



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**



*OBTENCIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE CENIZA
VOLANTE PARA SU USO EN LA INDUSTRIA DE LA
CONSTRUCCIÓN.*

Tesis para optar al grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

HÉCTOR RUBÉN GUZMÁN CARRILLO

Ingeniero Civil, Facultad de Ingeniería civil, UMSNH. Octubre de 2010.

Asesor: Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes

Co-asesores: Dra. Maximina Romero Pérez

Dr. Jesús Ma. Rincón López

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC)
Madrid, España.

ENERO 2013

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	5
DEDICATORIA	6
INDICE DE TABLAS	7
INDICE DE FIGURAS	9
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
Capítulo I	14
1. Introducción	14
1.1. Hipótesis	15
1.2. Objetivos	15
1.2.1 Objetivo general	15
1.2.2 Objetivos particulares	15
Capítulo II	17
2. Revisión y discusión del estado del arte	17
2.1 Vidrio	17
2.1.1 Definición	17
2.2 La estructura del vidrio	18
2.2.1 Modelo del retículo al azar	18
2.3 Desvitrificación	19
2.3.1 Definición	20
2.3.2 Nucleación	20
2.3.2.1 Nucleación homogénea	20
2.3.2.2 Nucleación heterogénea	22
2.3.3 Crecimiento de cristales	22
2.3.4 Cristalización	24
2.4 Vitrocerámicos	24
2.4.1 Rutas de procesamiento en la producción de materiales vitrocerámicos	27
2.4.1.a Método convencional (dos etapas)	27
2.4.1.b Método convencional modificado (una etapa)	28
2.4.1.c Método petrúrgico	29
2.4.1.d Tecnología de polvos	29
Capítulo III	32
3. Desarrollo experimental	32
3.1 Materias primas	33
3.1.1 Ceniza volante	33
3.1.2 Escoria metalúrgica	33
3.2 Obtención del vidrio	34

3.3	Estudio de cristalización	36
3.3.1	Viabilidad del vidrio para la formación de materiales vitrocerámicos	36
3.3.1.a	Método de Ginsberg	37
3.3.1.b	Método de Lebedeva	37
3.4	Mecanismo de cristalización preferente y energía cinética de cristalización	39
3.5	Microscopia de calefacción y determinación del diagrama TTT	40
3.6	Caracterización de los materiales vitrocerámicos formados	41
3.6.1	Propiedades físicas	42
3.6.2	Propiedades mecánicas	43
3.7	Técnicas y equipos	45
3.7.1	Análisis granulométrico	46
3.7.2	Análisis químico	46
3.7.3	Análisis por difracción de rayos X	46
3.7.4	Análisis microestructural	46
3.7.5	Análisis termogravimétrico (Tg) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)	47
	Capítulo IV	48
4.	Resultados	48
4.1	Análisis de la ceniza volante	48
4.1.1	Análisis mineralógico	48
4.1.2	Análisis químico	49
4.1.3	Clasificación de la ceniza (ASTM)	50
4.1.4	Análisis granulométrico	51
4.1.5	Análisis microestructural	52
4.1.6	Análisis térmico de la ceniza	53
4.1.7	Cálculo de la temperatura de fusión teórica de la ceniza volante	54
4.2	Análisis de la escoria metalúrgica	55
4.2.1	Análisis mineralógico	55
4.2.2	Análisis químico	56
4.2.3	Análisis térmico	57
4.2.4	Cálculo de la temperatura de fusión teórica de la escoria BOF	57
4.3	Obtención del vidrio	58
4.4	Estudio de cristalización	64
4.4.1	Viabilidad del vidrio original para la formación de materiales vitrocerámicos	64
4.5	Localización del vidrio en diagramas de composición ternarios	66
4.5.1	Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O	67
4.5.2	Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	68

4.5.3 Sistema SiO ₂ -CaO-MgO	69
4.6 Mecanismo de cristalización preferente y energía cinética de cristalización	70
4.7 Tratamientos térmicos y determinación de la curva TTT	74
4.8 Caracterización de los materiales vitrocerámicos formados	84
4.8.1 Caracterización microestructural	84
4.8.2 Propiedades físicas	92
4.8.3 Propiedades mecánicas	96
4.9 Clasificación de los materiales vitrocerámico de acuerdo a la norma UNE-EN 14411	100
Capítulo V	101
5. Conclusiones	101
5.1 Respecto a las materias primas y el vidrio	101
5.2 Respecto a los materiales vitrocerámicos	101
Capítulo VI	104
6. Bibliografía	104

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis papás por su inmenso amor, paciencia y apoyo. Por estar siempre ahí cuando los necesito. A mi hermana por sus consejos y conversaciones que tanto me han hecho crecer como persona.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca brindada.

A mi asesora, la Doctora Ena Athenea Aguilar Reyes por proponerme trabajar en un tema por demás interesante. Mi agradecimiento por su apoyo para la culminación de este proyecto.

Al Doctor José Carlos Rubio por sus invaluable consejos, estímulo, apoyo e interés por mi formación.

A la Doctora Sandra Bribiesca Vázquez y a la administración de la termoeléctrica de Petacalco por la proporción de las materias primas.

Al Doctor Juan Manuel Pérez por su ayuda en la caracterización térmica, tecnológica y mecánica de los materiales durante mi estancia en el Instituto Torroja. A la Sra. Ma. Pilar Díaz Díaz por su apoyo técnico en la preparación de las muestras.

A mis amigos que me apoyaron, con los cuales he compartido tantos gratos momentos.

A los amigos hechos durante mi estancia, que tanta suerte tuve de haberlos conocido, Raquel Casasola, Ma. Isabel Martín, Marisol Hernández y Eduardo Fernández que tanto me enseñaron y compartieron conmigo. Al Doctor Jesús Ma. Rincón por sus conversaciones tan enriquecedoras, su apoyo así como su aprobación para mi estadía en el Grupo de Investigación de Materiales Vítreos y Cerámicos del Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. A la Doctora Maximina Romero Pérez, Nina, por compartir su invaluable tiempo y conocimiento, por su dedicación en el desarrollo del presente proyecto de investigación y las horas empleadas en la discusión de los resultados, por su gran apoyo así como haberme permitido conocer a excelentes personas que integran el Grupo de Trabajo y sobre todo, por su gran amistad.

A todos, de la manera más sincera, GRACIAS.

DEDICATORIA

A mis padres, Carlos y Virginia.

A mi hermana Karla.

Morelia, Michoacán, México; Enero, 2013.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III-1: Rango de tamaño de partícula del vidrio CEC653510	37
Tabla IV-1: Análisis por ICP de la ceniza volante procedente de Petacalco, Guerrero, México	47
Tabla IV-2: Clasificación de la ceniza de acuerdo con la ASTM C618	48
Tabla IV-3: Cálculo de la temperatura de fusión de la ceniza volante	51
Tabla IV-4: Análisis por FRX de la escoria metalúrgica procedente de Lázaro Cárdenas, Michoacán, México	53
Tabla IV-5: Cálculo de la temperatura de fusión para la escoria BOF	55
Tabla IV-6: Temperatura de fusión para diferentes relaciones ceniza-escoria	56
Tabla IV-7: Diferentes vidrios y su respectivo comportamiento físico	57
Tabla IV-8: Diferentes vidrios con su respectivo comportamiento físico	57
Tabla IV-9: Análisis por FRX del vidrio CEC653510	60
Tabla IV-10: Índices de acuerdo al método de Ginsberg	61
Tabla IV-11: Índices de acuerdo al método de Lebedeva	62
Tabla IV-12: Parámetros de acuerdo con el método de Rasching-Tschetveritkov	62
Tabla IV-13: Composición original y normalizada para un sistema de tres óxidos principales	64
Tabla IV-14: Composición original y normalizada para un sistema de tres óxidos principales	65
Tabla IV-15: Composición original y normalizada para un sistema de tres óxidos principales	66
Tabla IV-16: Cálculos para obtener el valor de E de acuerdo con el método de Kissinger	69
Tabla IV-17: Puntos fijos de viscosidad para el vidrio CEC653510	72
Tabla IV-18: Medidas numéricas descriptivas para los valores de porosidad abierta	89
Tabla IV-19: Medidas numéricas descriptivas para los valores de contracción lineal	90
Tabla IV-20: Medidas numéricas descriptivas para los valores de absorción de agua	91
Tabla IV-21: Medidas numéricas descriptivas para los valores de resistencia a flexión en tres puntos	93
Tabla IV-22: Microdureza Vickers Hv, Módulo de elasticidad, E, e Intensidad de esfuerzos K_{IC} de los materiales vitrocerámicos	93
Tabla IV-23. Resumen de las propiedades obtenida para los materiales vitrocerámicos	95
Tabla IV-24: Comparación de un material vitrocerámico comercial, rocas naturales y el vitrocerámico CEC1110-5	95

Tabla IV-25: Requisitos y clasificación de los materiales vitrocerámicos
de acuerdo a UNE-EN 14411

