porcentaje (7%) como aglomerante, para darle consistencia a la probeta, la cual se tamizó a un tamaño de partícula $<63 \mu\text{m}$. El prensado (d) se realizó en una prensa Perkin Elmer con capacidad de 15 toneladas de presión. Se agregó un poco de agua y se prensó por tiempo de 2 minutos a 10 toneladas de presión.



Figura 9. Elaboración de probetas, (a) Molienda, (b) Tamizado, (c) Prensado y (d) Aspecto de probetas en crudo (V8).

Las probetas fueron prensadas en un molde de acero inoxidable, obteniendo las dimensiones en crudo de 2 cm de ancho, 5 cm de largo y 0.5 cm de espesor aproximadamente como se aprecia en el inciso (d) de la Figura 9.

4.5.2 Tratamientos térmicos para la elaboración de curvas TTT

Para los tratamientos térmicos fue necesario dividir en partes las probetas en crudo, como se aprecia en la Figura 10.



Figura 10. Probetas en crudo, divididas en trozos del V8.

Inicialmente se hicieron tratamientos térmicos a las temperaturas de 800, 850, 900, 950, 1000 y 1050°C, por espacio de 30 minutos. De acuerdo a los resultados obtenidos se fueron variando los tiempos de residencia en orden descendente (20, 10, 5, 3 y 1 minutos) en cada temperatura.

4.5.3 Curvas de cristalización

Con base en estudios realizados por Romero y col. En 1999 y 2000 [68, 69], las proporciones relativas de las fases formadas en el vitrocerámico fueron estimadas mediante los resultados de DRX de muestras de vidrio sometidas a diferentes tratamientos térmicos, a partir de la relación:

$$I_{relativa} = \frac{I_n}{I_{total}} \quad (7)$$

donde:

$I_{relativa}$ es la intensidad con proporción relativa a la intensidad mayoritaria.

I_n es la intensidad representativa de la fase a determinado tratamiento térmico.

I_{total} es la suma de las intensidades de las fases desarrolladas.

El método consiste en cuantificar las intensidades del pico mayoritario del patrón de difracción de cada una de las fases desarrolladas en el vitrocerámico, y monitorear la variación de la intensidad en cada tratamiento térmico.

Utilizando la ecuación (7) es posible realizar un análisis semi-cuantitativo de las proporciones relativas de cada una de las fases presentes en el vitrocerámico. De esta manera, se visualiza en que tratamiento térmico se desarrollan al máximo la o las fases en el vitrocerámico.

Los picos usados para el seguimiento de la evolución de la fase cristalina (V5), en los patrones de difracción para I_n fueron 3.00- 3.01 Å (diópsido).

4.6 Caracterización tecnológica

Las técnicas que a continuación se describen están encaminadas a la caracterización físico-química y tecnológica de los materiales vitrocerámicos obtenidos con el fin de conocer su comportamiento y evaluar la posibilidad de utilizarlos en la industria de la construcción.

4.6.1 Resistencia a la flexión

La resistencia mecánica a la flexión se midió mediante el denominado ensayo de flexión en tres puntos, el cual es un sistema de flexión de una probeta, sostenida por rodillos cercanos a sus extremos, aplicando la fuerza en la parte central de dicha probeta (Figura 11). Se realizó con base en la norma UNE-EN 843-1 [60]. Este ensayo tiene como objetivo su utilización para el desarrollo de materiales, control de calidad, caracterización y obtención de datos de diseño.

El ensayo consiste en aplicar una fuerza unidireccional sobre la probeta apoyada en dos puntos, siendo el tercer punto el que ejerce la presión máxima de 1N, hasta que la probeta se rompa o el equipo llegue al límite máximo de fuerza aplicada.

La resistencia nominal a la flexión en tres puntos se calcula de acuerdo con la fórmula:

$$\sigma_f = \frac{3F_m l}{2bh^1} \quad (8)$$

donde:

σ_f : es la tensión de rotura expresada en Nm/m^2 (equivalente a MNm^{-2});

F_m : fuerza máxima en el momento de la rotura (en N).

b : ancho de la probeta (en mm, como media de tres determinaciones).

h : espesor de la probeta (en mm, como media de tres determinaciones).

l : distancia entre los centros de los rodillos de soporte exteriores (flexión en tres puntos), (en mm).

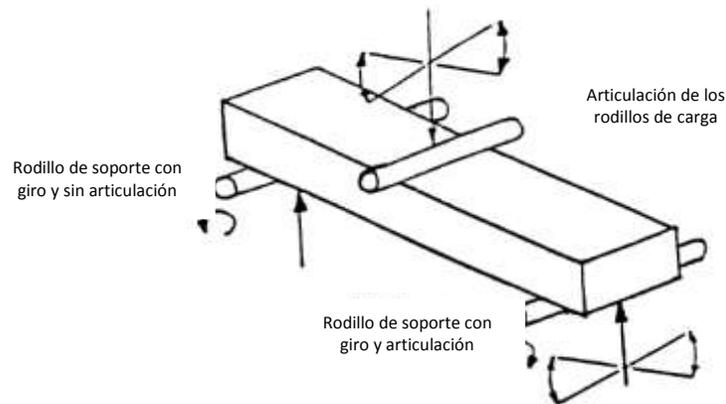


Figura 11. Ensayo de flexión en tres puntos.

Muestras de los vidrios V5 y V8, y el vitrocerámico V5 con dimensiones: 5 cm de largo, 1 cm de ancho y 0.5 cm de espesor aproximadamente, fueron sometidas a este ensayo.

Para el ensayo de flexión en tres puntos se utilizó una máquina universal para ensayos de tracción, compresión y flexión. Serie ME 402 como la mostrada en la Figura 12.



Figura 12. Máquina universal para ensayos de tracción, compresión y flexión. Serie ME 402.

4.6.2 Determinación de propiedades mecánicas por indentación

El ensayo de dureza Vickers, tiene dos intervalos distintos de fuerza aplicada al material, micro, que comprende el intervalo de 10 gr hasta 1 kg, y macro que va de 1 kg a 100 kg. Mediante el ensayo de indentación se determinaron las propiedades mecánicas siguientes: microdureza Vickers (H_V), el Módulo de Young (E) y la tenacidad de fractura (K_{IC}).

El ensayo se llevó a cabo en un microdurómetro Matsuzawa MHT2 High Quality Microhardness Tester como el mostrado en la Figura 13, y se utilizaron indentadores Vickers y Knoop. Las indentaciones se repitieron 5 veces, de las cuales se midieron los parámetros mostrados en la Figura 14 (2a, c, a' y b'), para posteriormente introducir los valores en las ecuaciones 9, 10 y 11.



Figura 13. Microdurómetro Matsuzawa MHT2.

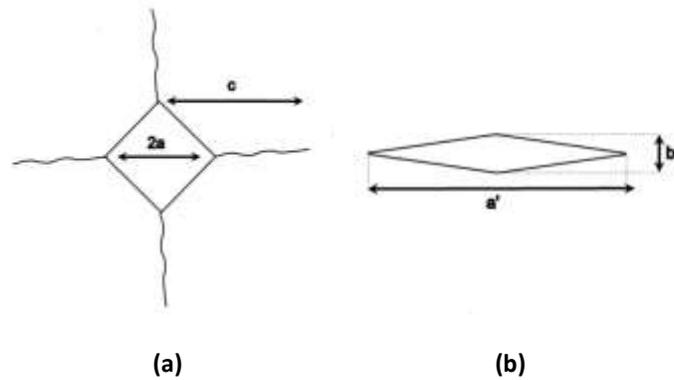


Figura 14. Huellas características de indentación: (a) Vickers, (b) Knoop.

El resultado de dureza Vickers viene dado por la fórmula:

$$H_v = 0.47 \frac{P}{a^2} \times 9.8 \times 10^3 \quad (9)$$

donde:

H_v : dureza Vickers.

P: carga aplicada (1kg).

a: diagonal de la indentación (μm).

$$\frac{H_v}{E} = -2.222 \frac{b'}{a'} + 0.312 \quad (10)$$

siendo:

E: Módulo de Young o de elasticidad (GPa).

b' : longitud de la diagonal menor de la indentación Knoop (μm).

a' : longitud de la diagonal mayor de la indentación Knoop (μm).

$$K_{IC} = 0.048 \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.32} \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0.4} H_v \sqrt{a} \quad \text{para } \frac{c}{a} \geq 2.5 \quad (11)$$

donde:

K_{IC} : Tenacidad a la fractura.

c : longitud de la grieta en la indentación Vickers (μm).

a : radio de la indentación Vickers (μm).

4.6.3 Determinación de densidad

La determinación de la densidad del vidrio de partida y del vitrocerámico obtenido se determinó mediante una balanza hidrostática, modelo Kern 770, como la que se muestra en la Figura 15. El principio de la balanza hidrostática está basado en el principio de Arquímedes, el cual dice: *“todo cuerpo parcial o totalmente sumergido en un fluido experimenta un empuje ascensional igual al peso del fluido desplazado”*. [61].



Figura 15. Balanza hidrostática modelo Kern 770.

La densidad resulta de la relación entre peso: volumen. El peso de una muestra ó espécimen se determinó pesándolo en el aire. El volumen se determinó a través de la respectiva flotabilidad al hundirla en un líquido, tal como lo dice el principio de Arquímedes.

4.6.4 Absorción de agua

Se realizó la prueba de absorción de agua con base en la Norma ASTM: C 373-88 Método Estándar para la Prueba de Absorción de Agua, Densidad en Volumen, Porosidad Aparente y Gravedad Especifica Aparente para Productos Tipo Lozas [63]. El propósito de realizar esta norma es determinar el porcentaje de absorción de agua, característica importante en materiales para uso en la construcción. La absorción de

agua está directamente vinculada con la porosidad del material, es decir, a mayor porosidad mayor absorción de agua, y por lo tanto, mayor susceptibilidad a mancharse, al incorporar en los poros impurezas, de igual manera debido a la porosidad el material es más susceptible a presentar grietas al absorber agua dentro de los poros y a la posterior expansión de ésta al estar el material expuesto en climas gélidos.

El procedimiento para llevar a cabo la prueba fue el siguiente:

Se colocaron las muestras en una mufla a temperatura de 150°C durante un tiempo mínimo de 12 horas, para asegurar que estaban libres de humedad y posteriormente determinar su masa en seco (D). Después las muestras fueron suspendidas en un recipiente con agua destilada y permanecieron en agua hirviendo durante 5 horas. Trascurrido ese tiempo se dejaron repostar dentro del mismo recipiente durante un lapso de 24 horas.

Después de la impregnación de las muestras en agua, se determinó la masa en agua (S). Luego cada muestra fue secada superficialmente con un paño para remover el exceso de agua en la superficie de la muestra y se determinó la masa saturada (M). Un secado excesivo puede introducir errores al retirar agua de los poros de la muestra, así que es necesario pesar la muestra inmediatamente después de retirar el exceso de agua para minimizar errores causados por la evaporación de agua del espécimen.

Las ecuaciones para calcular las propiedades son las siguientes:

Cálculo del volumen exterior (en centímetros cúbicos):

$$V = M - S \quad (12)$$

Cálculo del volumen de poros abiertos V_{OP} y la porción impermeable V_{IP} en centímetros cúbicos es:

$$V_{OP} = M - D \quad (13)$$

$$V_{IP} = D - S \quad (14)$$

La porosidad aparente (P), expresada como porcentaje, es la relación entre el volumen de poros abiertos de la muestra al volumen exterior.

$$P = [(M - D) / V] \times 100 \quad (15)$$

La absorción de agua (A), expresada como porcentaje, de la relación de masa de agua absorbida respecto a la masa de muestra seca:

$$A = [(M - D) / D] \times 100 \quad (16)$$

El cálculo de la gravedad específica aparente, (T), de la porción de la muestra impermeable al agua:

$$T = D / (D - S) \quad (17)$$

La densidad en volumen (B), en gramos por centímetro cúbico de muestra es el cociente de la masa en seco, dividida por el volumen exterior, incluyendo poros:

$$B = D / V \quad (18)$$

4.6.5 Análisis microestructural

4.6.5.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

Cuando un haz electrónico incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos-X, etc. Todas estas señales se emplean para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

El fundamento de la técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra y mediante un detector apropiado se registra el resultado de esta

interacción. El haz se puede hacer desplazarse sobre la muestra, y en tal caso, se establece una correspondencia entre el lugar de la muestra en que está el haz en un momento determinado y el brillo de la pantalla que en cada punto es proporcional a la cantidad de información producida; en este caso el conjunto para todos los puntos barridos, constituye la imagen que se quiere obtener [64].



Figura 16. Microscopio electrónico de barrido con detector de energías dispersivas. Modelo JEOL JSM 6500F.

El estudio de la existencia de fases en los vidrios y la microestructura de los materiales vitrocerámicos obtenidos tras tratamiento térmico se realizó mediante

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, siglas en inglés) en un equipo JEOL JSM 6500F como el mostrado en la Figura 16, bajo tensión de aceleración de 15kV. El análisis semi-cuantitativo de las diferentes fases observadas se realizó por microanálisis por espectrometría de energía dispersiva de rayos-X (EDS, siglas en inglés) con una microsonda Oxford INCA 250. El estudio microestructural se realizó sobre muestras desbastadas con papel de SiC y pulidas hasta un acabado de 1 μ m con pasta de diamante. Para su observación, las probetas fueron adheridas a los portamuestras por medio de una lámina doble-adhesiva de carbón y fueron recubiertas por una fina capa de Au/Pd en un equipo Balzers SCD 050 sputter.

4.6.6 Durabilidad química

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

El vidrio es resistente a casi todos los productos químicos a temperatura ambiente, no obstante, esto no significa que no sea atacado, sino que la reacción se da a velocidades muy bajas y normalmente decrecen con el paso del tiempo.

El ácido fluorhídrico se destaca de entre los reactivos químicos más usuales, por atacar rápidamente a los vidrios de silicato. Este ácido ataca concretamente al retículo de sílice generando tetrafluoruro de silicio gaseoso (SiF_4) o ácido fluosilícico (H_2SiF_6), un ácido fuertemente ionizado en agua [1].

La durabilidad química de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos fue ensayada en soluciones de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y ácido clorhídrico (HCl) ambas a 95°C , por un lapso de 24 horas, monitoreando la pérdida de peso cada tres horas.

La finalidad de realizar esta prueba fue comparar la resistencia del vidrio de partida vs. el del vitrocerámico en dos medios corrosivos: uno básico y otro ácido.

En las Figuras X y Y se representa el ataque que sufrió tanto el vidrio de partida (V5) como el vitrocerámico sintetizado a partir del vidrio de partida (V5), el cual contenía x% de Sb_2O_3 y X% de Fe_2O_3 en su composición y fue tratado térmicamente a 950°C por 20 minutos., en términos de la pérdida de peso respecto al tiempo, en contacto con cada medio.

La prueba de durabilidad en medio ácido y básico a 95°C demostró lo siguiente:

Los resultados de este estudio vislumbraron la posibilidad de elaborar materiales vitrocerámicos a partir de residuos industriales de alto volumen de generación en la zona noreste de México.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se interpretan y se discuten los resultados obtenidos a lo largo de la investigación presente, dividiéndose en seis apartados: el primero trata sobre la caracterización de la materia prima; el segundo, la obtención de vidrios, el tercero acerca de la elección del vidrio de partida; el cuarto, el estudio de la cinética de cristalización de los vidrios de partida elegidos; el quinto, el estudio del diagrama TTT y la fabricación de los vitrocerámicos; finalmente el sexto apartado discute la evaluación tecnológica de los materiales vitrocerámicos obtenidos.