96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Representación plana esquemática de la estructura del SiO ₂ : a) Red con una ordenación periódica, correspondiente a una fase cristalina; b) retículo al azar de sílice vítrea. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro [SiO ₄] se encuentra situado en un plano inferior o superior al de la figura	18
Figura 2.2. Variación de la velocidad de nucleación y crecimiento de cristales en función de la temperatura del fundido	22
Figura 2.3. Vitrocerámico a partir de un vidrio, a) formación de núcleos, a) crecimiento del cristal en los núcleos, c) microestructura de un vitrocerámico	24
Figura 2.4. Evolución de la microestructura de un vidrio a un vitrocerámico por a) cristalización en volumen a partir de un trozo y b) cristalización por sinterización-cristalización a partir de polvo de vidrio	25
Figura 2.5. Cristalización de un vidrio para formar un vitrocerámico, a) dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con respecto al tiempo, presentando un solapamiento despreciable y b) tratamiento térmico en dos etapas	26
Figura 2.6. Cristalización de un vidrio para formar un vitrocerámico utilizando un tratamiento térmico de una sola etapa, a) dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con respecto al tiempo, presentando un solapamiento significativo y b) tratamiento térmico en una única etapa	27
Figura 3.1. Diagrama de flujo sobre el desarrollo experimental llevado a cabo	30
Figura 3.2. Curva de viscosidad en función de la temperatura con algunos puntos fijos e intervalos de viscosidad	32
Figura 3.3. Esquema del ciclo de fusión para la obtención del vidrio	33
Figura 3.4. Diagrama de Ginsberg	35
Figura 3.5. Diagrama de Lebedeva	36
Figura 3.6. Esquema de las dimensiones requeridas para la prueba de flexión a tres puntos (a) y la ubicación de la aplicación de la carga en dicha prueba (b)	41
Figura 3.7. Indentación Vickers mostrando las diagonales y la presencia de grietas	43
Figura 3.8. Indentación Knoop mostrando las diagonales	43
Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X de la ceniza procedente de termoeléctrica de Petacalco	46
Figura 4.2. Distribución acumulada y frecuencia del tamaño de partícula de la ceniza volante	49

Figura 4.3. Micrográficas por MEB mostrando la morfología de la ceniza tal y como fue recibida	50
Figura 4.4. Curvas de análisis térmico simultáneo, TG/DSC, de la ceniza volante	51
Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X de la escoria de la acerera Mittal Steel	53
Figura. 4.6. Curvas de análisis térmico simultáneo, TG/DSC, de la escoria BOF	54
Figura. 4.7. Aspecto del vidrio CEC653510	58
Figura 4.8. Curvas de análisis térmico diferencial DSC en polvo (rojo) y volumen (azul) del vidrio CEC653510	59
Figura. 4.9. Patrón de difracción de rayos X del vidrio CEC653510	60
Figura 4.10. Diagrama de Ginsberg y localización del vidrio CEC653510 de acuerdo al método	61
Figura 4.11. Diagrama de Lebedeva y localización del vidrio CEC653510 de acuerdo al método	63
Figura 4.12. Localización de la composición normalizada del vidrio CEC653510 en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	64
Figura 4.13. Localización de la composición normalizada del vidrio CEC653510 en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	65
Figura 4.14. Localización de la composición normalizada del vidrio CEC653510 en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$	66
Figura 4.15. Curvas DSC para diferente tamaño de partícula del vidrio CEC653510 a una velocidad de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	67
Figura 4.16. Curva DSC para la fracción menor a $100\ \mu\text{m}$ a una velocidad de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$	68
Figura 4.17. Comportamiento del vidrio CEC653510 a diferentes velocidades de calentamiento	69
Figura 4.18. Gráfico para la obtención de la energía de activación de acuerdo al método de Kissinger	70
Figura 4.19. Ensayo de Microscopía de calefacción del vidrio CEC653510	72
Figura 4.20. Variación de la viscosidad-temperatura, porcentaje de contracción-temperatura por medio de Microscopía de calefacción	72
Figura 4.21. Placa de polvo de vidrio a una presión uniaxial de 40MPa	73
Figura 4.22. Diagrama TTT para la cristalización de los compactos del vidrio CEC: (○) amorfo; (Ø) inicio de cristalización; (●) cristalización total	74
Figura 4.23. Difractograma del vidrio CEC653510 después de 5 minutos en función de la temperatura	76
Figura 4.24. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 5 minutos	77

Figura 4.25. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 10 minutos	77
Figura 4.26. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 20 minutos	78
Figura 4.27. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 30 minutos	78
Figura 4.28. Grafico de la velocidad de cristalización del vidrio CEC653510 frente a la temperatura de tratamiento	79
Figura 4.29. Vidrio CEC a 100x: a) 750°C, 10 min, b) 800°C, 10 min, c) 1100°C, 5 min y d) 1130°C, 5 min	81
Figura 4.30. Vidrio CEC a 1000x: a) 750°C, 10 min, b) 800°C, 10 min, c) 1100°C, 5 min y d) 1130°C, 5 min	82
Figura 4.31. Vidrio CEC653510 tratado a 1100°C durante 5 minutos, donde se aprecia la cristalización superficial en las partículas	82
Figura 4.32. Mecanismo de cristalización superficial de una partícula de vidrio	83
Figura 4.33. Vidrio tratado a 750°C por 10 minutos donde se observan pequeños cristales inmersos en la matriz vítrea.; a) 18000x y b) 40000x	84
Figura 4.34. Vidrio CEC tratado a 1050°C por 5 minutos: a 4000x	84
Figura 4.35. Vidrio CEC tratado a 1100°C por 5 minutos donde se observan cristales hexagonales de nefelina, puntos 6,7 y 8	85
Figura 4.36. Vidrio CEC tratado a 1050°C por 5 minutos donde se observan cristales de nefelina y de gehlenita con crecimiento de tipo dendrítico	86
Figura 4.37. Mapeo químico del vidrio CEC tratado a 1050°C por 5 minutos	87
Figura 4.38. Muestra pulida del vidrio CEC tratado a 1100°C por 5 minutos	87
Figura 4.39. Observaciones sobre superficies pulidas del vidrio CEC en el rango de 1050-1130°C para 5 minutos de permanencia a 500x	88
Figura 4.40. Porosidad abierta (PA), cerrada (PC) y total (PT) en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento	89
Figura 4.41. Contracción lineal en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento	90
Figura 4.42. Absorción de agua en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento	91
Figura 4.43. Densidad absoluta de los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento	91
Figura 4.44. Resistencia a flexión en tres puntos en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento	92

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue estudiar la viabilidad en la utilización de la ceniza volante, procedente de la carboeléctrica de Petacalco, Guerrero, como materia prima para la obtención de materiales vitrocerámicos. La ceniza volante, presentó una naturaleza altamente refractaria al contener un elevado porcentaje de óxido de silicio y óxido de aluminio, por lo que se utilizaron diferentes mezclas con escoria metalúrgica, de tipo BOF, así como Na_2O para facilitar el proceso de fusión y colado. El fundido del vidrio se llevó a cabo a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ con un tiempo de permanencia de 1 hora y vaciado directamente en agua para obtener una frita.

De acuerdo con estudios para determinar la viabilidad del vidrio para la formación de materiales vitrocerámicos utilizando los diagramas del método de Ginsberg, la composición del vidrio base es idónea para la formación de materiales vitrocerámicos, mientras que de acuerdo con Lebedeva, la primera fase que se formaría sería una fase de tipo plagioclasa.

El comportamiento térmico del vidrio resultante fue estudiado por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y estudios de difracción de rayos X (DRX). De acuerdo con los resultados, el mecanismo de cristalización predominante del vidrio resultó ser superficial, con un tamaño de partícula crítico menor a $100\text{ }\mu\text{m}$, de este modo, fue necesario un proceso de sinterización-cristalización del vidrio para poder ser transformado en un material vitrocerámico.

Un estudio del diagrama Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT) fue llevado a cabo para conocer la tendencia a la cristalización del vidrio base. Del diagrama TTT, se pudo percibir la alta tendencia a cristalizar que presenta el vidrio, ya que el primer signo de cristalización se observa a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ a un tiempo de permanencia de 20 minutos. Las fases cristalinas principales encontradas fueron nefelina (NaAlSiO_4), augita ($\text{Ca, Na}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_4$) y una solución sólida del grupo de la melilita ($\text{Ca, Na}(\text{Al, Mg, Fe,})(\text{Si, Al})_2\text{O}_7$). De acuerdo a los resultados de las propiedades mecánicas y tecnológicas, los vitrocerámicos son potencialmente aptos para su uso como materiales dentro de la industria de la construcción.

ABSTRACT

The aim of this research was to study the feasibility of a Mexican coal fly ash as raw material to produce glass-ceramics. The coal fly ash from a thermal power plant has a high refractory nature due to the high percentage of silica and alumina, for this reason, other waste material such as slag from BOF process and Na_2O were used to obtain a workable mixture able to melt and pour. The glass was melted at 1450°C and kept at this temperature during 1 hour and then poured into water to obtain a glassy frit.