5.1 Caracterización de la materia prima

5.1.1. Análisis químico

La Tabla II muestra la composición expresada en % peso, de los tres residuos utilizados como materia prima, obtenidos como resultado del análisis por ICP, en la cual se puede apreciar que los componentes mayoritarios en cada uno de los residuos corresponden a los del sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Tabla II. Resultados del análisis químico de la materia prima.

Óxido	Ceniza Volante	Arena de Cuarzo	Dolomita
(% en peso)			
SiO_2	62.24±0.13	94.43±0.25	0.89±0.07
Al_2O_3	22.86±0.09	2.37±0.01	1.25±0.01
K_2O	1.26±0.01	1.19±0.01	0.048±0.001
Na_2O	0.89±0.06	0.36±0.01	0.08±0.01
CaO	0.61±0.21	0.24±0.003	31.92±0.01
MgO	0.73±0.01	0.06±0.001	19.78±0.05
TiO_2	0.94±0.01	0.13±0.003	0.023±0.002
Fe_2O_3	4.37±0.07	0.19±0.001	0.158±0.001
Cr_2O_3	0.012±0.003	0.004±0.002	-
*P.P.I.	1.71±0.02	0.53±0.02	47.7±0.1

*Pérdidas por ignición a 1000°C.

En la Tabla III se muestran los resultados del cálculo de contenido de cada residuo para la preparación del vidrio de partida y para la obtención de la fase piroxeno. La formulación se realizó teniendo en cuenta que la fase piroxeno es una solución sólida, y de acuerdo a la definición de ésta, la composición puede variar en un cierto intervalo y aún así conservar sus propiedades.

Tabla III. Composición nominal ajustada a la composición objetivo.

Óxido	Ceniza Volante (g)	Arena de Cuarzo (g)	Dolomita (g)	CaCO₃ (g)	Suma (g)	Comp. Nominal (% peso)	Comp. Objetivo (% peso)
SiO₂	12.1696	16.4249	0.2052		28.7997	54.18	55%
CaO	0.1192	0.0417	7.3628	5.0897	12.6134	23.72	25%
MgO	0.1427	0.0104	4.5625		4.7156	8.871	10%
Al₂O₃	4.4697	0.4122	0.2883		5.1702	9.72	10%
K₂O	0.2463	0.2069	0.0110		0.4642	0.873	
Na₂O	0.1740	0.0626	0.0184		0.255	0.4797	
TiO₂	0.1837	0.0226	0.0053		0.2116	0.398	
Fe₂O₃	0.8544	0.0330	0.0364		0.9238	1.7378	
Cr₂O₃	0.0023	0.0006	-----		0.0029	0.0056	
Total	19.5528	17.3938	23.0666	9.0852	53.1564	99.99	100%

Se preparó el vidrio con composición nominal SiO₂: 54.18, CaO: 23.72, MgO: 8.871, Al₂O₃: 9.72, Fe₂O₃: 1.73, K₂O: 0.9, TiO₂: 0.4, Na₂O: 0.5 y Cr₂O₃: 0.006 (% en peso).

5.1.2. Análisis mineralógico

En esta sección se muestran los resultados de DRX, método de polvos, de los residuos utilizados en el proyecto como materia prima, así como de los agentes nucleantes y del carbonato de calcio. Mediante este análisis se identificaron las fases cristalinas presentes en cada una de las especies.

Los difractogramas de las Figuras 17 y 18 corresponden a los nucleantes utilizados en el proyecto, en los cuales se corroboró que eran óxido de hierro (III) (hematita) y óxido de antimonio (III), respectivamente.

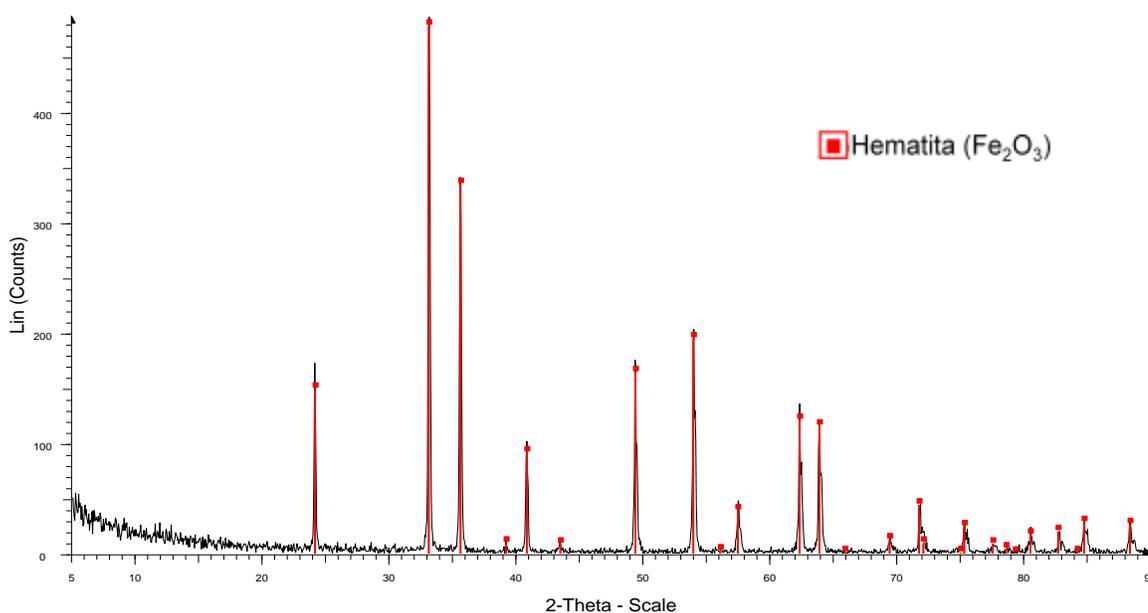
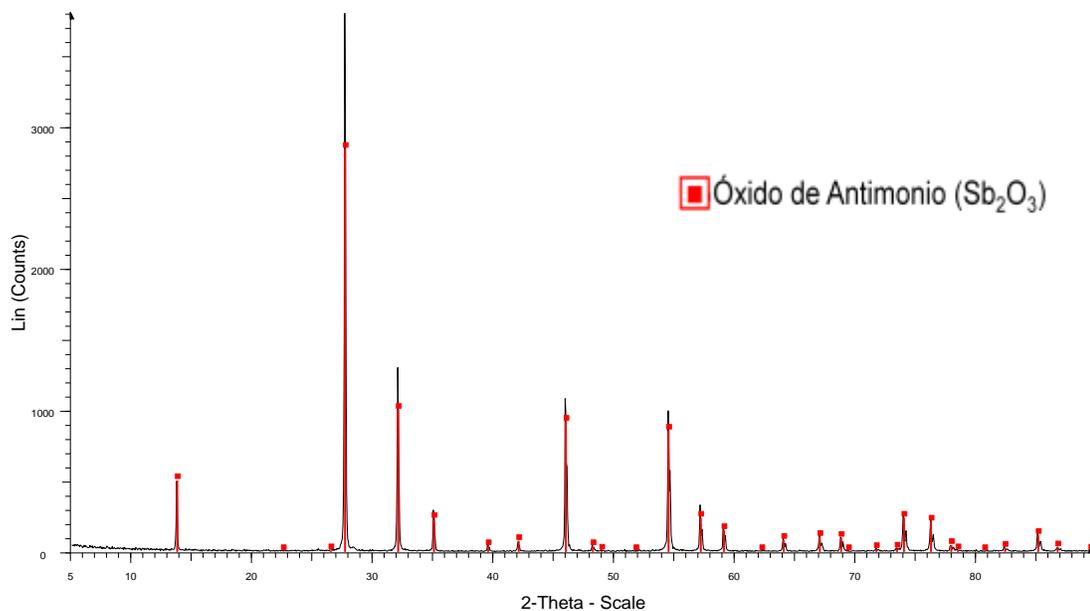
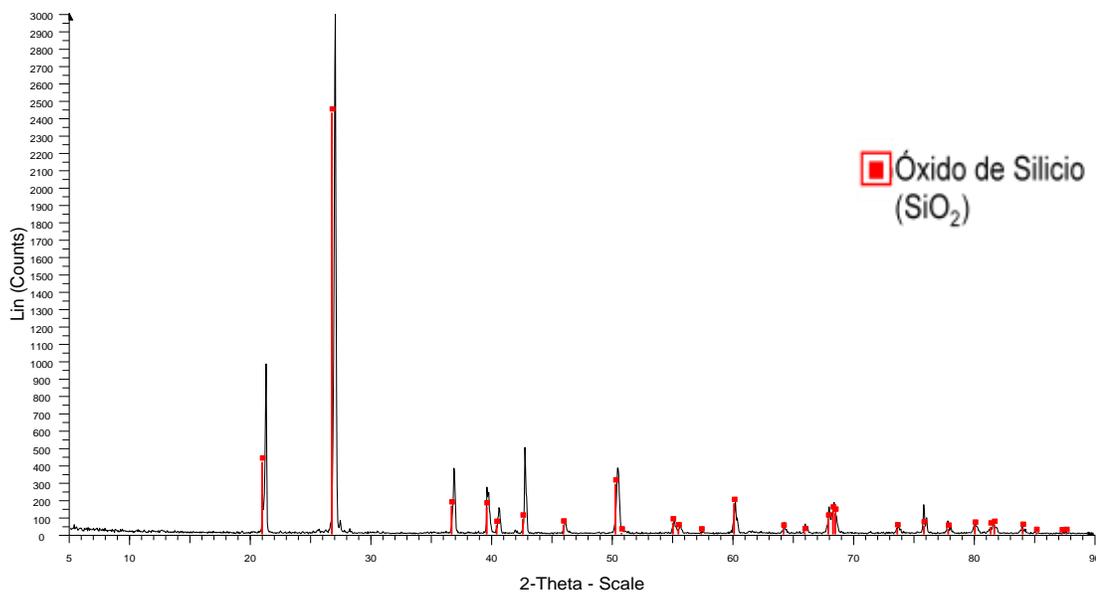


Figura 17. Difractograma del nucleante Fe_2O_3 .**Figura 18. Difractograma del nucleante Sb_2O_3 .**

La Figura 19 muestra el difractograma que se obtuvo al analizar la arena de cuarzo, en el cual se observó que era óxido de silicio (SiO_2).

**Figura 19. Difractograma de la arena de cuarzo.**

En el difractograma de la Figura 20, realizado a la dolomita, se observa que las fases cristalinas presentes son dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y calcita CaCO_3 .

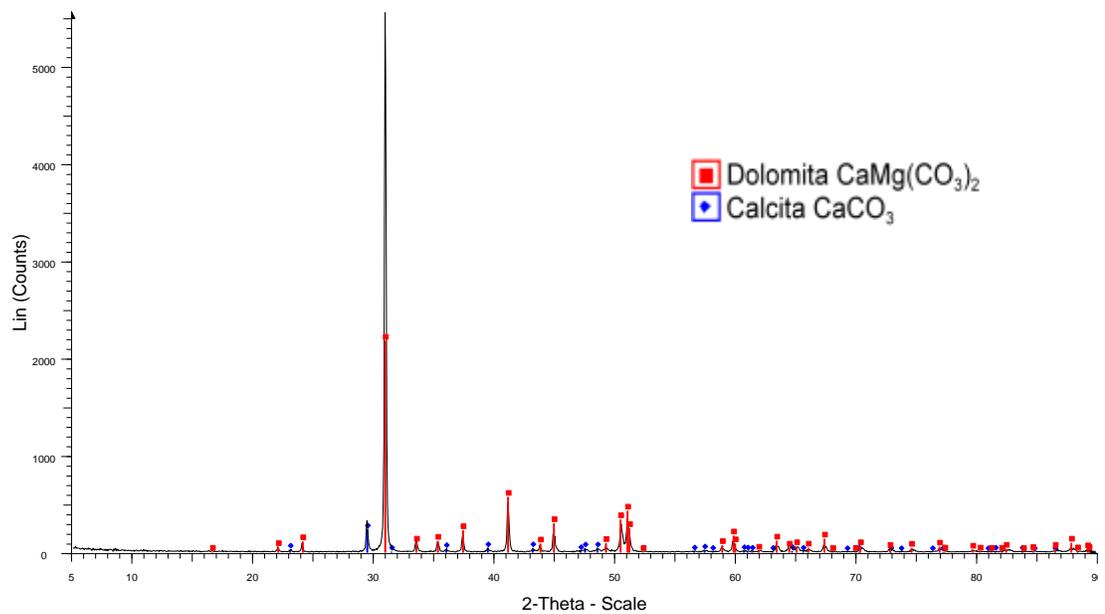


Figura 20. Difractograma de la dolomita.

La Figura 21 muestra el difractograma de la ceniza volante, en el cual se observó que las fases cristalinas presentes eran Mullita ($\text{Al}(\text{Al}_{1.272}\text{Si}_{0.728}\text{O}_{4.864})$) y Cuarzo (SiO_2).

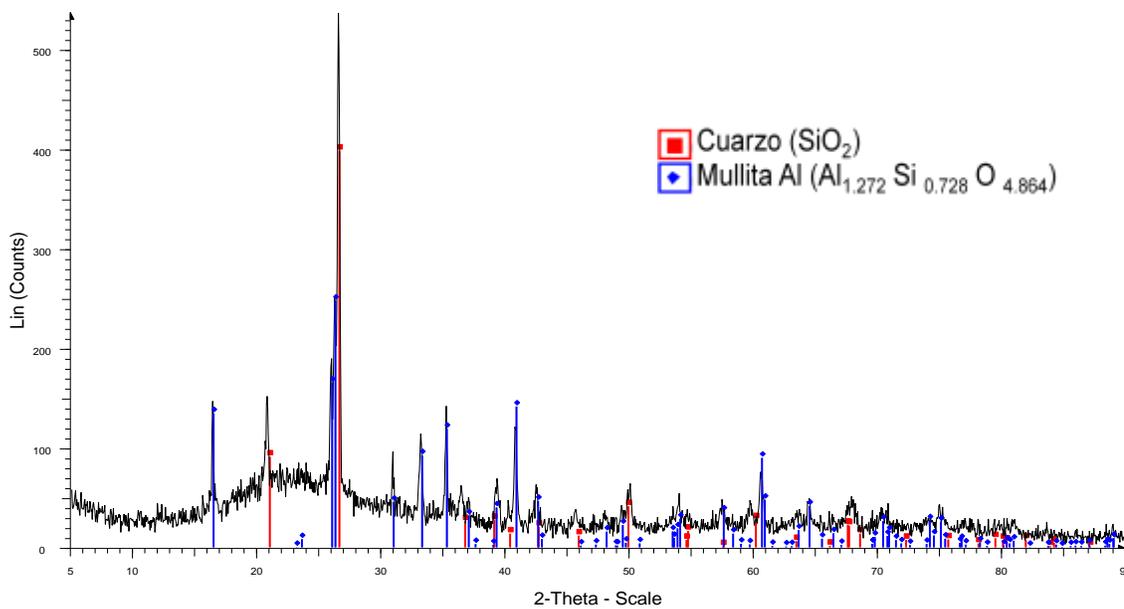


Figura 21. Difractograma de la ceniza volante.

En el difractograma de la Figura 22, realizado al carbonato de calcio, se confirmó que efectivamente era CaCO₃.