The thermal behavior of the original glass was analyzed by means of differential scanning calorimetry (DSC) and by X-ray diffractometry (DRX). The results showed that the major crystallization mechanism was surface crystallization in the glass, with a critical particle size of $<100\ \mu\text{m}$; therefore, it was necessary a sintering-crystallization process to transform the original glass into a glass-ceramic material.

Analysis of the Time-Temperature-Transformation diagram (TTT) was carried out to know the crystallization behavior of the glass. From the TTT diagram it was possible to observe the high tendency of the glass to crystallize, since it starts at 750°C after 20 minutes. As temperature increased, the holding time decreased, i.e., at 800°C only 10 minutes are required, meanwhile at 850°C was only necessary 5 minutes for the crystallization of the original glass. The crystalline phases found were nepheline (NaAlSiO_4), augite $(\text{Ca, Na})(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_4$ and a solid solution belonging to the melilite group, $(\text{Ca, Na})(\text{Al, Mg, Fe, Si, Al})_2\text{O}_7$. According with the mechanical and technological properties, the glass-ceramic materials have several desirable properties that made them attractive to use in the construction industry.

Capítulo I

1. Introducción

El carbón ha sido utilizado como fuente de energía eléctrica desde finales del siglo XIX y la demanda de recursos energéticos que necesita la población mundial ha ido en aumento, lo que ha significado un gran incremento en la producción de subproductos industriales, entre los que se encuentran las cenizas volantes. La mayoría de las cenizas volantes son depositadas en tiraderos a cielo abierto sin ningún tratamiento, lo cual significa una alta contaminación en los ecosistemas.

Las cenizas volantes, un subproducto industrial y material de desecho procedente de la combustión del carbón en plantas termoeléctricas, contienen sustancias peligrosas como es el caso de algunos metales pesados y compuestos orgánicos tóxicos que se producen de manera seca, por lo que son una fuente de contaminación ambiental.

Tanto sus propiedades físicas como químicas dependen del tipo de carbón usado así como de las condiciones de combustión. Las cenizas volantes presentan un rango amplio de tamaño de partícula que comprende entre 1 y 100 μm y su color generalmente es gris, aunque puede variar de un café pálido a gris [1]. Su composición química consiste principalmente de óxidos tales como sílice, alúmina, óxido de calcio, óxido de hierro y algunos óxidos alcalinos, principalmente en estado vítreo [2]. Recientemente el estudio de la cuantificación de las fases cristalinas así como la fase amorfa de ceniza volante tipo F ha despertado cierto interés a través de la aplicación de métodos como el de Rietveld [3-4].

El principal uso, a nivel mundial, de las cenizas volantes es en la industria del cemento [5-6] y del concreto, como agregado ligero el cual ha sido evaluado recientemente [7] sin dejar de lado su uso en materiales cerámicos tradicionales [8-13]. Sin embargo, en las últimas décadas, diferentes investigadores han demostrado la viabilidad de producir vitrocerámicos a partir de cenizas volantes procedentes de termoeléctricas [14-19].

Debido a su compleja composición, la temperatura de fusión de las cenizas volantes puede ser relativamente baja. Existen casos donde las cenizas pueden ser vitrificadas a temperaturas mayores a 1300°C sin la adición de fundentes, dando lugar a un vidrio inerte [20-21]. En otros casos, las cenizas tienen una composición más refractaria, siendo necesaria la

adición de materias primas fundentes con altos porcentajes de óxidos alcalinos o alcalinotérreos (casco de vidrio, dolomita e incluso materiales orgánicos) para la obtención de un vidrio a temperaturas por debajo de los 1500°C [15, 22-25].

En México existen dos plantas carboeléctricas, dos termoeléctricas y sólo una dual. Tan sólo en la planta carboeléctrica de Petacalco, ubicada en el municipio de La Unión en el estado de Guerrero, el consumo diario de carbón es de **18,000 ton**, de las cuales entre un 12 y 13% se convierte en ceniza. De este porcentaje, el 80% es ceniza volante (**1,800 ton/día**) y el restante 20% es ceniza de fondo (**450 ton/día**). Por lo que finalmente, la producción anual de ceniza volante es de alrededor de **657,000 toneladas** que es depositada en zonas adjuntas a la planta [26].

1.1 HIPÓTESIS

Debido a la composición química de las cenizas volantes de la planta termoeléctrica ubicada en Petacalco, Guerrero, con alto contenido de SiO₂ y Al₂O₃ (principales formadores de vidrio), es de esperar que estas cenizas puedan dar lugar a la formación de vitrocerámicos que presenten buenas propiedades físicas y mecánicas, para aplicaciones estructurales.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

- ◆ Investigar la viabilidad del uso de las cenizas volantes procedentes de la planta termoeléctrica ubicada en Petacalco, Guerrero, como fuente de materia prima para la producción de materiales vitrocerámicos, optimizando las condiciones experimentales, tiempo y temperatura, así como el uso de aditivos, como la escoria de tipo BOF, para la mejor obtención de estos materiales que conduzca a su aplicación viable en la industria de la construcción.

1.2.2 Objetivos Particulares

- ◆ Encontrar una solución al problema ambiental de las cenizas volantes.

- ◆ Formular un vidrio, utilizando la mayor cantidad posible de ceniza volante como materia prima.
- ◆ Utilizar escoria de tipo BOF, cuya labor principal sea actuar como fundente debido a sus altos contenidos de elementos alcalino-térreos.
- ◆ Optimizar el proceso de cristalización para transformar el vidrio en un material vitrocerámico.
- ◆ Determinar la temperatura y tiempo de tratamiento adecuados para la obtención de materiales con buenas propiedades físicas y mecánicas.
- ◆ Obtener el diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación, a partir de cual facilitar la observación de la cinética de cristalización.
- ◆ Valorar las cenizas volantes mediante la obtención de vitrocerámicos con buenas propiedades físicas y mecánicas para su uso en la industria de la construcción.

Capítulo II

2. Revisión y discusión del estado del arte

El vidrio existe en la Naturaleza desde que se consolidó la corteza terrestre. Ha sido un material empleado desde los comienzos de la humanidad conjugando la utilidad y la belleza.

Los procedimientos más comunes para la preparación de vidrios parten de sistemas en estado líquido. En general, se trata de fundidos por reacción a alta temperatura que han de enfriarse controladamente para evitar su cristalización.

Bajo la amplia denominación genérica de vidrios o de materiales vítreos se incluye una gran diversidad de sustancias que, aunque a temperatura ambiente tienen la apariencia de sólidos que les proporciona su rigidez mecánica y su fragilidad, no pueden considerarse estrictamente como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define al estado sólido. Si por su indeformabilidad a temperatura ambiente los vidrios podrían compararse a los sólidos, desde el punto de vista de su desorden estructural, son mucho más parecidos a los líquidos. Esta situación que impide estrictamente incluir a los vidrios entre los sólidos, resulta sin embargo insuficiente para autorizar a aceptarlos como líquidos, aunque explica la denominación de líquidos de viscosidad infinita que en muchas ocasiones se les ha aplicado [27].

2.1 Vidrio

2.1.1 Definición

De acuerdo con la norma ASTM C 162-97, *un vidrio es un material inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización.*

Todos los vidrios comparten dos características en común. Primero, ningún vidrio posee un arreglo atómico periódico de largo alcance, y segundo, aún más importante, todos los vidrios presentan un comportamiento dependiente con el tiempo, transformación vítrea.

Sin embargo, atendiendo a su característica principal, se puede definir concisamente el vidrio como *un material que presenta un intervalo térmico de transición continuo entre su*

estado fundido y su estado rígido, el cual puede recorrer reversiblemente en ambos sentidos sin que se produzca ningún cambio de fase, [27-28].

2.2 La estructura del vidrio

Las peculiares características de los vidrios han hecho mucho más difícil el estudio de su estructura. A ello hay que añadir que la diversidad de los tipos de vidrios obtenidos hasta la fecha y, en muchos casos, la complejidad de su composición ha complicado el problema impidiendo que pueda adoptarse con validez un modelo estructural único.

La mayor parte de los modelos estructurales se han basado en los vidrios de silicatos, ya que, por ser éstos los más comúnmente empleados, han sido tradicionalmente también los más estudiados.

2.2.1 Modelo del retículo al azar

El modelo del retículo al azar, propuesto por Zachariasen [29-30], es sin duda, la representación más intuitiva.