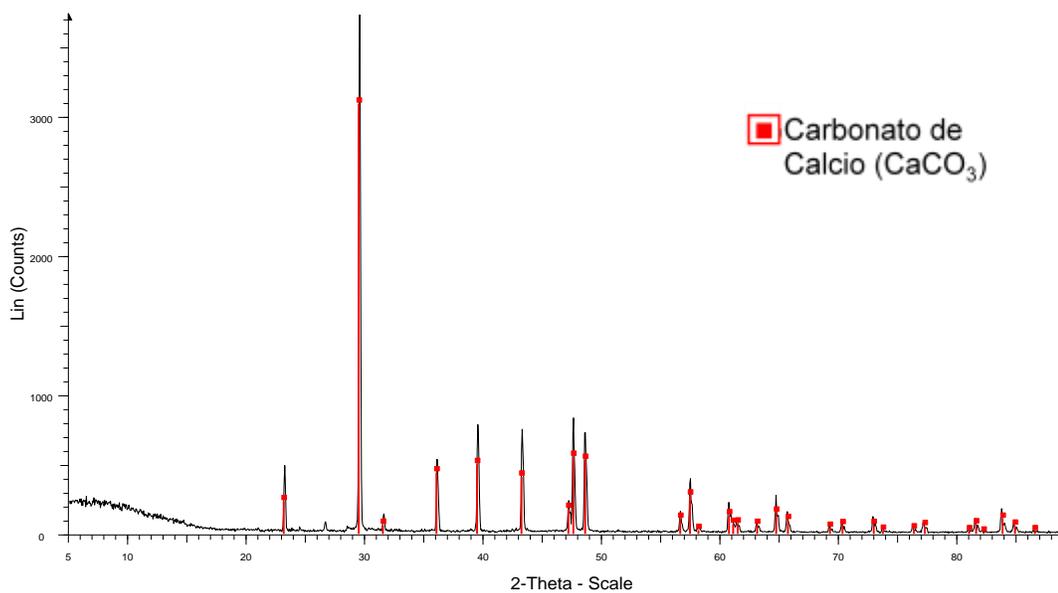


Figura 22. Difractograma del CaCO₃.

5.1.3. Análisis térmico

En la Tabla IV se muestran los eventos térmicos producidos al calentar cada una de las materias primas en el equipo de ATD-TG.

Tabla IV. Estabilidad térmica de la materia prima hasta 1200°C.

Materia prima	Estabilidad térmica
Ceniza volante	Alta (no se descompone)
Arena de cuarzo	Transición α Cuarzo \rightarrow β Cuarzo a aquí como le pongo DRA?
Dolomita	Descarbonatación en 850°C

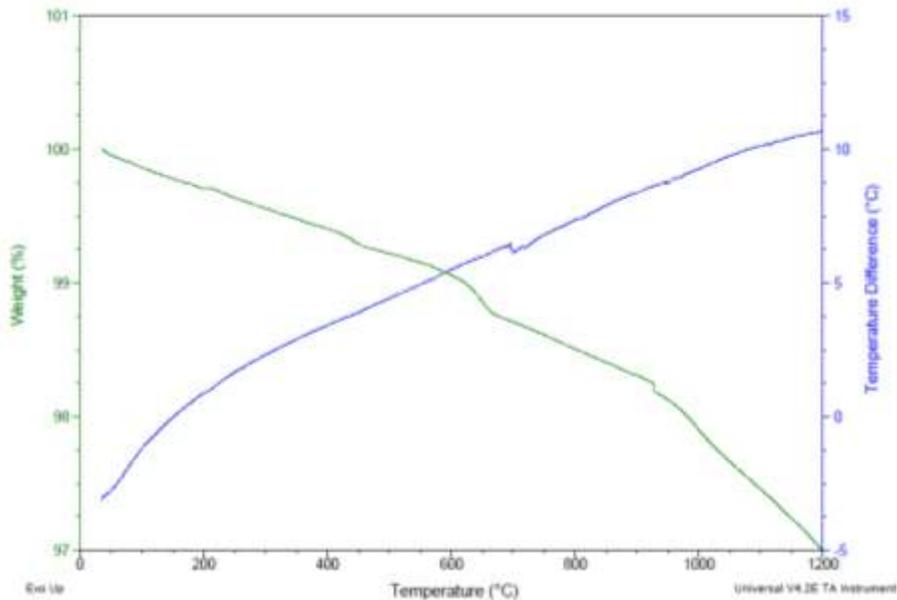


Figura 23. ATD-TGA de la ceniza volante.

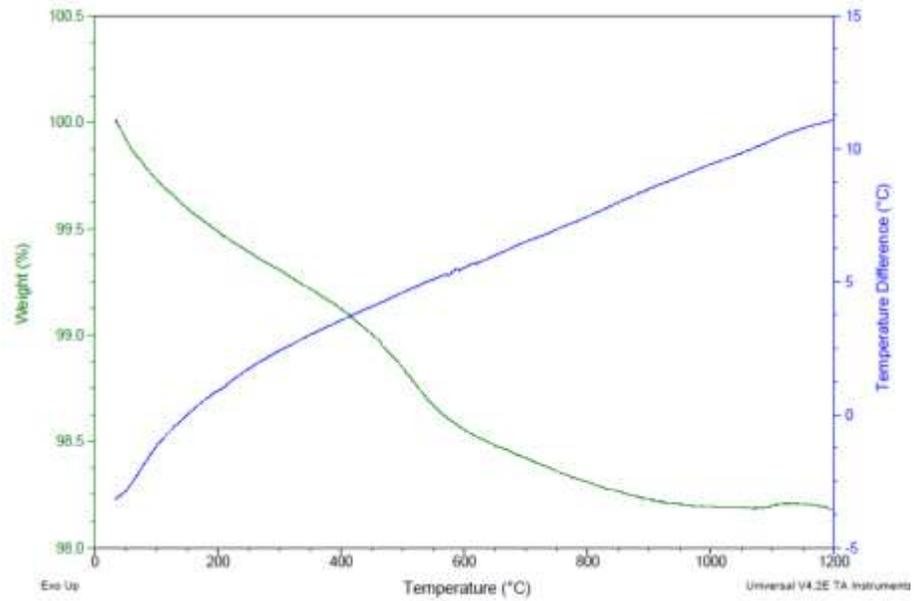


Figura 24. ATD-TGA de la arena de cuarzo.

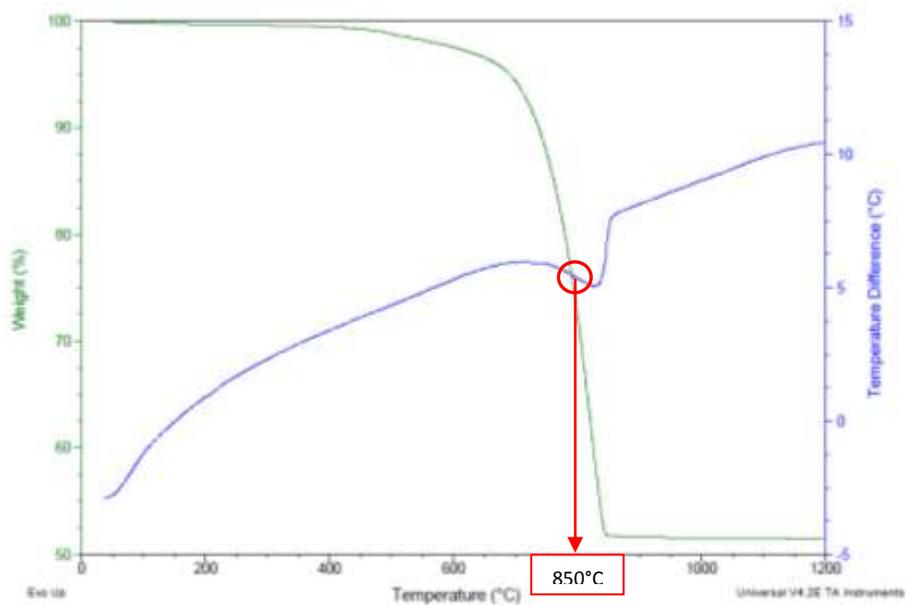


Figura 25. ATD-TGA de la dolomita.

5.2 Preparación de mezclas vitrificables y obtención de vidrios

La tonalidad de los vidrios varió en función de la proporción de los agentes nucleantes añadidos en cada composición, y comprendía desde verde claro hasta negro brillante, para las composiciones con menor y mayor contenido de Fe_2O_3 respectivamente. El oscurecimiento al aumentar la cantidad de Fe_2O_3 , puede deberse a la descomposición de este óxido en FeO , el cual es de color negro [71, 72]. En la Figura 26 se observa el aspecto de uno de los vidrios obtenidos, correspondiente a la composición V5.



Figura 26. Aspecto de un vidrio.

5.3 Elección del vidrio de partida

Para la elección del vidrio de partida, se llevaron a cabo experimentos de ATD a los 10 vidrios, los cuales se muestran en la Figura 27. En este gráfico es evidente que la curva correspondiente a la composición 10, presentó un pico agudo de cristalización muy definido, lo que dio indicios de que muy probablemente esta composición podría

formar cristales al momento del vaciado. Ésto se comprobó cuando se efectuaron las pruebas de fusión.

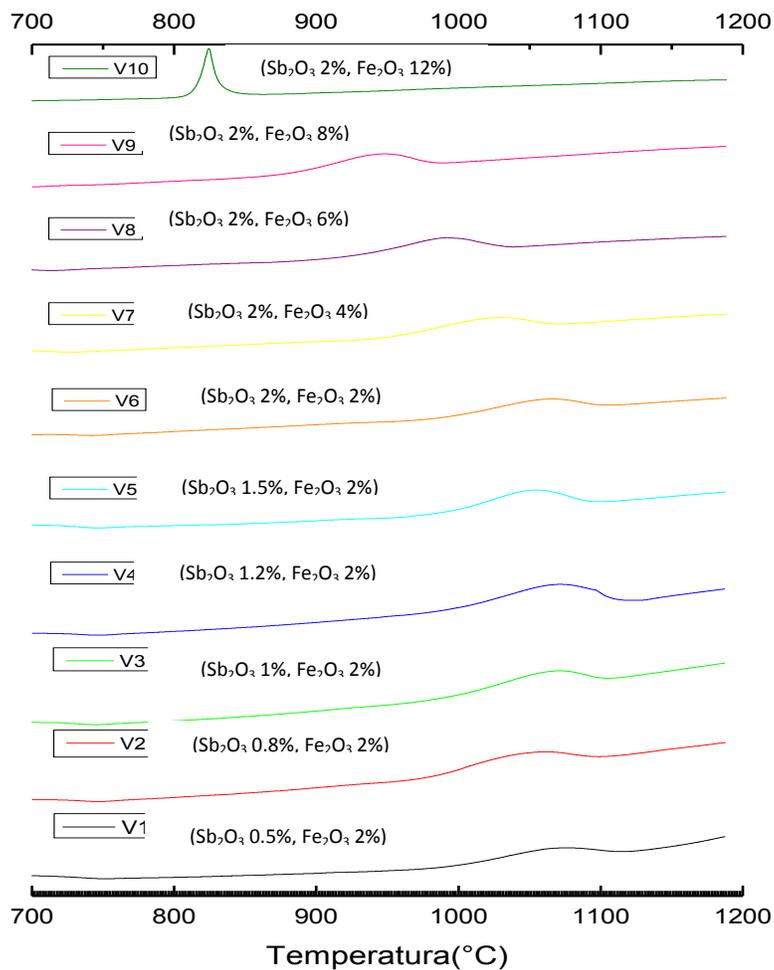


Figura 27. Curvas ATD de las diez composiciones de vidrio obtenidas.

En la Figura 27 se observa claramente que la variación del pico de cristalización no se ve afectada por el aumento de Sb₂O₃ (vidrios 1-6), aunque esta variación sí se da muy claramente al variar el contenido de Fe₂O₃ (vidrios 7-10). El pico presente a

aproximadamente a 750 °C correspondiente al vidrio 10, es indicativo de la tendencia a cristalizar de esta composición, que posteriormente se comprobó durante el vaciado.

A partir de los termogramas obtenidos, se determinaron las temperaturas de pico de cristalización de cada uno de los vidrios y se graficaron, como se muestra en la Figura 28, con el fin de visualizar la composición que presentó el fenómeno de cristalización a menor temperatura.

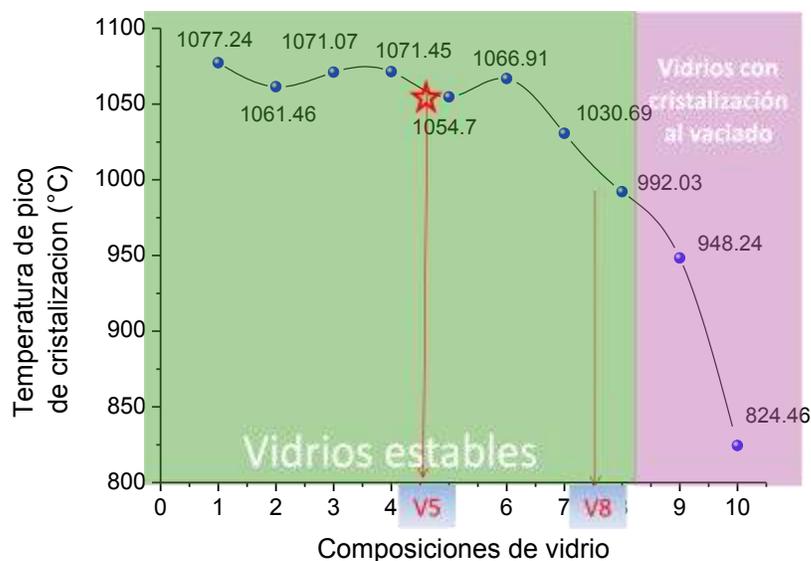


Figura 28. T_p de las diez composiciones de vidrio.

La composición que presentó menor temperatura de pico de cristalización (1054.7°C), fue la composición 5 (V5), la cual contenía 1.5% Sb_2O_3 -2% Fe_2O_3 , siendo ésta la elegida como vidrio de partida en la síntesis de vitrocerámicos. Adicionalmente, se eligió otra composición con el fin de comparar los resultados obtenidos, así que se optó por la composición 8 (V8), que contenía 2% Sb_2O_3 -6% Fe_2O_3 (T_p = 992.03°C). Ésta se eligió al descartar las composiciones 9 y 10, las que, a pesar de que exhibieron

menor T_p , presentaban cristalización espontánea durante el vaciado, dado su alto contenido de óxido de hierro III.

En las Figuras 29 y 30 se muestran los respectivos difractogramas para las composiciones elegidas V5 y V8, que exhiben la estructura amorfa típica de los vidrios, al mostrar bandas anchas que prueban la ausencia de cristalinidad inicial, comprobando de esta manera que ambos materiales eran vítreos.

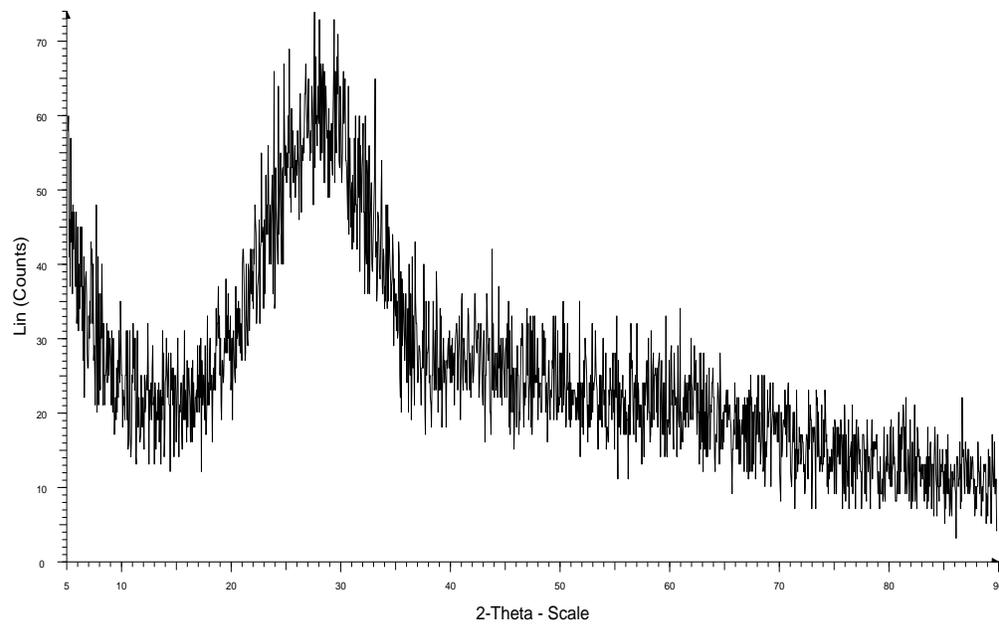


Figura 29. Difractograma del vidrio V5.

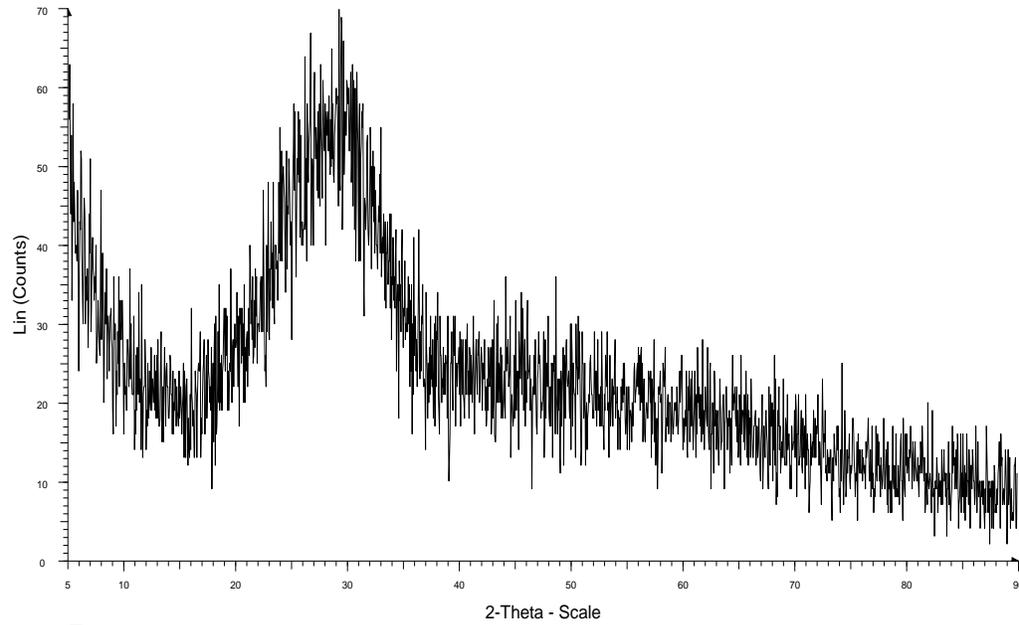


Figura 30. Difractograma del vidrio V8.

5.4. Estudio de la cinética de cristalización

Se estudió la cinética de cristalización mediante ATD y DSC con el fin de determinar las condiciones adecuadas para el tratamiento térmico secundario de ambos vidrios elegidos, V5 y V8.

5.4.1 Curva de nucleación máxima: Método de Ray y Day

En la Figura 31 se puede apreciar la curva de nucleación máxima para el vidrio V5, la cual presentó un máximo a 771 °C (T_n), es decir que a esta temperatura implica la formación de la mayor cantidad de núcleos distribuidos uniformemente en todo el volumen del vidrio. Es notorio que la proporción de agentes nucleantes agregados

aumenta el número de núcleos formados a la $T_n = 771^\circ\text{C}$, con respecto a la muestra original (“as-quenched”). A esta muestra no se le realizó tratamiento térmico para inducir nucleación.

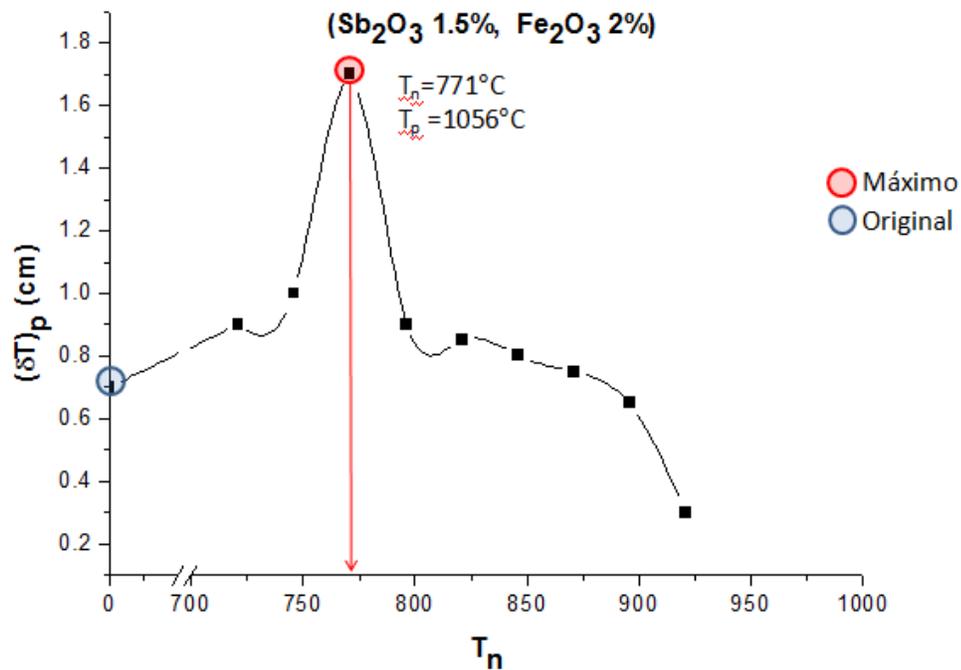


Figura 31. Curva de nucleación máxima para el vidrio V5.

En la Figura 32 se observa la curva de nucleación máxima para el vidrio V8, la cual presentó dos máximos a ($T_{n\text{max}}$) 762°C y 837°C . Se observa que la muestra original sin tratamiento de nucleación (“as-quenched”) presenta un valor mayor de altura de pico de cristalización en comparación a los máximos, lo que indica que la proporción de agentes nucleantes utilizados, lejos de beneficiar la nucleación, la reduce, esto podría deberse a la que la concentración de agentes nucleantes añadidos al V8, ya no forman

núcleos, cambiando su comportamiento hacia modificador de red [10]. Con base a tal argumento, se descartó continuar con los tratamientos térmicos para esta muestra.

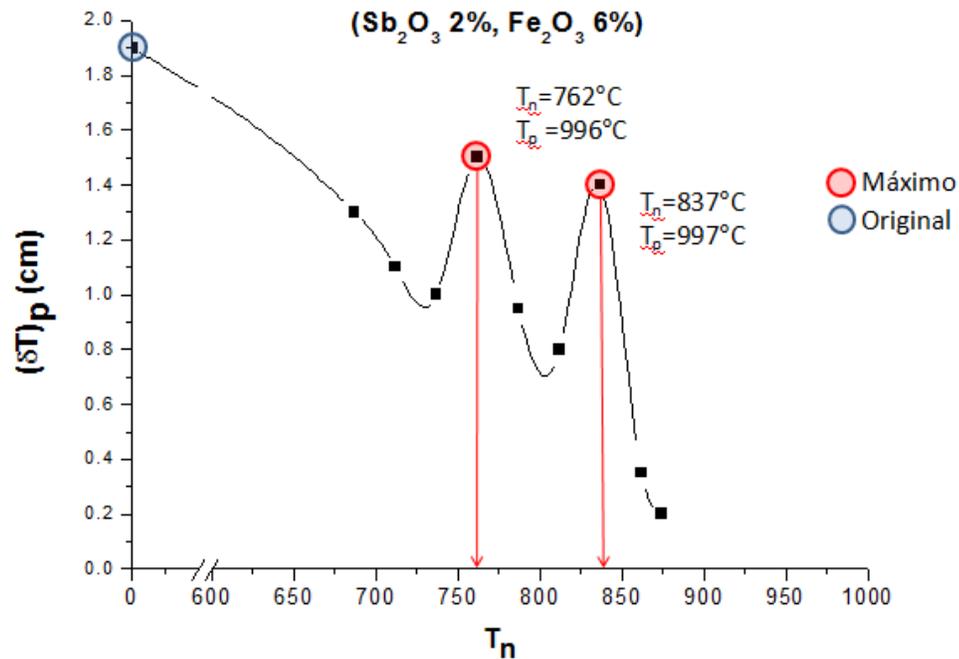


Figura 32. Curva de nucleación máxima para el vidrio V8.

5.4.2. Tratamientos térmicos en monolito

Una vez definidas las temperaturas de nucleación máxima para cada uno de los vidrios (V5 y V8), se realizaron los siguientes tratamientos térmicos en monolito para ambos. Se calentaron a 5°C/min hasta el máximo observado en las Figuras 33 y 34 (T_{nmax}), se mantuvieron a T_{nmax} durante 1 hora para la formación de núcleos, posteriormente se elevó la temperatura hasta la T_p para llevar a cabo la cristalización, usando la misma velocidad de calentamiento, y se mantuvo a esa temperatura por

espacio de 30 minutos. Para el caso del V8 se realizaron dos tratamientos térmicos correspondientes a los dos máximos de T_n presentados por este vidrio. En total se generaron tres vitrocerámicos, uno a partir del V5 y dos a partir del V8.

Las Figuras 33 y 34 corresponden a los difractogramas realizados a los vitrocerámicos obtenidos a partir de los tratamientos térmicos descritos anteriormente. Así mismo se muestra en los insertos de estas figuras, el aspecto que presentaron los materiales sintetizados.

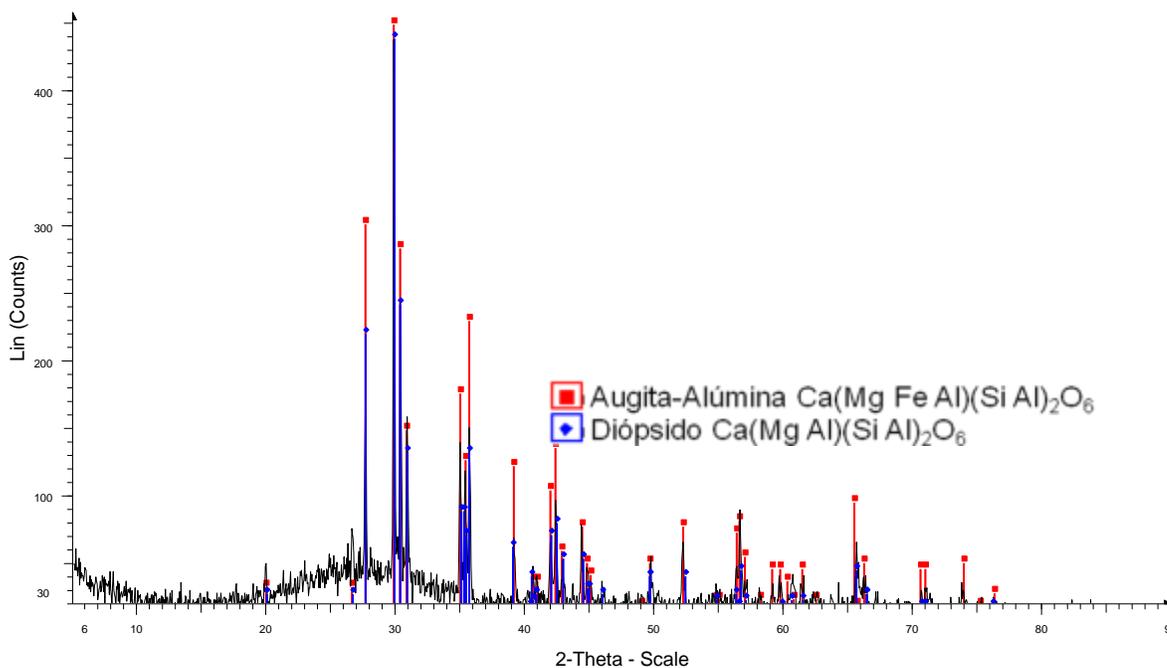


Figura 33. Difractograma del vidrio V5 tratado térmicamente a $T_n=771^\circ\text{C}$ durante 1 hora y $T_p=1059^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, a velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

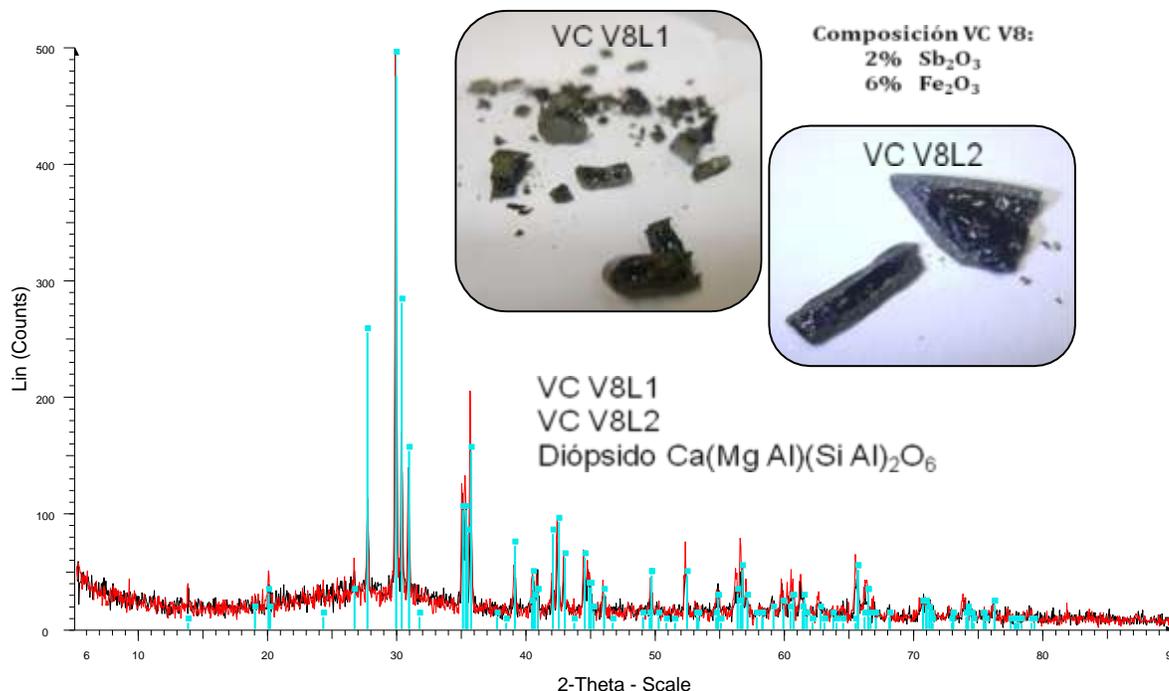


Figura 34. Difractogramas del vidrio V8 tratado térmicamente a $T_n = 762^\circ C$ y $837^\circ C$, durante 1 hora y $T_p = 996^\circ C$ y $997^\circ C$ durante 30 minutos, a velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$, denominados VC V8L1 y V8L2, respectivamente.