Zachariasen parte de la base de que la rigidez mecánica de un vidrio resulta, dentro un amplio intervalo de temperatura, muy semejante a la que presenta un sólido cristalino de la misma composición. Así mismo, la diferencia entre el contenido energético que le corresponde a una sustancia en estado cristalino y en forma vítrea, es muy pequeña, lo que hace suponer que en ambos casos estén constituidas por las mismas unidades estructurales, y que las fuerzas de enlace que unen a sus elementos constituyentes sean de intensidad muy parecida. Por otra parte, la aparición de bandas difusas, con ausencia de líneas de interferencia, en los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en los vidrios, excluye la existencia de una rigurosa ordenación geométrica y conduce a la idea de un extenso retículo distorsionado, en el que los átomos deben disponerse sin la periodicidad y la simetría característica de los cristales, aunque guardando una cierta distribución, estadísticamente uniforme, impuesta por las condiciones límites de estabilidad de sus enlaces interatómicos. Por lo que, en opinión de Zachariasen, la diferencia fundamental entre una misma sustancia en estado cristalino y en estado vítreo no radica en la forma de sus unidades poliédricas de coordinación, sino en su orientación relativa.

En el caso de la sílice, dichas unidades corresponden a grupos tetraédricos (SiO_4). Ahora bien, mientras que en las variedades cristalinas de la sílice estos tetraedros se hallan regularmente dispuestos, manteniendo a lo largo de las tres direcciones del espacio una secuencia ordenada, en la sílice vítrea se distribuyen con una ordenación al azar, Fig. 2.1. Una consecuencia de esta asimetría es el carácter isótropo de los vidrios.

Por otra parte, la disposición irregular y aperiódica de los poliedros de coordinación, que da lugar a una desigual distribución de la energía reticular, permite explicar porqué los vidrios funden en límites más o menos amplios de temperatura careciendo de un punto de fusión definido como el que presentan los sólidos cristalinos. La transparencia de los vidrios la explica Zachariasen, lo mismo que en el caso de los monocristales, por la existencia de un retículo continuo [27].

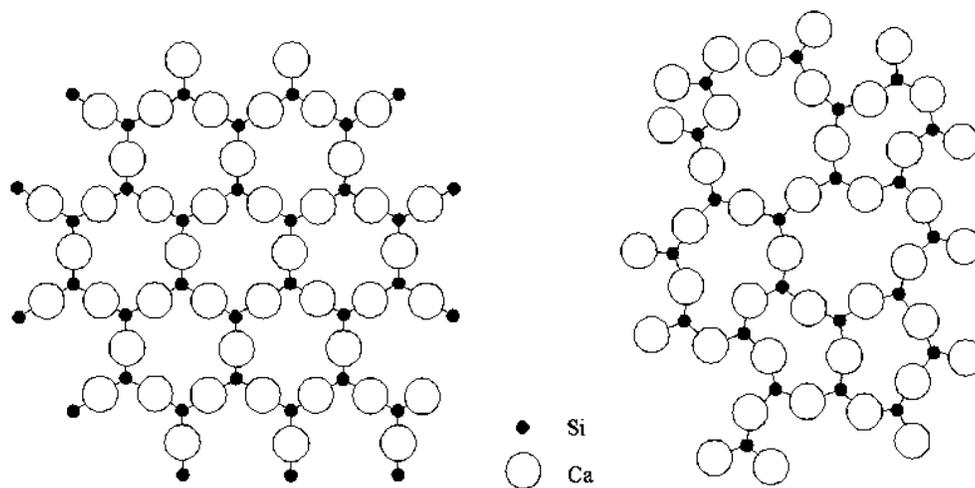


Figura 2.1. Representación plana esquemática de la estructura del SiO_2 : a) Red con una ordenación periódica, correspondiente a una fase cristalina; b) retículo al azar de sílice vítrea. El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ se encuentra situado en un plano inferior o superior al de la figura, (Según Zachariasen, 29).

2.3 DESVITRIFICACIÓN

Un defecto temido como la desvitrificación se ha convertido en una ventaja deseable al lograr un desarrollo controlado de fases microcristalinas en los vidrios, materiales vitrocerámicos, que han adquirido un gran interés en su triple aspecto científico, técnico y comercial.

2.3.1 Definición

La cristalización puede definirse como el proceso en virtud del cual, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable, con una ordenación geométrica regular. Este proceso se produce como consecuencia de una disminución de la energía del sistema cuando un fundido se enfría por debajo de su temperatura de liquidus.

Como las sustancias vítreas se encuentran congeladas en un estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el que corresponde a su equilibrio termodinámico, pueden evolucionar, bajo condiciones favorables, hacia la formación de especies cristalinas estables. En tales casos, la cristalización recibe el nombre de desvitrificación, debido a que constituye un fenómeno que se va en contra de la propia naturaleza del vidrio.

Los primeros fundamentos científicos importantes sobre la cristalización de líquidos subenfriados fueron establecidos por Tamman [31] cuyos trabajos mostraron la existencia de dos mecanismos principales involucrados en el proceso de desvitrificación:

- ◆ Nucleación o formación de gérmenes cristalinos.
- ◆ Crecimiento de los cristales o deposición ulterior material sobre los núcleos primarios formados.

2.3.2 Nucleación

La nucleación de las fases cristalinas puede ser de dos tipos:

- Nucleación homogénea. Cuando los núcleos se originan a partir de la misma composición del fundido y son de la misma composición química que la fase cristalina precipitada.
- Nucleación heterogénea. Cuando los núcleos se originan a partir de partículas ya existentes en el fundido que son de composición ajena a la del fundido, como pueden ser impurezas o interfaces entre la pared del crisol-fundido, aire-fundido, etc.

2.3.2.1 Nucleación homogénea

La formación de núcleos en un fundido por debajo de su temperatura de liquidus requiere que se produzca una acumulación local de componentes y que se agrupen de acuerdo

con el principio de ordenación correspondiente a una determinada estructura cristalina. Estas condiciones pueden darse si, por efecto de fluctuaciones de composición y de temperatura, coinciden en un momento dado y en un cierto elemento de volumen, el suficiente número de átomos. Al formarse la fase cristalina tiene lugar una variación de la energía libre del sistema, (ΔG), que viene dada por dos términos, uno negativo que corresponde a la energía de cristalización liberada por unidad de volumen al producirse ésta y otro, de signo positivo, que representa el trabajo necesario para la creación de una nueva superficie. Suponiendo que los núcleos que se formen sean esféricos y de radio r , la variación de la energía libre vendrá dada por el balance energético:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

donde σ representa la tensión superficial en la interfase que forma el núcleo cristalino con el fundido, ΔG_v la energía libre de la fase líquida.

Aunque al formarse una fase cristalina se produce una disminución de la energía que favorece la estabilidad del núcleo, si el radio de éste es muy pequeño y, por tanto, su superficie muy grande con respecto a su volumen, predominará el término correspondiente a la energía superficial. Entonces, como el balance resulta positivo, la energía libre total del sistema aumentará y el núcleo no será estable. Por eso los núcleos muy pequeños son de vida muy corta y vuelven a disolverse. Las condiciones de supervivencia sólo se dan cuando estadísticamente se produzca un agrupamiento molecular al azar lo suficientemente grande para que permita la formación de un núcleo cuyo radio sea igual o superior al valor crítico que exige su estabilidad. A los núcleos estables que llegan a ese tamaño se les denomina núcleos de cristalización, a diferencia de los de tamaño inferior que se les designa con el nombre de embriones.

Este tipo de nucleación es muy difícil que se presente en vidrios, sin embargo, en algunos sistemas se ha llevado a cabo, tal es el caso de los vidrios de $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ con altos contenidos de Li_2O . Debido principalmente a que un alto contenido de ciertos cationes, relacionados a su alta intensidad de campo, ayudan a la desvitrificación.

2.3.2.2 Nucleación heterogénea

Si partículas extrañas a la fase nucleante yacen en la fase fundida, el trabajo de formación de núcleos se modifica apreciablemente. La preexistencia de superficies debidas a la presencia de impurezas, burbujas o a las paredes del recinto donde se encuentra contenido el fundido, reduce la energía interfacial σ y, por lo tanto, el valor de la variación de energía libre con respecto al de un proceso de nucleación homogénea. La influencia de la parte heterogénea está determinada por el ángulo de contacto θ entre ella y la fase fundida.

La variación máxima de energía libre para la nucleación en un proceso heterogéneo puede expresarse en función de la energía que se requiere en un proceso de nucleación homogénea corregida mediante un factor de proporcionalidad f_θ :

$$(\Delta G_{m\acute{a}x})_{het} = \Delta G_{m\acute{a}x} f_\theta \quad (2.2)$$

Donde el valor de f_θ está dado por:

$$f_\theta = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (2.3)$$

Si existe una falta de afinidad absoluta entre la heterogeneidad y la fase nucleante, el valor del ángulo de contacto será $\theta = 180^\circ$ y resultará $f_\theta = 1$, lo que indica que el trabajo de nucleación sería el mismo que se necesitaría en un proceso de nucleación homogénea. En el otro caso límite en el que la afinidad entre las dos fases fuese ideal, se tendría que $\theta = 0$ y $f_\theta = 0$ y el trabajo de nucleación resultaría nulo [32].

2.3.3 Crecimiento de cristales

Los núcleos de tamaño crítico, formados en el vidrio por alguno de los dos procesos de nucleación, pueden continuar creciendo por sucesiva deposición de material sobre ellos hasta formar cristales propiamente dichos. Este proceso de crecimiento depende, en mucha mayor medida de la nucleación, que de las posibilidades de transporte de los constituyentes químicos hasta el cristal en desarrollo. La velocidad de crecimiento de los cristales presenta, lo mismo que la de la nucleación, un máximo en su variación en función de la temperatura, Fig. 2.2.

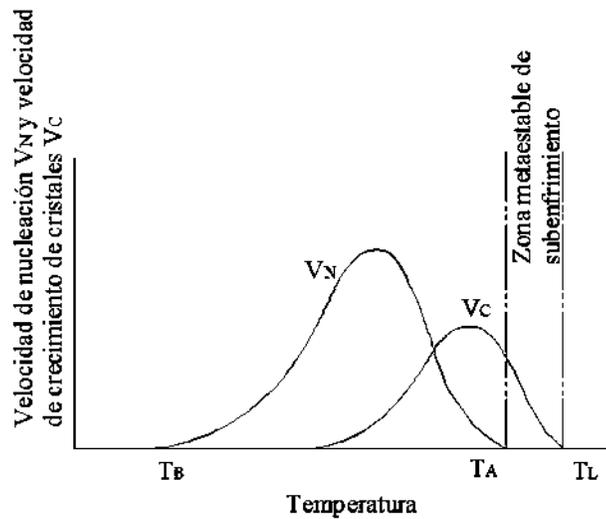


Figura 2.2. Variación de la velocidad de nucleación y crecimiento de cristales en función de la temperatura del fundido.

A temperaturas elevadas la velocidad de crecimiento de los cristales es pequeña, como consecuencia de la dificultad para disipar el calor de cristalización liberado del sistema, y a temperaturas bajas, que favorecerían esta liberación, su crecimiento se ve frenado por el continuo y rápido aumento de la viscosidad del vidrio que dificulta la difusión de los elementos constituyentes del cristal.

La velocidad de crecimiento de los cristales, definida como el número de constituyentes depositados por unidad de tiempo y unidad de superficie sobre un núcleo, viene dada por:

$$V_c = a A \left[\exp \frac{-E_D}{RT} \right] \left[1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (2.4)$$

Donde a representa el crecimiento lineal del cristal; A , un factor de frecuencia; E_D , la energía de activación para la difusión; R , la constante de los gases, y $\Delta G = \frac{T_L - T}{T_L} L$, siendo $T_L - T$ el grado de subenfriamiento; T_L , la temperatura de liquidus, y L , el calor latente molar de fusión.

El término E_D toma un valor creciente al descender la temperatura, puesto que, como es sabido, durante el enfriamiento se produce un aumento de la viscosidad del fundido que hace disminuir el coeficiente de difusión D .

2.3.4 Cristalización

La tasa de cristalización a temperaturas bajas básicamente es función inversa de la viscosidad:

$$U = \frac{1}{\eta(T_L)} \quad (2.5)$$

donde η es la viscosidad de la fase vítrea y T_L es la temperatura de liquidus.

Mientras que, para altas temperaturas, la tasa de cristalización es función del sobreenfriamiento:

$$U = \frac{1}{\eta} f(T_L - T) \quad (2.6)$$

2.4 VITROCERÁMICOS

Los vitrocerámicos fueron descubiertos, de manera accidental, in 1953 por Stanley Donald Stookey. Son materiales formados a través del control de la nucleación y de la cristalización de ciertos vidrios, generalmente inducido por la adición de agentes nucleantes [33]. El vidrio es llevado hasta fusión, para darle forma y térmicamente convertido a un cerámico predominantemente cristalino. La base de la cristalización interna controlada yace en la eficiente nucleación que conduce al desarrollo de granos finos y orientados al azar generalmente sin defectos, micro-grietas o alguna porosidad. El proceso vitrocerámico, es básicamente un simple proceso térmico como se ilustra en la Fig. 2.3 [34].

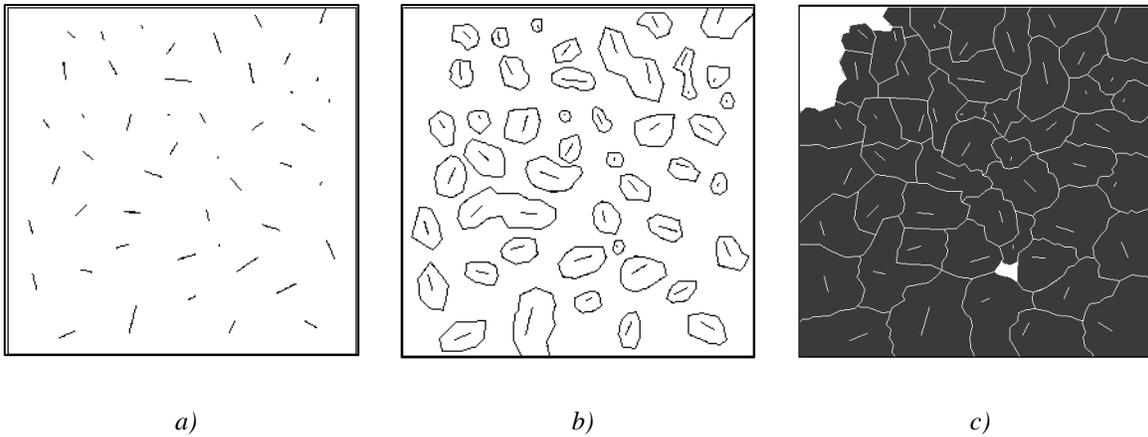


Figura 2.3. Vitrocerámico a partir de un vidrio, a) formación de núcleos, b) crecimiento del cristal en los núcleos, c) microestructura de un vitrocerámico.

Los vitrocerámicos son normalmente producidos en dos etapas. Primero, se forma un vidrio por medio de cualquier proceso ya establecido. Segundo, la pieza de vidrio es conformada, enfriada y recocida a una temperatura cerca de la temperatura de transición vítrea. El segundo paso es en ocasiones repetido como un tercer paso. Durante estos tratamientos térmicos, el conformado cristaliza parcialmente en su interior. En la mayoría de los casos, agentes nucleantes (metales nobles, ZrO_2 , TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 o Fe_2O_3) son adicionados a la composición del vidrio base para mejorar el proceso de nucleación, Fig. 2.4 a).

Los vitrocerámicos también pueden ser producidos por medio de la vía de sinterización-cristalización de compactos de partículas de vidrio, Fig. 2.4 b)[35]. En este caso, la cristalización comienza en las interfaces de las partículas de vidrio. La principal ventaja de este proceso es la ausencia de adición de agentes nucleantes ya que las superficies de las partículas actúan como sitios nucleantes. Una desventaja de este método es el porcentaje de porosidad residual, de 0.5 a 3.0 por ciento. Sin embargo, esta porosidad puede ser en ocasiones minimizada o incluso eliminada por medio de la técnica de prensado en caliente. La ruta de sinterización es atractiva para la producción de vidrios que presentan composiciones poco favorables, los cuales pueden ser producidos como “frita”, formados y llevados a la etapa de sinterización y cristalización [33].

2.4.1 RUTAS DE PROCESAMIENTO EN LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES VITROCERÁMICOS

Las rutas que existen para la obtención de materiales vitrocerámicos son a partir del enfriamiento controlado de un vidrio, tratamientos térmicos sobre el vidrio en una o dos etapas, utilizando polvo de vidrio como partida o por medio de deposición sólida (sol gel). Sin embargo, éste último método no es aplicable en la producción de vitrocerámicos a partir de desechos industriales ya que éstos deben de ser fundidos para la obtención de un vidrio.

2.4.1.a Método convencional (dos etapas)

El método convencional en la producción de un vitrocerámico es mediante la desvitrificación de un vidrio por medio de un tratamiento térmico en dos etapas (Fig. 2.5). La primera etapa es un tratamiento térmico a baja temperatura, dicha temperatura genera una alta velocidad de nucleación (alrededor de T_N en la Fig. 2.5 a) dando origen a una alta densidad de núcleos a través de todo el interior del vidrio. Una alta densidad de núcleos es importante ya que conduce al mejoramiento de la microestructura que consiste de un gran número de pequeños cristales. La segunda etapa es un tratamiento térmico a mayor temperatura alrededor de la temperatura T_G cuyo fin es el crecimiento de los núcleos a una velocidad adecuada.

El vidrio base puede ser maquinado antes de la cristalización mediante el empleo de cualquier método de conformado tradicional de vidrio ya establecido, tales métodos incluyen la colada continua y formado [37-40] o métodos más especiales como la extrusión [41-43]. La producción de vidrio y los subsecuentes tratamientos térmicos emplean bastante energía de manera general y por tanto son procesos poco económicos.