Los materiales vitrocerámicos generados mostraron únicamente cristalización superficial tal como se aprecia en las fotografías insertadas en las Figuras 33 y 34, por lo que se descartó la posibilidad de obtenerlos mediante el método de nucleación-cristalización. Se ha reportado [20, 24, 36, 39] que al utilizar este método se logra que algunos vidrios formen cristales en la mayor parte de su volumen, sin embargo, tal fenómeno no sucedió en los vitrocerámicos formados en esta investigación. Por lo anterior, se buscó realizar la síntesis de vitrocerámicos mediante sinterización-cristalización, este método utiliza polvo vítreo prensado, el cual densifica a temperaturas relativamente bajas a través de un mecanismo de flujo viscoso [70], y

después se produce la cristalización controlada, con el objetivo de obtener un material vitrocerámico homogéneo.

5.4.3. Mecanismo de cristalización preferente

Se realizaron experimentos por DSC a muestras en polvo y monolito (velocidad de calentamiento de 50°C/min y atmósfera de aire) para determinar experimentalmente el mecanismo de cristalización preferente en el vidrio V5, como se muestra en la Figura 35.

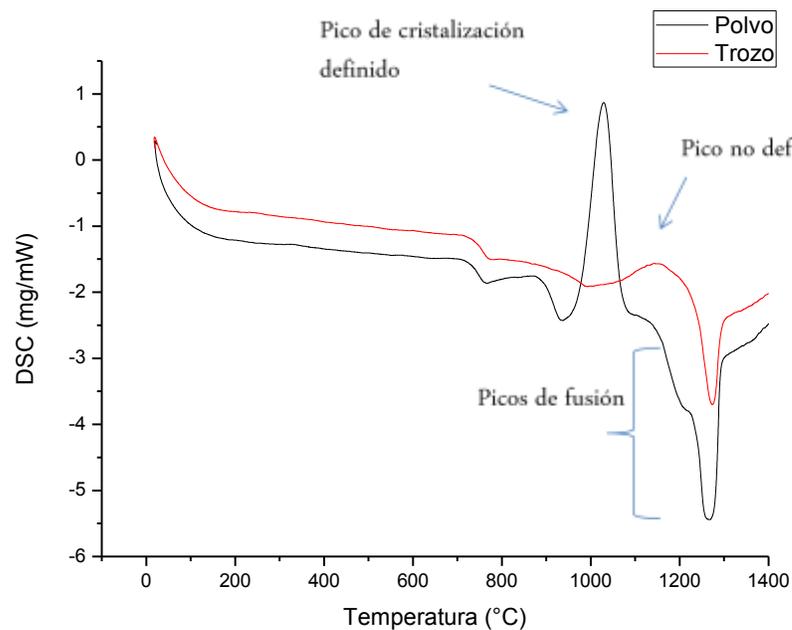


Figura 35. DSC del vidrio V5 en polvo y monolito (trozo).

Es evidente que el mecanismo de cristalización superficial está favorecido, si se observa que la muestra en polvo presenta un pico de cristalización muy definido, en comparación con la muestra en monolito (trozo), la cual presenta un pico de cristalización no definido. Tal comportamiento denota que la cristalización se ve favorecida en la muestra en polvo, debido a la mayor área superficial que ésta presenta al estar en partículas pequeñas. Con lo anterior se puede inferir que el proceso de fabricación mediante el método de sinterización-cristalización es el adecuado para obtener vitrocerámicos, debido a que se favorece la cristalización al utilizar polvos vítreos.

La deducción anterior, se comprueba mediante el cálculo de parámetros cinéticos, los cuales se presentan en la siguiente sección.

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

Se determinó el valor de la energía de activación para la cristalización y el factor de frecuencia para el vidrio V5, por el método no isotérmico de Kissinger. La Figura 35 muestra las curvas de DSC obtenidas a distintos tamaños de partícula (< 63 μm , 63-80 μm , 80-100 μm , 100-200 μm , 200-400 μm y en trozo), a velocidad de calentamiento constante de 50°C/min.

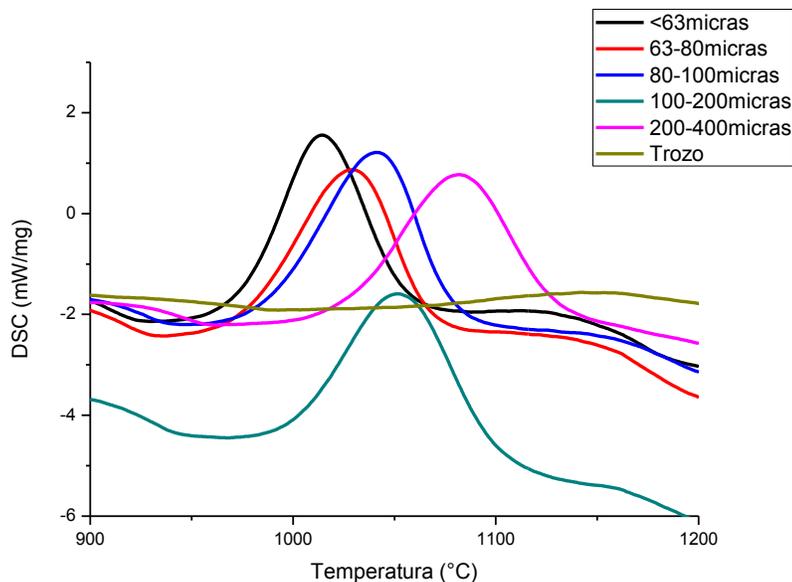


Figura 36. DSC del vidrio V5 con velocidad de calentamiento de 50°C/min.

En la Figura 36, se puede observar que las T_p' 's se incrementan con el aumento del tamaño de partícula desde tamaños menores a 63 μm hasta 400 μm , utilizando una velocidad de calentamiento de 50°C/min.

Midiendo las alturas de cada una de las exotermas de cristalización $(\delta T_p)'_s$, se seleccionó el tamaño de partícula que presentó una $(\delta T)_p$ más grande, lo cual es indicativo de una mayor cristalización. El mejor tamaño de partícula fue <63 μm para el V5, como se observa en la Figura 35. Con respecto al V8, el mejor tamaño de partícula fue de 100-200 μm , cuyo correspondiente DSC puede observarse en el Apéndice A. Se conoce que la T_p es función de la concentración total de núcleos superficiales e

internos presentes, y con el aumento de la concentración de núcleos, el valor se desplaza hacia menor temperatura.

Lo anterior sugiere que el desplazamiento a menores valores de T_p observado para el V5, es debido a que el área superficial se incrementa con la disminución del tamaño de partícula. Es de esperarse que la concentración de núcleos superficiales sea mayor para partículas más pequeñas de este vidrio. Dado que las condiciones utilizadas para la síntesis de vitrocerámico V5, favorece una mayor área de contacto entre partículas, el mecanismo de cristalización dominante es esencialmente en la superficie, siendo la cristalización en volumen muy baja o inexistente, tal como se observa en la Figura 35 presentada en capítulo 5.4.3.

Para el cálculo de la E_a y ν , se utilizó la ecuación de Kissinger, modificada por Bansal y col. (Ecuación 4). De los termogramas obtenidos para el V5 (Figura 36) se extrajo el valor de T_p . Posteriormente, se graficó $\ln(\phi/T_p^2)$ vs $1/T_p$, y mediante el ajuste por mínimos cuadrados de la recta obtenida ($R=0.9817$), se obtuvo la pendiente y la ordenada en el origen, que permitieron calcular la E_a y ν , respectivamente, como se muestra en la Figura 37.

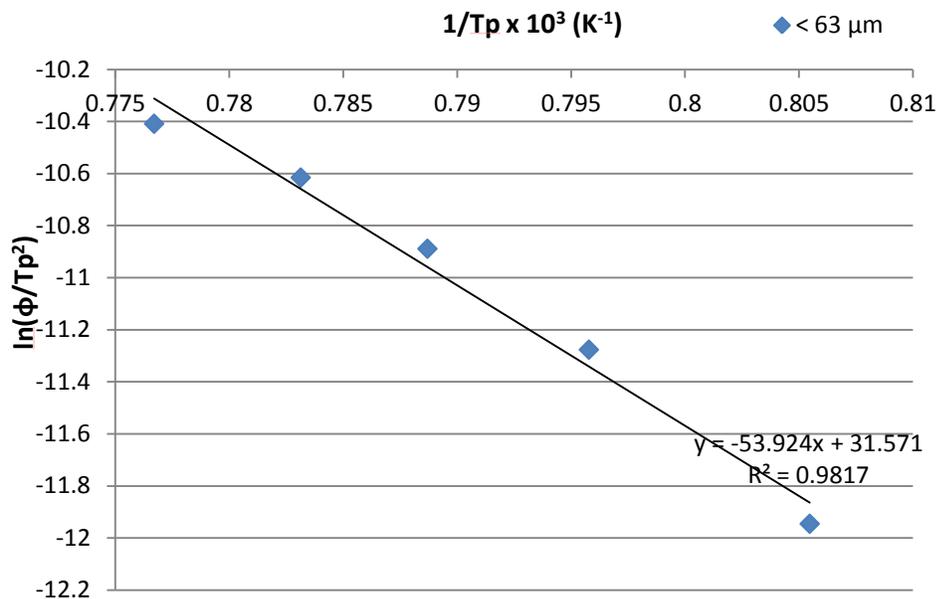


Figura 37. Gráfico de Kissinger para el V5 con Sb_2O_3 y Fe_2O_3 , en las proporciones de 1.5 y 2%, respectivamente, a velocidad de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la Tabla V se muestran los valores obtenidos de E_a , n y ν .

Tabla V. Valores elucidados de E_a , n y ν , para el vidrio V5.

Vidrio	E_a (kJ/mol)	n	ν (min^{-1})
V5	111	1.43	2.39×10^{-23}

El valor de n obtenido corresponde a los valores reportados que identifican crecimiento cristalino superficial (o unidireccional). De esta manera se confirmó el tipo de mecanismo de cristalización presentado por el vidrio V5. Relativo a la energía de activación elucidada, su valor es comparativamente *menor* respecto a otras investigaciones previas. Tal es el caso de Álvarez-Méndez A. y col. [6] quienes en el

2003, reportaron una $E_a = 482$ kJ/mol para este mismo sistema en estudio sin agregar agentes nucleantes, el cual también exhibió cristalización superficial. Otros autores han reportado valores de energías de activación para diversos sistemas que así mismo exhibieron cristalización superficial, como Romero M. y col. [68] que en el 2008 reportaron valores de energías de activación entre 349 y 423 kJ/mol al estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la cristalización de vidrios ricos en hierro. De igual manera Li W. y col. [69] en 1999, obtuvieron valores de E_a de 694 y 739 kJ/mol, en el estudio de nucleación y cristalización de vidrios de aluminatos de calcio, que presentaron cristalización superficial y volumétrica.

El valor relativamente bajo de la energía de activación determinado en esta investigación denota que, para fabricar el vitrocerámico a partir del V5 usando el mejor programa térmico, se requiere menos energía para activar la transformación al estado cristalino. Este hecho es una ventaja desde el punto de vista tecnológico, al requerir temperaturas de tratamiento menores para la obtención del material y, por ende, reducir el consumo energético.

5.5 Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación

En la Figura 38 se esquematizan por medio de un gráfico TTT, los tratamientos térmicos que se llevaron a cabo para el vidrio V5. La cristalización nula se representa por círculos blancos, el inicio de la cristalización mediante círculos con una cruz y los

círculos en negro indican cristalización mayoritaria. Mediante este estudio y por medio de DRX se determinó que el tratamiento térmico que generó el mejor vitrocerámico a partir del vidrio V5, fue a 950°C durante 20 min (estrella roja). Tales condiciones representaron la menor temperatura y el menor tiempo de residencia en donde la fase cristalina obtenida (piroxeno-dióxido) se desarrolló completamente, con la menor cantidad obtenida de fase vítrea residual. Ésto con base en el difractograma realizado a la muestra con este tratamiento en donde se observó que el pico principal de cristalización de la fase piroxeno desarrollada presentó la mayor intensidad y el menor ruido de fondo, con respecto a los demás tratamientos térmicos.

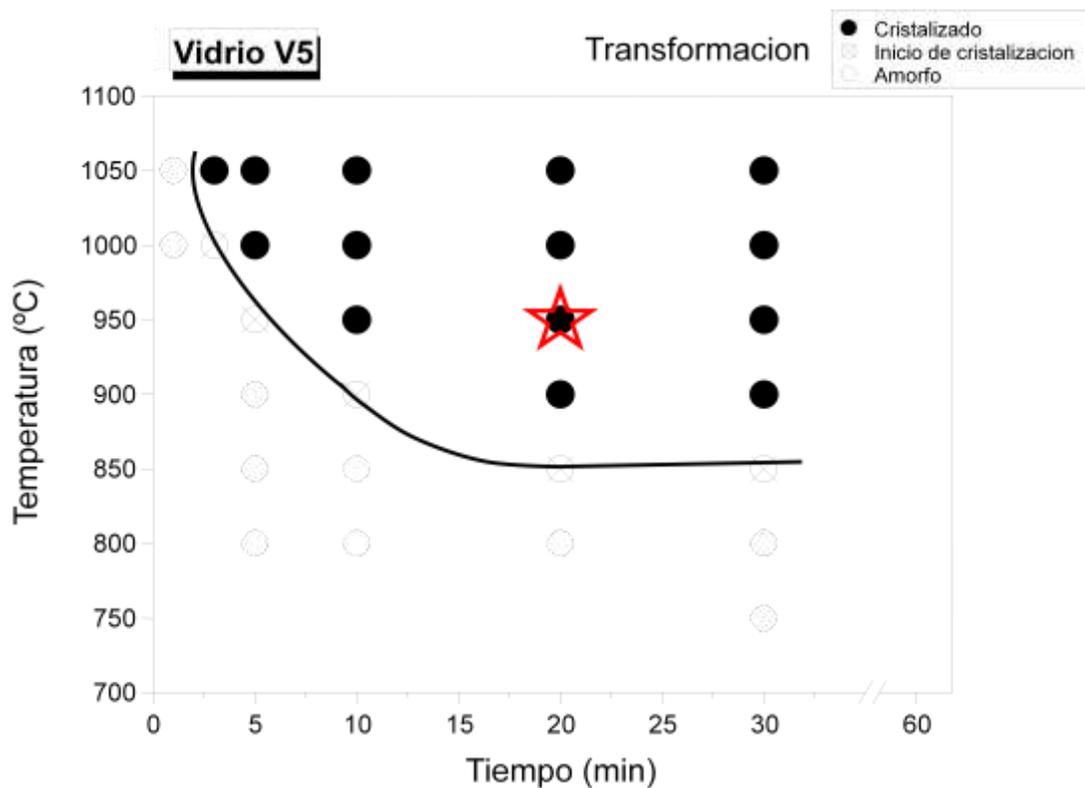


Figura 38. Gráfico TTT del V5.

En la Figura 39 puede observarse el diagrama de difracción de rayos-X para el vitrocerámico obtenido a las condiciones de 950°C con un tiempo de residencia de 20 minutos.