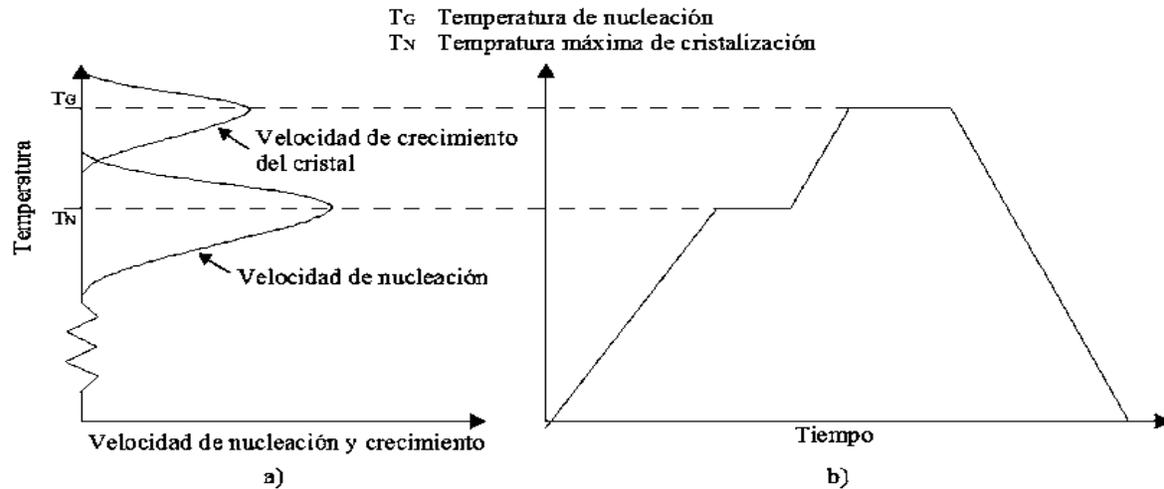


Figura 2.5. Cristalización de un vidrio para formar un vitrocerámico, a) dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con respecto al tiempo, presentando un solapamiento despreciable y b) tratamiento térmico en dos etapas.

2.4.1.b Método convencional modificado (una etapa)

La razón para que el vidrio sea tratado térmicamente por medio de dos etapas es consecuencia de un pequeño traslape existente entre las curvas de velocidad de nucleación y de crecimiento (Fig. 2.5 a). Si existe un mayor traslape entre ambas curvas entonces la nucleación y el crecimiento pueden tomar lugar durante sólo una etapa de tratamiento térmico a la temperatura T_{NG} como se muestra en la Fig. 2.6. Las curvas de velocidad, principalmente la curva de nucleación es sensible a la composición, de ahí que se busque la composición adecuada, en muchos casos, lo requerido para obtener el traslape necesario, por medio de la selección adecuada de agentes nucleantes. Tal caso fue registrado por primera vez para el sistema vitrocerámico conocido como “Silceram”.

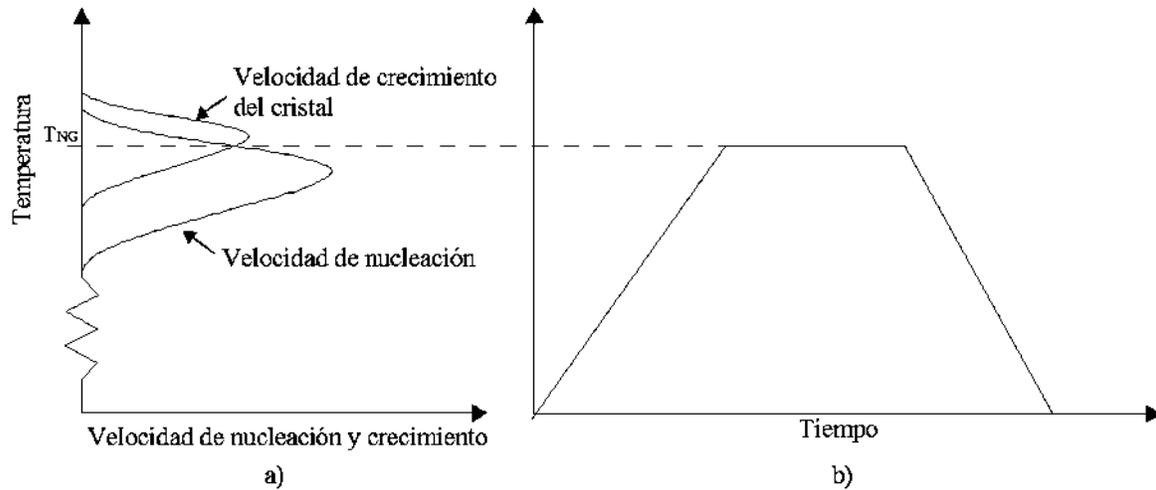


Figura 2.6. Cristalización de un vidrio para formar un vitrocerámico utilizando un tratamiento térmico de una sola etapa, a) dependencia de las velocidades de nucleación y crecimiento con respecto al tiempo, presentando un solapamiento significativo y b) tratamiento térmico en una única etapa.

2.4.1.c Método petrúrgico

Por medio del “Silceram” se descubrió que se puede tener una pequeña diferencia si el vidrio es calentado desde temperatura ambiente hasta la temperatura T_{NG} o si el vidrio fundido es enfriado hasta la temperatura T_{NG} [44]. Este descubrimiento condujo al desarrollo de la producción de ciertos vitrocerámicos utilizando un enfriamiento controlado, usualmente muy lento, del vidrio base desde el estado fundido sin que se mantenga a una temperatura intermedia. Con este método, referenciado en la literatura como método petrúrgico [45-46], tanto la nucleación como la cristalización toman lugar durante el enfriamiento. Ambos métodos, convencional modificado y petrúrgico son más económicos que el método convencional.

2.4.1.d Tecnología de polvos

Una ruta común para la fabricación de materiales cerámicos es por medio de la compactación del polvo en frío, seguido de un tratamiento térmico a alta temperatura para llevar a cabo la sinterización del compacto, por lo que también está siendo empleada para la producción de materiales vitrocerámicos [47-51]. Existen limitaciones para este método como son el tamaño y la forma de los compactos así como el costo de reducir el material a polvo. En

la mayoría de los casos existe una pequeña ventaja debido al proceso de compactado y sinterizado del vitrocerámico, ya que, por lo general, temperaturas altas de sinterización son requeridas para los polvos de vidrio y las propiedades de los materiales vitrocerámicos finales no difieren significativamente de aquellos producidos por medio de cualquier otro método de procesamiento. Sin embargo, es más atractivo sinterizar un polvo de vidrio base el cual sinteriza por medio de un mecanismo de flujo viscoso a bajas temperaturas [52]. Es importante considerar la velocidad del flujo viscoso de sinterización y cristalización así como la interacción de estos procesos. Si la cristalización es demasiado rápida, el alto grado de cristalización resultante impedirá la baja temperatura de sinterización lo que resultará en una cantidad de porosidad inaceptable [53-54]. Por otro lado, si la sinterización se lleva a cabo completamente antes de la cristalización, entonces el producto final es improbable que difiera de manera significativa de aquellos fabricados por medio de rutas diferentes. Con velocidades apropiadas es posible, en muchos casos, fabricar vitrocerámicos densos por medio de un proceso de sinterización en el cual tanto la densificación y la cristalización toman lugar simultáneamente a la misma temperatura. La importancia tecnológica de este proceso así como las complejidades teóricas de la cinética han sido discutidas en la literatura [55-57].

La optimización de la composición y la temperatura de sinterización pueden conducir a la obtención de diferentes microestructuras, e incluso a diferentes fases cristalinas comparadas con aquellas obtenidas por medio del método convencional y por tanto, diferentes propiedades en el producto final. Métodos de compactación como el prensado isostático en caliente (HIP) han sido aplicados de manera exitosa para la producción de vitrocerámicos a partir de polvos. Si bien, estos métodos han mejorado el producto final, presentando una muy alta densificación, son mucho más caros que el prensado en frío y sinterizado, de ahí la poca probabilidad de ser empleados en la producción de vitrocerámicos monolíticos a partir de desechos.

La tecnología de polvos facilita la producción de compósitos reforzados de matriz vitrocerámica [58]. La producción de estos compósitos reforzados con partículas involucra la mezcla íntima entre el polvo de vidrio base y la proporción del refuerzo requerido. La mezcla es conformada, sinterizada y cristalizada. Inclusiones duras y rígidas usadas como refuerzo impiden el proceso de sinterización. La producción de vitrocerámicos reforzados con fibras

continuas es más complejo y requiere equipo especial [59]. Para vitrocerámicos reforzados tanto con fibras como con partículas, la densificación es usualmente llevada a cabo por prensado en caliente y un tratamiento térmico final es necesario para alcanzar la cristalización de la matriz vítrea.

Capítulo III

3. Desarrollo experimental

En la Fig. 3.1, se describe el desarrollo experimental correspondiente a este proyecto de investigación. En él, se puede observar en un inicio la caracterización de las materias primas para la obtención de un vidrio, los siguientes tratamientos térmicos para la obtención de materiales vitrocerámicos y, finalmente la caracterización mecánica y tecnológica de los mismos para determinar, de esta manera, la idoneidad de su uso en la industria de la construcción.