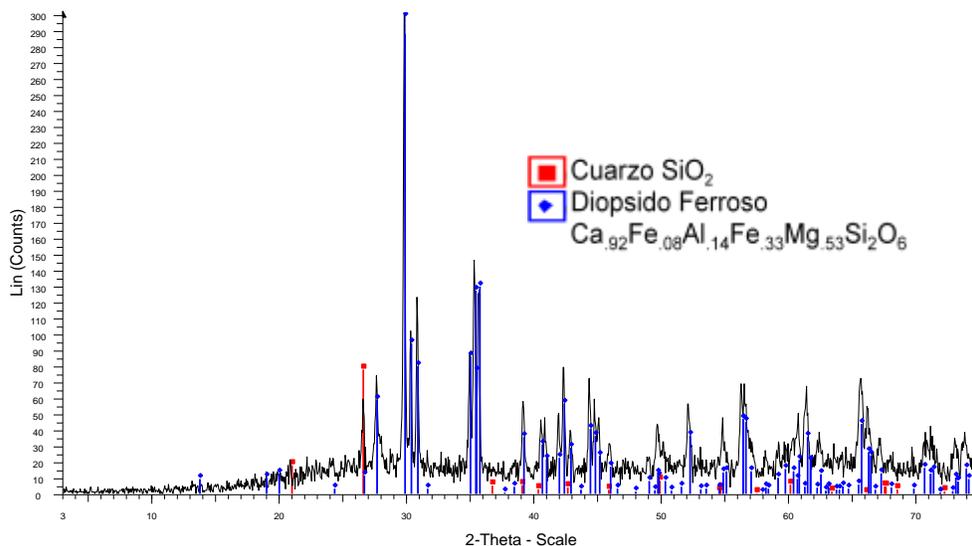


Figura 39. DRX del vitrocerámico V5 obtenido a 950°C durante 20 minutos.

En la Figura 40 se muestran probetas de la muestra V5 tratadas con el programa térmico elegido de 950°C durante 20 minutos.



Figura 40. Probetas de la muestra V5 tratadas con el mejor programa térmico.

El resto de los difractogramas realizados para cada uno de los tratamientos térmicos mostrados en el diagrama TTT, se encuentran en el Apéndice B.

5. 5.1 Curvas de cristalización

A partir de las proporciones relativas se realizaron dos gráficos en los cuales se aprecia cómo varía la intensidad de pico de la fase estudiada en función de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico. Los picos usados para I_n fueron 3.00-3.01 Å (diópsido). En la Figura 41 se muestra cómo va variando la intensidad relativa con respecto a la temperatura de cristalización. A partir de este gráfico se obtuvo la temperatura, en la cual, se generó la mayor proporción de fase cristalina que fue a los 950 °C.

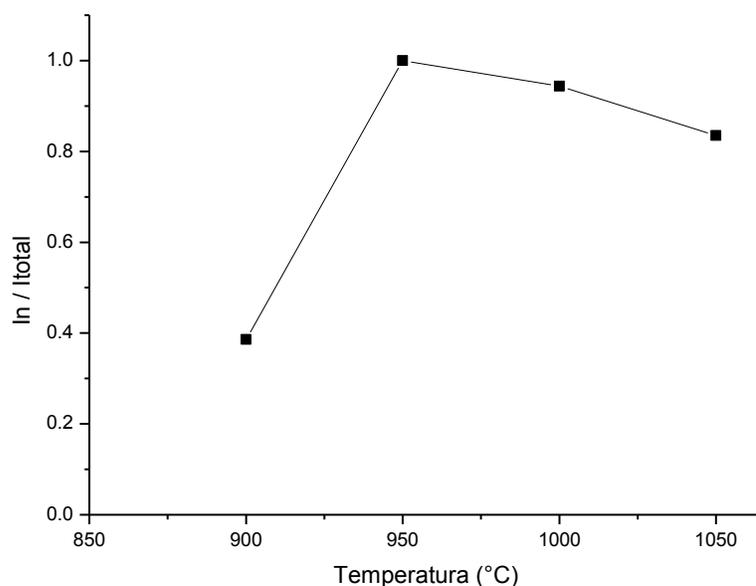


Figura 41. Gráfica de I_n/I_{total} en función de la temperatura de cristalización para el V5 (tratamientos térmicos de 20 minutos).

En la Figura 42 se observa cómo va variando la intensidad relativa con respecto al tiempo. Con base en este gráfico se determinó el tiempo, en el cual, se produjo la mayor proporción de fase cristalina que fue a los 20 minutos.

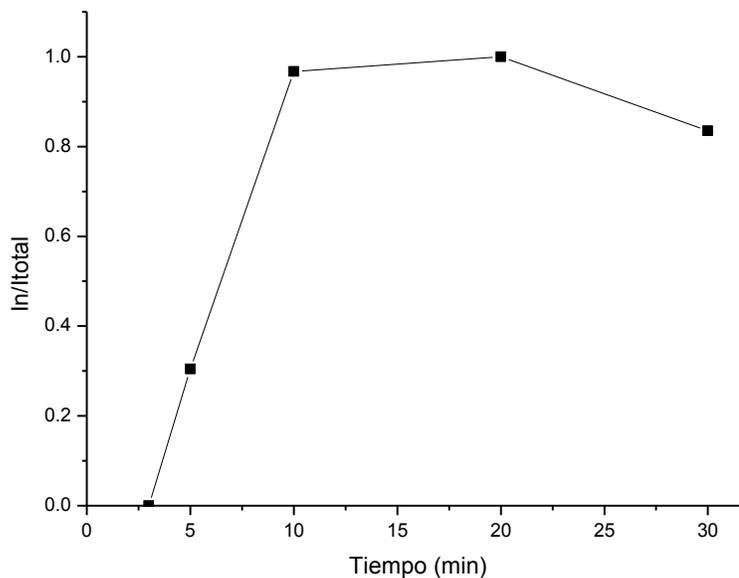


Figura 42. Gráfica de I_n/I_{total} en función del tiempo de cristalización a 950°C para el V5.

De acuerdo a las Figuras 40 y 41, el tratamiento térmico en donde se obtuvo la mayor proporción de fase cristalizada, respecto al tiempo y a la temperatura fue: el tratamiento de 950°C durante 20 minutos. Los valores de intensidad relativa de ambas figuras se pueden consultar en el Apéndice C.

5.6 Caracterización tecnológica

Para la determinación de las propiedades de los materiales obtenidos se llevaron a cabo diversos ensayos en los cuales se determinó resistencia a la flexión, dureza, densidad, absorción de agua y análisis estructural, mediante MEB y DRX.

5.6.1 Resistencia a la flexión

Los resultados de las pruebas de flexión en 3 puntos realizadas a los vidrios V5 y V8, se muestran en la Tabla VI.

Tabla VI. Resultados del ensayo de flexión para los vidrios V5 y V8.

Vidrio	Carga de rotura (N)	Resistencia a la rotura (MPa)
V5	392.7	100.650
V8	355.3	98.942

De igual manera en la tabla VII se muestran los resultados de los ensayos de flexión en 3 puntos de las probetas vitrocerámicas V5. Cabe mencionar que estos parámetros no se determinaron en el vitrocerámico V8, debido a que los bordes de grano no presentaron sinterizado a las temperaturas previstas y llevar a cabo tratamientos térmicos a mayores temperaturas, representaba un aumento en el costo del proceso para su obtención.

Tabla VII. Resultados del ensayo de flexión para el vitrocerámico V5.

Vitrocerámico	Carga de rotura (N)	Resistencia a la rotura (MPa)
V5	321.3	128.240

La resistencia a la rotura del vitrocerámico V5 es mayor comparada con la de su vidrio correspondiente, en virtud del aumento de densificación ocurrida durante la transformación de estado amorfo al estado cristalino.

5.6.2 Determinación de dureza

Las propiedades mecánicas determinadas a partir de las indentaciones Vickers y Knoop realizadas en vidrios de partida (V5, V8) y para el vitrocerámico V5 tratado a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (850°C, 900°C y 950°C), con un tiempo de permanencia de 20 minutos en cada temperatura, se muestran respectivamente en las Tablas VIII y IX.

Tabla VIII. Resultados del ensayo de dureza para los vidrios V5 y V8.

Vidrio	E (GPa)	H _v (GPa)	K _{IC} (MPam ^{1/2})
V5	122	6.5	1.0
V8	110	6.3	1.1

Tabla IX. Resultados del ensayo de microdureza para el vitrocerámico V5, obtenido a distintas temperaturas.

Vitrocerámico	E (GPa)	H_v (GPa)	K_{IC} (MPam^{1/2})
V5-850°C	130	4.5	1.2
V5-900°C	115	5.5	0.15
V5-950°C	98	5.8	0.2

Los resultados obtenidos son comparables a los valores reportados de materiales comerciales como los que muestra la Tabla X, en donde es notable que el módulo de Young en los vidrios y vitrocerámicos obtenidos es superior con respecto a los del vidrio calizo, ladrillo, concreto, mármol y granito.

Tabla X. Propiedades mecánicas de materiales comerciales.

Material comercial	E (GPa)	H_v (GPa)	K_{IC} (MPam^{1/2})
Vidrio calizo	72	6.5	1.0
Ladrillo	14	-	-
Mármol	50	-	-
Concreto	20	-	-
Granito	45	-	-

Lo anterior es indicativo que los materiales obtenidos presentan buenas propiedades mecánicas por lo que podrían utilizarse como materiales de construcción que tengan como características tanto el poder soportar carga como poseer resistencia a la penetración.

5.6.3 Determinación de densidad

Las densidades de los vidrios de partida V5 y V8, se obtuvieron mediante el método de Arquímedes empleando una balanza hidrostática, y para el vitrocerámico V5, al realizar la prueba de absorción de agua. Para la determinación mediante la balanza hidrostática se llevaron a cabo 5 repeticiones, y para la prueba de absorción 3 repeticiones. A continuación se muestran las Tablas XI y XII, en las que se observan los resultados para los vidrios y vitrocerámicos obtenidos, respectivamente.

Tabla XI. Densidad de los vidrios V5 y V8.

Vidrio	Densidad (gr/cm ³)
V5	2.8124
V8	2.9541

Tabla XII. Densidad del vitrocerámico V5.

Vitrocerámico	Densidad (gr/cm ³)
V5	2.8533

Al comparar los valores de densidad del vidrio respecto al vitrocerámico elaborado a partir de V5, se aprecia un ligero aumento en la densidad en el vitrocerámico, debido al proceso de sinterización que tiene lugar entre las partículas de vidrio y a la contracción de la estructura causado por el reordenamiento de la misma al ocurrir la transición del estado amorfo al cristalino, provocando la disminución del volumen de la pieza al ser tratada térmicamente. Este aumento en la densidad está

relacionado con la mejoría de las propiedades en el vitrocerámico con respecto a las del vidrio.

5.6.4 Absorción de agua

Los valores de absorción de agua están relacionados con la mineralogía de la pieza, textura, porosidad, así como a la interrelación de los granos conforme aumenta la temperatura al formarse el vitrocerámico. La absorción de agua es un indicador de la porosidad abierta de la pieza, por lo cual, cuanto más elevado es su valor, mayor se considera su porosidad. La alta porosidad como ya se mencionó en la sección 4.6.5, afecta el uso de estos materiales en climas gélidos, además de volverlos más susceptibles a la aparición de manchas.

A partir de la prueba con base en la Norma ASTM: C 373-88 Método Estándar para la Prueba de Absorción de Agua, Densidad en Volumen, Porosidad Aparente y Gravedad Específica Aparente para Productos Tipo Lozas [63], se realizó el ensayo por triplicado y los resultados se muestran en la Tabla XIII.

Tabla XIII. Resultados de la prueba de absorción de agua para el vitrocerámico V5.

Volumen exterior, V (cm ³)	Volumen de poros abiertos, V _{OP} (cm ³)	Volumen impermeable, V _{IP} (cm ³)	Porosidad aparente, P (%)	Gravedad específica aparente, T	Densidad, B (gr/cm ³)	Absorción de agua, A (%)
3.3275	0.0174	3.3101	0.52	2.874	2.859	0.18

De la Tabla XIII destaca el valor de absorción de agua (0.18%) el cual es comparable al valor reportado para el gres porcelánico (0.1%) [67]. Lo anterior es indicativo de una posible buena resistencia al manchado y al agrietamiento durante la exposición a bajas temperaturas del vitrocerámico V5, en virtud a la baja porosidad que presentó este material.

5.6.5 Análisis microestructural

5.6.5.1 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

El estudio por microscopia electrónica de barrido se realizó con probetas sinterizadas a 800, 850, 900 y 950°C, durante 20 minutos, de la composición V5, para observar la evolución cristalina del interior de las probetas. Se estudió la superficie de fractura de las mismas, la cual fue desbastada, pulida a acabado espejo y metalizada. La observación con MEB, se complementó con el microanálisis por energías dispersivas de rayos-X (EDS), que permitió identificar las diferentes formas cristalinas y reconocer minerales presentes en los materiales obtenidos. Las micrografías obtenidas se muestran en la Figura 43.

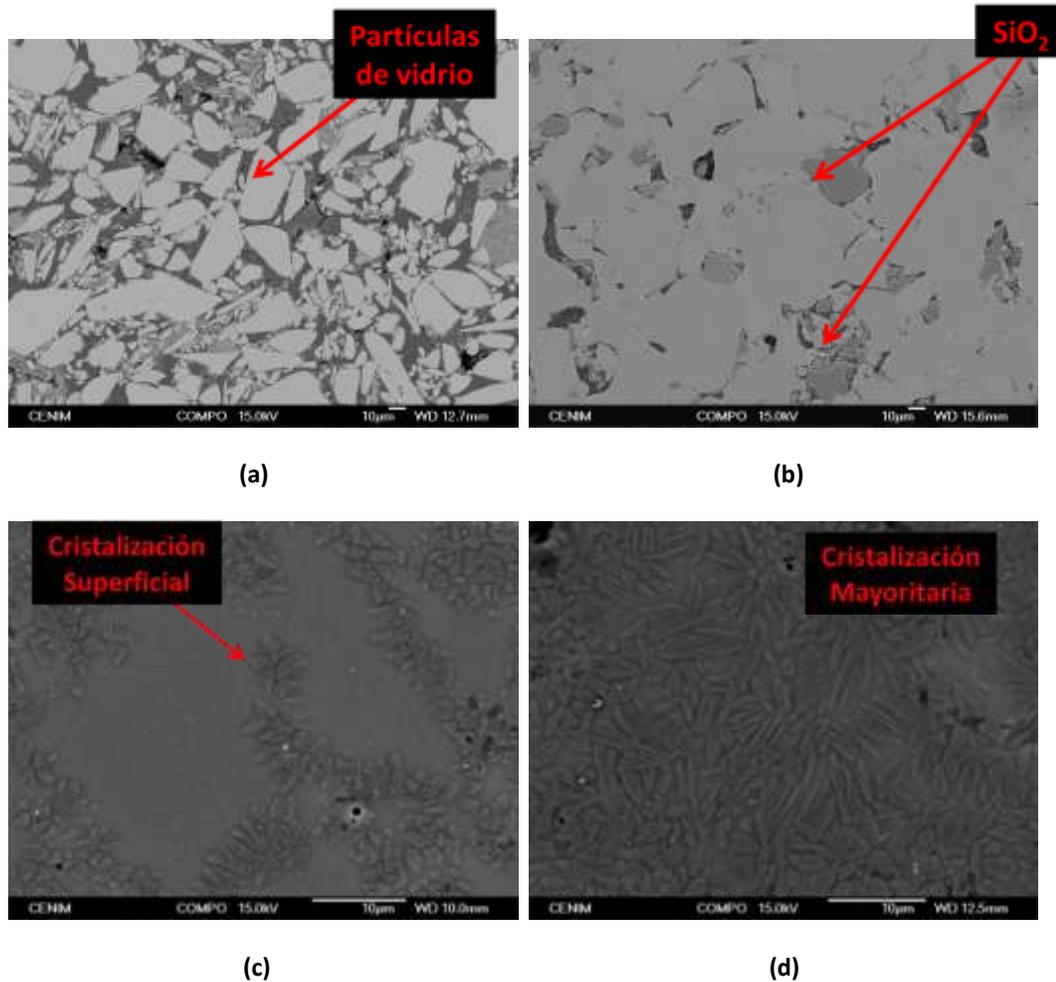


Figura 43. Micrografías del vidrio V5 a los tratamientos térmicos: (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C y (d) 950°C, con un tiempo de residencia de 20 minutos a cada temperatura.

En las micrografías se puede observar la evolución del material respecto a la temperatura. Se aprecian los granos de vidrio (a), la sinterización de éstos (b) la pérdida del borde de grano seguido de la formación de cristales de manera superficial (c), hasta la cristalización mayoritaria (d), dando como resultado un material vitrocerámico.

En la micrografía (c) que corresponde al tratamiento de 900°C/20 minutos, se aprecia el inicio de cristalización de la fase tipo piroxeno, dióxido ferroso determinada

por EDS (ver sección 5.6.5.1.1) y DRX (Apéndice D). En la micrografía (d) se observa cristalización mayoritaria de la fase anterior.

Con MEB se corroboró que el tratamiento elegido para la obtención del vitrocerámico con más fase cristalina desarrollada, fue a 950°C durante 20 minutos, lo cual se había vislumbrado mediante DRX.

En la Figura 44 se muestran micrografías del vitrocerámico V5 atacadas con HF al 5%, en donde se aprecia la estructura tipo dendrita que presenta la fase cristalina en el vitrocerámico obtenido.

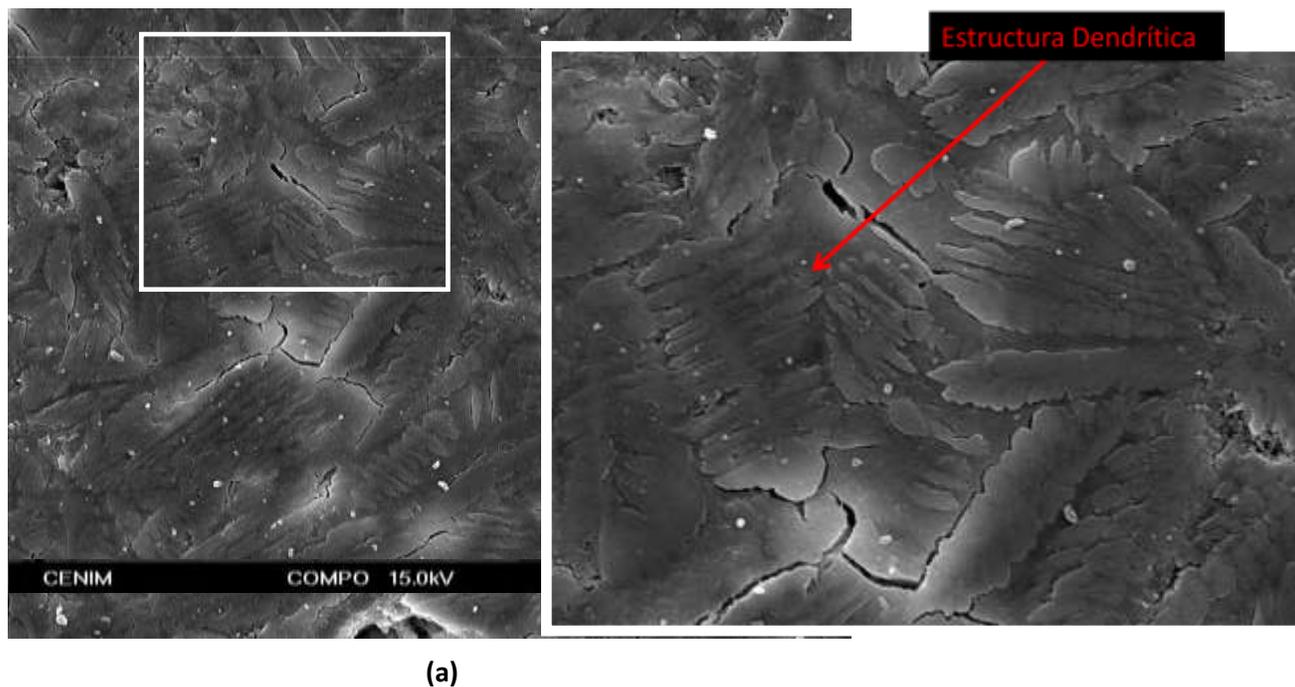


Figura 44. Micrografía del vidrio V5 tratado térmicamente a 950°C por 20 minutos y atacado con HF al 5%. (a) Vista a 2500X, (b) Vista a detalle 5500X.

5.6.5.1.1 Análisis semi-cualitativo de fases mediante el detector de energías dispersivas (EDS).

En la Figura 45 se observa la micrografía de la muestra tratada térmicamente a 800°C durante 20 minutos, a la cual se efectuó el análisis por EDS. Los componentes mayoritarios presentes en las partículas de vidrio se aprecian en el esquema de la Figura 46.

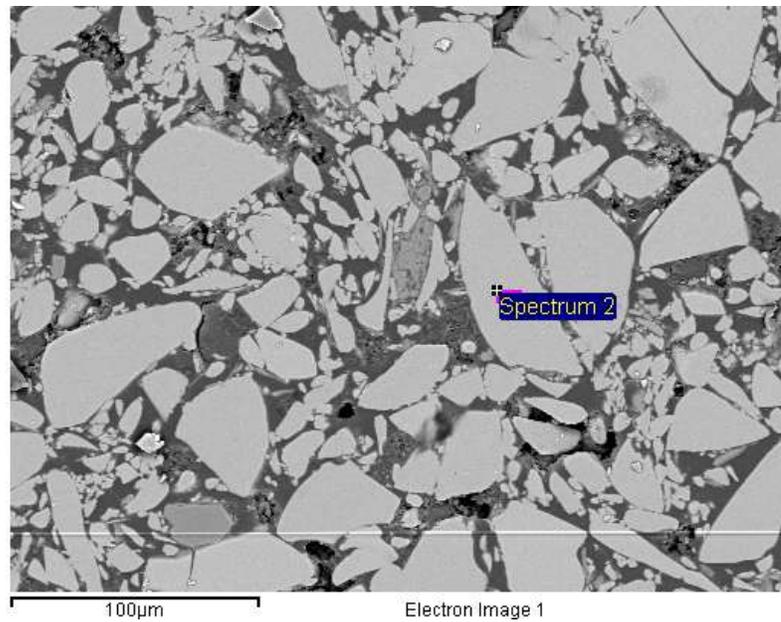


Figura 45. Micrografía del vidrio V5 tratado térmicamente a 800°C con un tiempo de residencia de 20 minutos.

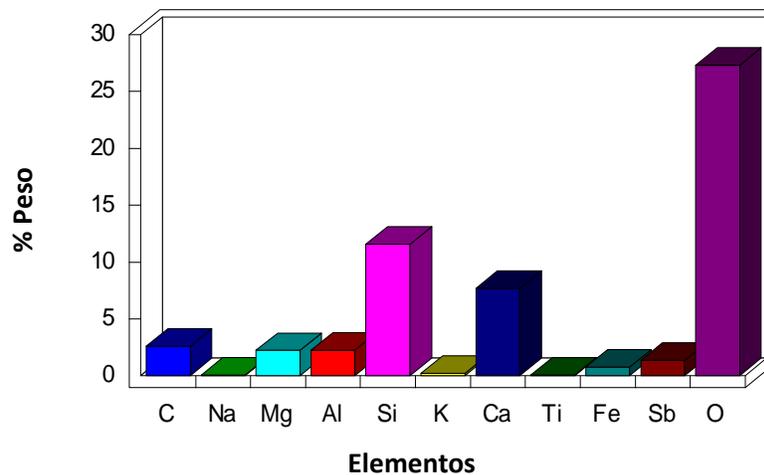


Figura 46. Porcentajes en peso de los elementos presentes en el vidrio V5 tratado térmicamente a 800°C por 20 minutos.

En la Figura 46 se observa que los elementos presentes en mayor cantidad corresponden a los componentes del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, base de la presente investigación.

En la Figura 47 se observa la micrografía de la muestra tratada térmicamente a 950°C durante 20 minutos (el mejor vitrocerámico), a la cual se efectuó el análisis por EDS. En la misma se indican las fases presentes: vidrio residual y fase cristalina.

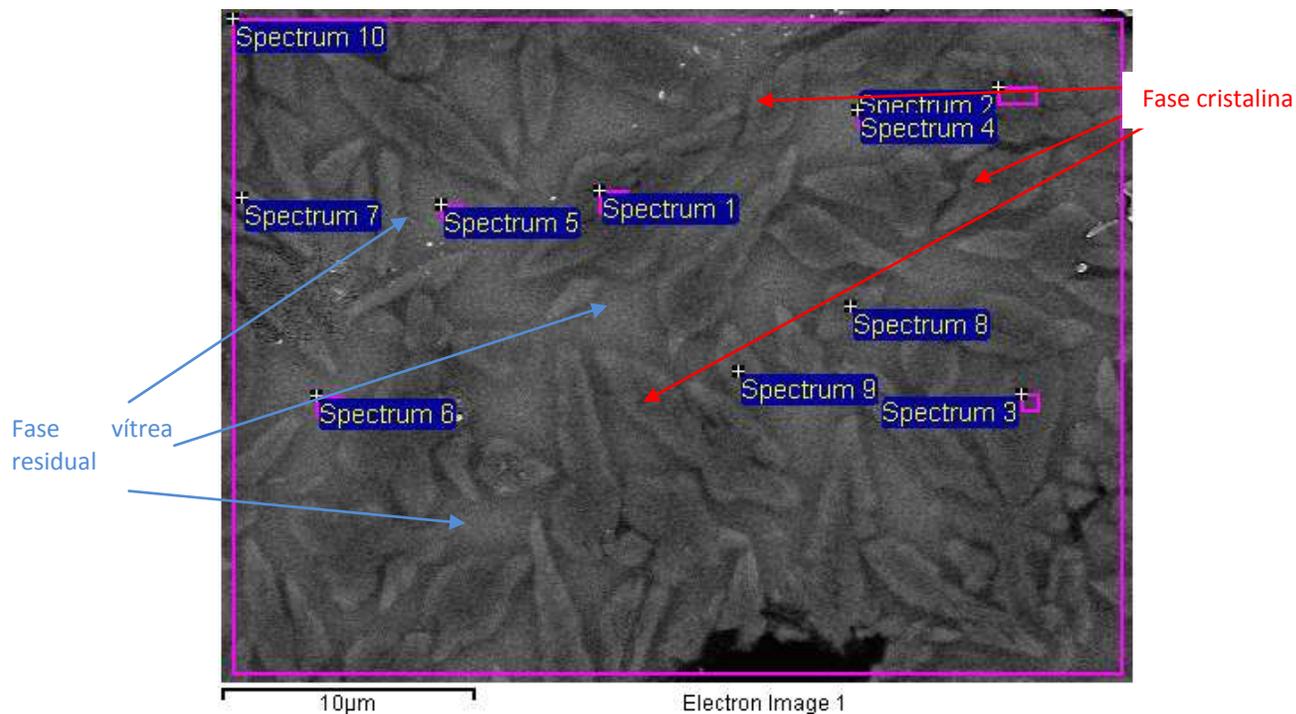


Figura 47. Micrografía del vitrocerámico V5 tratado térmicamente a 950°C por 20 minutos.

En los resultados de EDS realizados se observó claramente una variación de composición entre las fases vítrea y cristalina, sobre todo en el contenido en MgO, siendo la fase cristalina la que contenía mayor proporción de éste (ver Apéndice E).

También por EDS se realizó un análisis general promedio de la composición de la muestra, tomando como área de análisis toda la mostrada en la micrografía. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla XIV.

Tabla XIV. Análisis promedio obtenido por EDS, de la composición del vitrocerámico V5 tratado a 950°C durante 20 minutos.

Elemento	Porcentaje en peso
Mg	4.26
Al	4.98
Si	23.83
K	0.35
Ca	18.14
Ti	0.54
Fe	1.43
Sb	3.37
O	43.12
Total	100.00

4.6.6 Durabilidad química

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

El vidrio es resistente a casi todos los productos químicos a temperatura ambiente, no obstante, esto no significa que no sea atacado, sino que la reacción se da a velocidades muy bajas y normalmente decrecen con el paso del tiempo.

El ácido fluorhídrico se destaca de entre los reactivos químicos más usuales, por atacar rápidamente a los vidrios de silicato. Este ácido ataca concretamente al retículo

de sílice generando tetrafluoruro de silicio gaseoso (SiF_4) o ácido fluosilícico (H_2SiF_6), un ácido fuertemente ionizado en agua [].

La durabilidad química de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos fue ensayada en soluciones de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y ácido clorhídrico (HCl) ambas a 95°C , por un lapso de 24 horas, monitoreando la pérdida de peso cada tres horas.

La finalidad de realizar esta prueba fue comparar la resistencia del vidrio de partida vs. el del vitrocerámico en dos medios corrosivos: uno básico y otro ácido.

En las Figuras X y Y se representa el ataque que sufrió tanto el vidrio de partida (V5) como el vitrocerámico sintetizado a partir del vidrio de partida (V5), el cual contenía x% de Sb_2O_3 y X% de Fe_2O_3 en su composición y fue tratado térmicamente a 950°C por 20 minutos., en términos de la pérdida de peso respecto al tiempo, en contacto con cada medio.

La prueba de durabilidad en medio ácido y básico a 95°C demostró lo siguiente:

Los resultados de este estudio vislumbraron la posibilidad de elaborar materiales vitrocerámicos a partir de residuos industriales de alto volumen de generación en la zona noreste de México, comercialmente competitivos en el mercado actual.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

El uso de residuos industriales para la producción de vitrocerámicos es viable sólo si se realiza un ajuste de la composición, para adecuar las proporciones de los constituyentes a la fase piroxeno. En este trabajo el ajuste de composición nominal fue de: 54.18% de SiO_2 , 23.72% de CaO , 8.87% de MgO , 9.72% de Al_2O_3 y 3.5% de otros componentes con respecto a la composición objetivo del proyecto, ubicada en el centro del campo primario de la fase piroxeno, que fue 55% de SiO_2 , 25% de CaO , 10% de MgO y 10% de Al_2O_3 .

La composición que presentó la menor temperatura de pico de cristalización de los vidrios estables obtenidos, fue el vidrio V5 al que se le agregó 1.5% de Sb_2O_3 y 2%

de Fe_2O_3 , criterio por el cual se eligió como vidrio de partida. Se eligió también el vidrio V8 (2% Sb_2O_3 y 6% Fe_2O_3) únicamente con fines comparativos.

Se amplió el estudio cinético de la formación de vitrocerámicos al obtenerse los valores de parámetros de energía de activación, parámetro de Avrami y factor de frecuencia.

La energía de activación para la cristalización calculada para la composición nominal antes mencionada fue de 111 kJ/mol para el vidrio V5. Se logró disminuir la energía de activación alrededor de un XX% en comparación con el vidrio sin agentes nucleantes reportada en estudios previos.

El valor obtenido del parámetro de Avrami ($n= 1.43$) indica que el tipo de crecimiento cristalino existente en el vitrocerámico es unidireccional, es decir, superficial.

El resultado obtenido al calcular el valor de frecuencia fue de $\nu=2.39 \times 10^{-23}/\text{min}$. Este parámetro está relacionado con la vibración de las moléculas al cambiar de estado, en este caso durante la transición de estado amorfo a cristalino.

La adición de Sb_2O_3 y Fe_2O_3 en el vidrio V5, no lograron cambiar el mecanismo de cristalización, de superficial a volumétrico.

Los óxidos añadidos (Sb_2O_3 y Fe_2O_3) tanto al V5 como al V8, no lograron cambiar el mecanismo de cristalización, de superficial a volumétrico.

Se observó que para el vitrocerámico V5 la cristalización se favoreció a tamaños de partícula menores de 63 micrones.