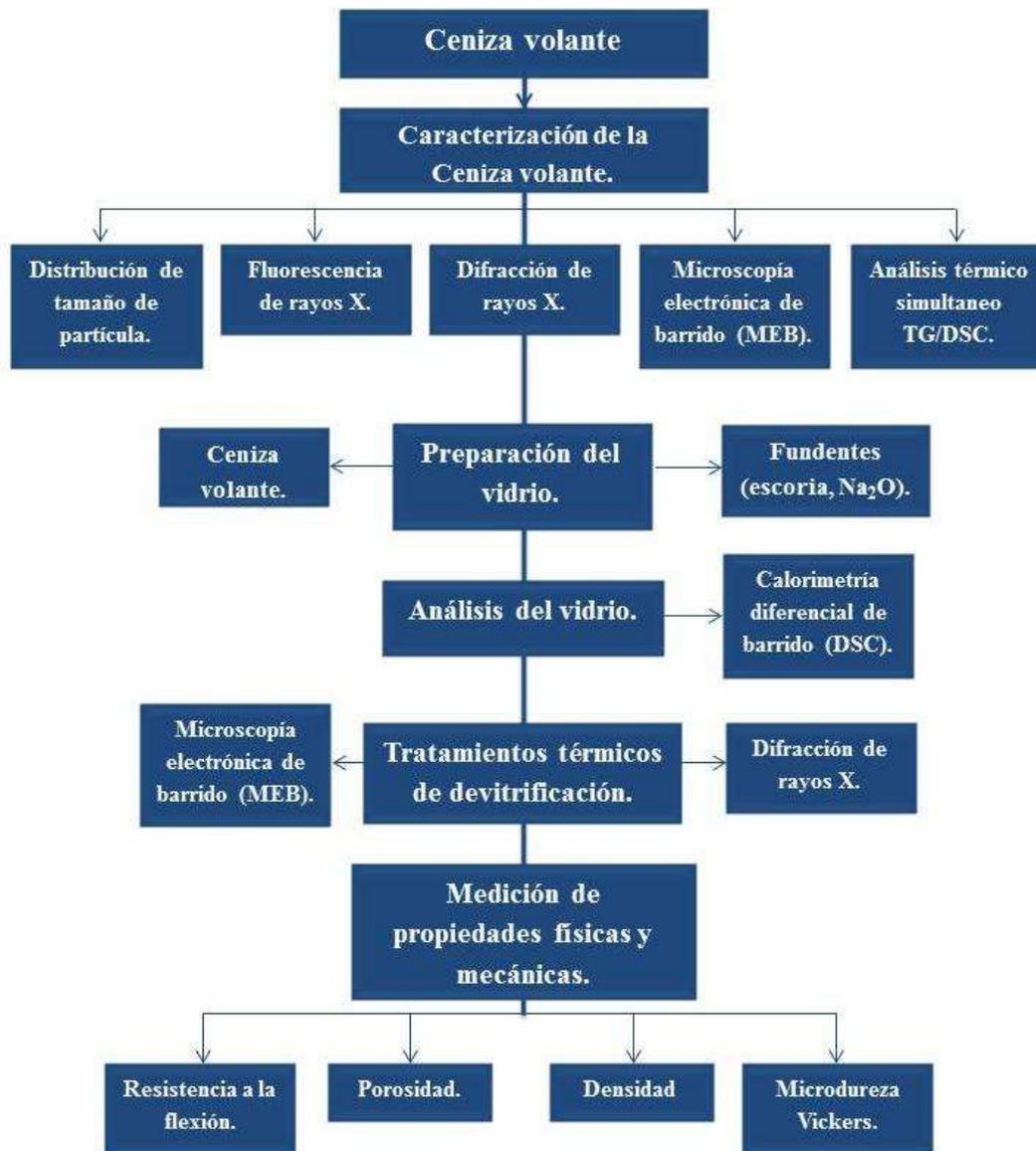


Figura 3.1. Diagrama de flujo sobre el desarrollo experimental llevado a cabo.

3.1 MATERIAS PRIMAS

Para conocer las características de los materiales utilizados en la presente investigación en la obtención del vidrio y posteriormente de los materiales vitrocerámicos, se procedió a realizar diferentes tipos de análisis a las materias primas.

3.1.1 Ceniza Volante

El lote de cenizas volantes que se utilizaron en este estudio procede de la planta carboeléctrica de Petacalco, ubicada en la localidad de La Unión en el estado de Guerrero, México.

Para el estudio de caracterización y posterior incorporación en las composiciones de los vidrios, las cenizas se utilizaron tal cual se recibieron, sin ninguna etapa previa de acondicionamiento. La caracterización de las cenizas se llevó a cabo a través de:

- Análisis químico.
- Análisis mineralógico.
- Análisis granulométrico.
- Análisis microestructural.
- Análisis térmico.

3.1.2 Escoria Metalúrgica del convertidor BOF

El lote de escoria metalúrgica que se utilizó en la presente investigación, procede de la acerera Mittal Steel Lázaro Cárdenas S. A. de C. V., ubicada en Lázaro Cárdenas, Michoacán, México. En este caso, previo a su caracterización y utilización, la escoria se sometió a una etapa de molienda hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 100 μm . La caracterización de la escoria se llevó a cabo a través de:

- Análisis químico.
- Análisis mineralógico.
- Análisis térmico.

3.2 OBTENCIÓN DEL VIDRIO

Para tener un conocimiento previo de la capacidad de vitrificar de las materias primas, se determinó su temperatura teórica de fusión siguiendo la ecuación propuesta por Rodríguez Cuarta [60]. Partiendo de esa necesidad, es bien conocida la relación viscosidad-temperatura presente en la Fig. 3.2. La expresión matemática que mejor representa la relación real viscosidad-temperatura en el vidrio, es la ecuación Vogel-Fulcher-Tamman:

$$T = T_0 + \frac{B}{A + \log \eta} \quad (3.1)$$

donde T es la temperatura expresada en °C, η la viscosidad en poises y A , B y T_0 constantes para un vidrio dado en intervalos de temperatura relativamente amplios.

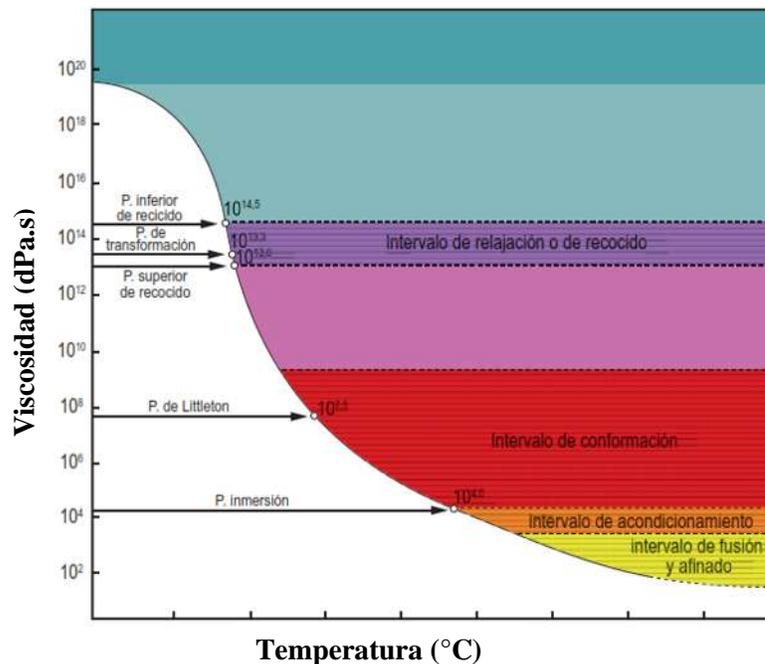


Figura 3.2. Curva de viscosidad en función de la temperatura con algunos puntos fijos e intervalos de viscosidad.

Se puede observar que el intervalo de fusión y afinado se encuentra entre los valores 70 y 1400 dPa s, dentro del cual se encuentra el valor del punto de fusión, $10^{2.0}$ dPa s.

La expresión más adecuada para el cálculo de la relación viscosidad-temperatura es de la forma:

$$T \log \eta = \frac{c_1 * p_1 + c_2 * p_2 + \dots + c_n * p_n}{P_{SiO_2}} \quad (3.2)$$

donde $T \log \eta$ es la temperatura en °C correspondiente a la viscosidad definida por η , p_i las concentraciones (normalizadas a 100%) de los óxidos componentes de las materias primas expresadas como porcentaje en peso, y c_i son coeficientes relativos a los respectivos óxidos, dados para cada $\log \eta$. Para aplicar la ecuación y determinar la temperatura teórica de fusión, se considera que la viscosidad de cualquier fundido a su temperatura de fusión tiene un valor fijo de $10^{2.0}$ dPa s.