A partir del estudio TTT se definieron las condiciones de tratamiento de 950 °C y 20 minutos, bajo las cuales se fabricó el vitrocerámico con la mayor proporción de fase cristalizada. Esto se confirmó en las micrografías obtenidas en MEB de Emisión de Campo.

La resistencia a la flexión fue superior en el vitrocerámico V5 (128 MPa), en comparación con el vidrio V5 (100 MPa).

El módulo de Young de los vidrios y vitrocerámicos sintetizados fue mayor con respecto a materiales comerciales. El módulo de Young de los materiales obtenidos varió en el intervalo de 110-130 GPa, mientras que los valores de materiales comerciales (vidrio calizo, granito, ladrillo y concreto) se encuentran en el intervalo de 14-72 GPa.

El vitrocerámico V5 presentó una absorción de agua comparable a la del gres porcelánico, 0.18 y 0.1-0.3%, respectivamente. Esto es indicativo de la poca porosidad y

buen sinterizado del material, lo que sugiere que el material es resistente al manchado y a la aparición de grietas causadas por la incorporación de agua en los poros, y la posterior expansión de ésta, durante la exposición en climas gélidos.

De acuerdo al análisis por DRX se presume que la fase piroxeno desarrollada fue dióxido ferroso.

La observación de las micrografías de barrido electrónico corroboró que el mecanismo de cristalización fue del tipo superficial, lo cual está en completo acuerdo con los parámetros calculados con la ecuación de Avrami.

Con la presente investigación se concluye que los materiales obtenidos utilizando ceniza volante, arena de cuarzo y dolomita, poseen propiedades que los hacen adecuados para su uso en la industria de la construcción, ya que son materiales homogéneos que presentan buenas propiedades tecnológicas (resistencia a la flexión, módulo de Young, dureza, absorción de agua, densidad y microestructura).

REFERENCIAS

1. Donald I. W. *Waste Immobilization in Glass and Ceramics Based Hosts*, Ed. Wiley. United Kingdom (2010).
2. SEMARNAT. *El medio ambiente en México en 2009*, en resumen (2009).
3. SIMEPRODE. Comunicación personal (2009).
4. ONU-*Informe Brundtland*. Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (1987).
5. Elías X. "Reciclaje de Residuos Industriales" Ediciones Díaz de Santos. 2da. Edición. España (2009).
6. Álvarez-Méndez A. *Estudio cinético de la formación de vitrocerámicos a partir de residuos sólidos inorgánicos industriales*. Tesis Doctoral UANL-FCQ. México (2004).
7. Bereznoi A.I. *Glass-ceramics and Photo-sitalls*. Plenum Press. NY (1970).
8. Shelestak L.J., Chavez R.A., Mackenzie J.D. and Dunn B. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 27: 83 (1978).
9. Fernández Navarro J.M. *El Vidrio*. Tercera Edición. CSIC, Madrid (2003).

10. Shelby James E., *Introduction to Glass Science and Technology*. RSC Paperbacks. The Royal Society of Chemistry (2002).
11. Moreira M. L., Pianaro S. A., Cava S. S., Tebcherani S. M., Díaz-Mora N., Núñez I., Peiró M., Navarro E., Carda J. B. *Desarrollo de materiales vitrocerámicos de elevada dureza basados en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$* . Tecnología Cerámica. Edición Especial Cevisama. Consulta: 2009.
12. Tanaka M., Suzuki S. *β -wollastonite Precipitated Glass Ceramic Synthesized from Waste Granite*. Journal of the Ceramic Society of Japan. 107:627-632 (1999).
13. Wolfram Höland y George Beall. *Glass-ceramic Technology*. The American Ceramic Society (2002).
14. Min'ko N. I, Nemel'yanova S. *Decorative Glass Ceramic Materials Simulating Semiprecious Stones*. Glass Ceramic. 55: 243-245 (1998).
15. Tanaka Minoru. *CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-ceramics of the Composition Based on Inorganic Waste*. Journal of the Ceramic Society of Japan. 112: 655-660 (2004).
16. He F., Xu C., Yuan J. *Study on the Composition structure- performance of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Ceramic*. Journal of Wuhan University of Technology. 20: 28-31 (1998).
17. Qingbo Tian, Wei Li, Yue Wang. *Influences of ZnO Doping on Crystallization of SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO Glass ceramics*. Journal of the Chinese Ceramic Society. 34: 495-499 (2006).
18. He F., Lou G., Hao X. *Studies on CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Black Decorated Glass-ceramics*. Material Science and Technology. 13:150-152,157 (2005).

19. Tomohiro Toya, Yoshihiro Tamura, Yoshikazu Kameshima and Kiyoshi Okada. *Preparation and Properties of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-ceramics from Kaolin Clay Refining Waste (Kira) and Dolomite*. *Ceramics International*. 30: 983-989 (2004).
20. Ray C.S., Huang W. and Day D.E. *Crystallization kinetics of lithia-silica glasses: Effect of composition and nucleating agent*. *Journal of the American Ceramic Society*. 70: 599-603 (1987).
21. Ray C.S., Huang W. and Day D.E. *Crystallization kinetics of lithia-silica glass: Effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques*. *Journal of the American Ceramic Society*. 74: 60-66 (1991).
22. Xu X.J., Ray C.S. and Day D.E. *Nucleation and crystallization of Na₂O·2CaO·3SiO₂ glass by differential thermal analysis*. *Journal of the American Ceramic Society*. 74: 909-914 (1991).
23. Bansal N.P., Doremus R.H., Bruce A.J. and Moynihan C.T. *Kinetics of crystallization of ZrF₄-BaF₂-LaF₃ glass by differential scanning calorimetry*. *Journal of the American Ceramic Society*. 66: 233-238 (1983).
24. Marotta A., Buri, A. Branda, F. and Saiello, S. *Nucleation and crystallization of Li₂O·2SiO₂ glass –A DTA study, in Advances in Ceramics*. Edited by Simmons, J.H., Uhlmann, D.R. and Beall, G.H. American Ceramic Society, Columbus, OH. 4: 146-152 (1982).

25. Matusita K. and Sakka S. *Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis –Criterion on application of Kissinger plot*. Journal of Non-Crystalline Solids. 38-39: 741-746 (1980).
26. Sestak J. *The applicability of DTA to the study of crystallization kinetics of glasses*. Physics and Chemistry of Glasses. 15: 137-140. (1974).
27. Romero M., Rawlings R. D. and Rincón J. Ma. *Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration*. Journal of the European Ceramic Society, 19: 2049-2058 (1999).
28. Pisciella P., Crisucci S., Karamanov A., and Pelino M. *Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes*. Waste Management, (N.Y.) 21: 1-9 (2001).
29. Scarinci G., Brusatin G., Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I., Colombo P., Hreglich S. and Dall'Igna R. *Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres*. Journal of the European Ceramic Society, 20: 2485-2490 (2000).
30. Sheng J. *Vitrification of borate waste from nuclear power plant using coal fly ash*. (II) Leaching behavior of the FA30 glass. Fuel, 81:253-256 (2002).
31. Ching-Ching T., Yung-Yen K., Tsair-Fuh H., Deng-Lain L. and Yuh-Jenq Y. *Treatment of radioactive wastes by plasma incineration and vitrification for final disposal*. Journal of Hazardous Materials, 58: 207-220 (1998).

32. García Verduch, A. *Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas*. Jornadas científicas sobre Cerámica y Vidrio. Ed. Sección de Ciencia Básica de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Y Universidad de Oviedo. Oviedo (1980).
33. Réaumur M. *The art of making a new type of porcelain by very simple and easy methods of transforming glass into porcelain*. Part. I. Memoires de l'Academie des Sciences. 139: 370-388 (1739).
34. Rincón J. Ma. y Romero M. *Los materiales vitrocerámicos en la construcción*. Lab. Materiales Vitrocerámicos. Materiales de la Construcción Vol. 46: 242-243. IETCC-CSIC, Madrid, España (1996).
35. Öveçoğlu M. L., Kuban B. and Özer H. *Characterization and Crystallization Kinetics of a Diopside-Based Glass-Ceramic Developed from Glass Industry Raw Materials*. Journal of the European Ceramic Society 17: 957-962 (1997).
36. Kamaranov A., Pisciella P. and Pelino, M. *The Effect of Cr₂O₃ as a Nucleating Agent in Iron-rich Glass-ceramics*. Journal of the European Ceramic Society. 19: 2641-2645 (1999).
37. Salgado S., Perez C., Diaz, C., Banuelos J.G. and Saniger J.M. *Residues as alternative raw materials in glass ceramic*. Proceedings of the International Symposium, Ottawa, ON, Canada. p. 309-314 (2000).
38. Romero M. y Rincón J. M. *El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 39 [1]:155-163 (2000).

39. Álvarez-Méndez A., Torres-González L.C., Alvarez N. and Torres-Martinez L.M. *Kinetic Thermal Analysis of Glass Ceramics from Industrial Wastes*. Journal of Non-Crystalline Solids 329: 73-76 (2003).
40. Karamanov A., Pelino M. and Hreglich A. *Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes-part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallization*. Journal of the European Ceramic Society, 23: 827-832 (2003).
41. Kavouras P., Komninou Ph., Chrissa K., Kaimakamis G., Kokkou S., Paraskevopoulos K. and Karakostas Th. *Microstructural changes of processed vitrified solid waste products*. Journal of the European Ceramic Society, 23: 1305-1311 (2003).
42. Francis A. A. and Youssef N. F. *Glass-ceramic from industrial waste materials*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 33: 236-241 (2004).
43. Bernardo E., Varrasso, M. Cadamuro, F. and Hreglich S. *Vitrification of wastes and preparation of chemically stable sintered glass-ceramic products*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352: 4017-4023 (2006).
44. Erol M., Küçükbayrak S. and Ersoy-Meriçboyu A. *Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization*. Chemical Engineering Journal, 132: 335-343 (2007).
45. Yang H., Chen C., Sun H., Lu H. and Hu X. *Influence of heat-treatment schedule on crystallization and microstructure of bauxite tailing glass-ceramics coated on tiles*. Journal of Materials Processing Technology 197: 206-211 (2008).

46. Bernardo, E., Esposito, L., Rambaldi, E., Tucci A. and Hreglich S. *Recycle of waste glass into "Glass-Ceramic Stoneware"*. Journal of the American Ceramic Society. 91[7]: 2156-2162 (2008).
47. Xie J., Long, X., Cheng, J. and Li, H. *Effect of Al_2O_3 content on residual stress and properties of CAS Glass-ceramics*. Journal of Wuhan University of Technology- Material of Science Edition, 889-892 (2008).
48. Mingsheng M.; Wen N.; Yali W.; Xuan L.; Fengmei L. and Zhongjie W. *Crystallization behavior and kinetics of TiO_2 and Cr_2O_3 doped glass ceramics produced from nickel residue*. Journal of the Chinese Ceramic Society. 37: 609-615 (2009).
49. Ikeda H., Yoshikawa A., Hiratsuka A., Tsujino R., Kinoshita H., Kawamura R., Kakayama Y. and Iguchi M. *Development of high strength fly ash glass-ceramic by concrete sludge addition*. Journal of High Temperature Society, 35: 45-49 (2009).
50. Ray C. S. and Day D. E. *Nucleation and Crystallization in glasses as determined by DTA*. Ceramic Transactions, 30: 207-233(1993).
51. Ray C. S. and Day D. E. *Determining the Nucleation rate curve for lithium disilicate glass by Differential Thermal Analysis*. Journal of the American Ceramic Society, 73[2]: 439-42 (1990).
52. Xu X.J., Ray C.S. and Day D.E. *Nucleation and Crystallization of $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ Glass by Differential Thermal Analysis*. Journal of the American Ceramic Society, 74: 909-914 (1991).

53. Marotta A., Buri A., Branda F. and Saiello S. *Nucleation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ Glass -A DTA study*, in *Advances in Ceramics*. Ed. by Simmons, J.H., Uhlmann, D.R. and Beall, G.H. American Ceramic Society, 4: 146-152. Columbus, OH (1982).
54. Norma UNE, Wikipedia. Consulta: 20 de abril de 2011, 10:30 hrs. URL: es.wikipedia.org/wiki/Norma_UNE
55. Nakashima K., Noda K. and Mori K. *Time-Temperature-Transformation diagrams for borosilicate glasses and preparation of chemically durable porous glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 80: 1101-1110 (1997).
56. Cantalini C. and Pelino M. Characterization of crystal phases, morphology and crystallization processes in lithium aluminosilicate glass-ceramic. Journal of Materials Science, 27: 448-452 (1992).
57. Uhlmann D. R. A kinetic treatment of glass formation. Journal of Non-Crystalline Solids, 7: 337-348 (1974).
58. Weinberg M.C. "Nose Method" of calculating critical cooling rates for glass formation. Journal of the American Ceramic Society, 72: 2054-2058 (1989).
59. Romero M., Rincón J. M., Rawlings R. D. and Boccaccini A. R. *Use of vitrified incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics*. Materials Research Bulletin, 36: 383-395 (2001).
60. Norma Española: UNE 843-1: 60. *Cerámicas técnicas avanzadas, cerámicas monolíticas, propiedades mecánicas a temperatura ambiente*. Parte 1: Determinación de la resistencia a la flexión.

61. Balanza hidrostática. URL: www.basculasbalanzas.com/tipos/hidrostatica.html
62. Karamanov A. and Pelino M. *Evaluation of the Degree of Crystallization in Glass-ceramics by Density Measurements*. Journal of the European Ceramic Society, 19: 649-654 (1999).
63. Norma ASTM: C 373-88 (Reapproved 1999). *Standard Test for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*.
64. Aballe M., López Ruíz J., Badía J. M., Adeva P., Blánquez M. J., Barba C., Cuevas L., Herrera I., Ibañez J., Montero E., Pardo C., Llopis J., Piqueras F. J., Rincón J. Ma., Romero M., Santamaría I., Soriano J. y Villanueva A. *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos-X*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Editorial Rueda. (1996).
65. Lara V. J. A., Ibarra J., y Torres-Martínez L. M. *Análisis microestructural de un vitrocerámico empleando el Método de Rietveld*. Ciencia UANL, volumen VIII no. 1: 39-45. Universidad Autónoma de Nuevo León. Monterrey, México (2005).
66. Mineral Data www.webmineral.com. Consulta:
67. SACMI, Asociación Española de Técnicos Cerámicos. *Tecnología cerámica aplicada*. Volumen I. Castellón de la Plana: Faenza Editrice Ibérica, 2004.
68. Romero M., Kovacova M., Rincón J. Ma. *Effect of particle size on kinetics crystallization of an iron-rich glass*. Journal of Materials Science, 43: 4135-4142 (2008).

69. Li W., Mitchell B. *Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses*.
Journal of Non- Crystalline Solids, 255: 199-207 (2007).
70. Método de sinterización- cristalización.
<http://cv1.sim.ucm.es/portal/tool/ceb1e8f0-90db-49ea-0037-fed1a519faff?pageName=%2Fsite%2Fportal-9993602-1%2Fsinterizaci%C3%B3n+y+cristalizaci%C3%B3n+de+polvos+v%C3%ADtreos&action=view&panel=Main&realm=%2Fsite%2Fportal-9993602-1> Consulta: Julio 11, 2011; 21:34 hrs.
71. Cotton, F. y Wilkinson G. *Química inorgánica avanzada*. Editorial Limusa. México, 2008. Pág. 908.
72. WebElements Periodic Table of the Elements.
(<http://www.webelements.com/iron/>) Consulta: Julio 7, 2011; 17:30 hrs.
73. Varshneya Arun K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Academic Press, Inc. San Diego. (1994) Pág. 43.