Una vez definidas las temperaturas de fusión teóricas de las materias primas, se realizó el mismo estudio para diferentes relaciones ceniza/escoria, con el fin de obtener una combinación con una temperatura de fusión teórica dentro del intervalo de fusión de vidrios convencionales (1400-1450°C).

Las cantidades de ceniza y escoria para preparar la composición seleccionada se pesaron y homogenizaron en un agitador tipo turbula modelo T2F, durante 15 minutos. Los estudios preliminares de fusión se llevaron a cabo depositando 26 g de mezcla en un crisol silicoaluminoso, en un horno eléctrico siguiendo el ciclo de fusión indicado en la Fig. 3.3. Posteriormente, el fundido se colocó sobre un molde de latón a temperatura ambiente. A partir del resultado de la primera fusión preliminar, la composición se fue modificando sucesivamente hasta lograr una composición con una viscosidad adecuada a la temperatura de fusión.

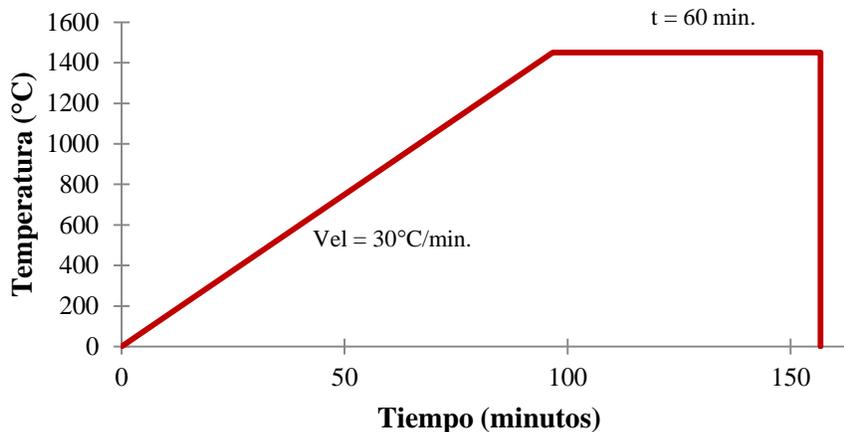


Figura 3.3. Esquema del ciclo de fusión para la obtención del vidrio.

Una vez determinada la composición óptima, se fundió siguiendo el mismo ciclo de fusión pero colando el fundido sobre agua para obtener el vidrio en forma de frita. Con el fin de tener vidrio suficiente para acometer la investigación, se realizaron varias fusiones en crisoles (silicoaluminosos) con mayor capacidad (150 g de mezcla). Las fritas resultantes de cada una de las coladas se mezclaron y homogeneizaron para obtener un vidrio original.

La caracterización del vidrio original se llevó a cabo a través de:

- Análisis químico.
- Análisis por difracción de rayos X.
- Análisis térmico.

3.3 ESTUDIO DE CRISTALIZACIÓN

Es conveniente que antes de proceder al proceso de desvitrificación del vidrio, éste se deba caracterizar realizando un estudio teórico sobre su comportamiento para la formación de materiales vitrocerámicos.

3.3.1 Viabilidad del Vidrio para la Formación de Materiales Vitrocerámicos

La tendencia teórica a la desvitrificación de los vidrios constituye una herramienta muy importante, aunque solamente indicativa, sobre el posible comportamiento del vidrio al proceso de cristalización, además de permitir tener un conocimiento sobre las posibles fases

cristalinas que se formarán. De esta manera, es posible hacer una comparación y análisis una vez que las fase presentes sean identificadas por difracción de rayos X.

3.3.1.a Método de Ginsberg

Este método [61] está basado en la representación de la composición del vidrio original en un diagrama triangular cuyos vértices son los índices $\text{Sal} = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cafem} = \text{CaO} + (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}) + \text{MgO}$ y $\text{Alk} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, Fig. 3.4. Los vidrios que se encuentren en la región o cerca de la zona delimitada por un índice $\text{Sal} = 60\text{-}70\%$ son considerados idóneos para la obtención de un material vitrocerámico. Por otro lado, aquellos vidrios que se encuentren situados por encima de la zona mencionada anteriormente, cerca del vértice Sal no son apropiados para la obtención de un vitrocerámico por tener un exceso de cationes formadores de red, mientras que si los vidrios se encuentran por debajo de la zona, tendrán un exceso de cationes modificadores, por lo que no son aconsejables ya que dan lugar a estructuras deficitarias en SiO_2 .

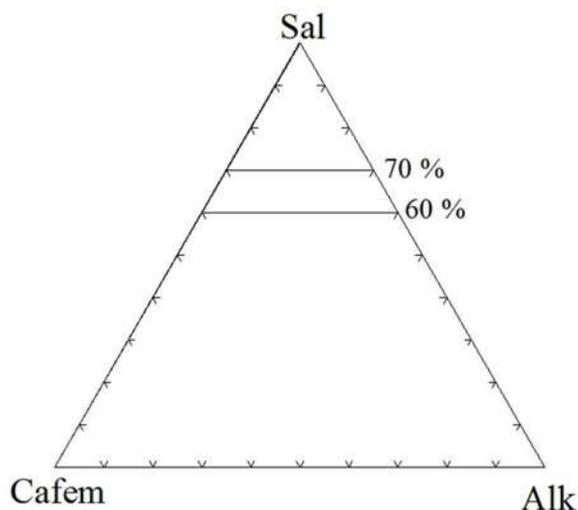


Figura 3.4. Diagrama de Ginsberg.

3.3.1.b Método de Lebedeva

El método de Lebedeva et al. [62] es una ampliación del método de Rasching-Tschetveritkov [63], en la que se toma en consideración el papel de los cationes modificadores que intervienen en el proceso vitrocerámico, en cuyo caso son calcio, magnesio y hierro. Sin

embargo, este método se vuelve más complejo al tener en cuenta además del diagrama de Rasching-Tschetveritkov, un segundo diagrama triangular, denominado diagrama catiónico de Lebedeva cuyos vértices son $MG = Mg^{2+}$, $CA = Ca^{2+}$ y $FE = Fe^{2+} + Fe^{3+}$, (Fig. 3.5). El diagrama de Lebedeva está dividido en seis regiones que brindan información sobre la naturaleza y el orden en que aparecen las fases. Así, los vidrios con composiciones que se localicen en la región I darán lugar a la formación de núcleos de magnetita y alrededor de ellos se formarán crecimientos esferulíticos de piroxeno. Ahora, si el vidrio se encuentra en la región II, éste no presentará magnetita como fase previa, y ésta aparecerá, si es que lo hace, al mismo tiempo que el piroxeno. Mientras que, en las regiones III, IV y V no existen diferencias en cuanto a las fases cristalinas que aparecen, pero si las hay en cuanto al orden. Teniendo en cuenta los índices L y M del método de Rasching-Tschetveritkov, si $L > M$ cristalizará primero la fase plagioclasa, mientras que si $L < M$ lo hará primero la fase piroxeno. Por último, en la región VI aparece la olivina y los vidrios cuyas composiciones estén localizadas en esta región no son aconsejables para la producción de materiales vitrocerámicos.

En el método de Rasching-Tschetveritkov los parámetros M y L son composiciones de los vidrios originales, siendo M la agrupación de los óxidos que dan lugar a la formación de piroxeno y olivino, $M = CaO + MgO + (Fe_2O_3 + FeO)$ y L la agrupación de los óxidos que dan lugar a la formación de plagioclasa, $L = Al_2O_3 + Na_2O + K_2O$.

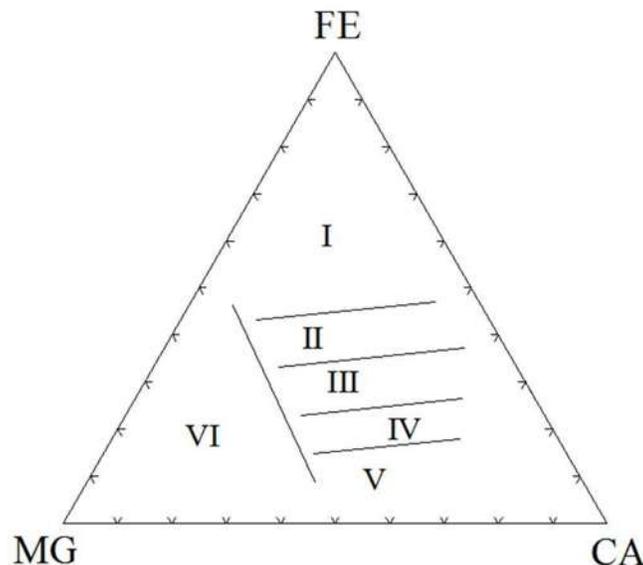


Figura 3.5. Diagrama de Lebedeva.

Debe mencionarse, que este tipo de métodos están diseñados para procesos de cristalización primaria (método petrúrgico) en los cuales la cristalización de fases se lleva a cabo por medio de enfriamiento lento desde la temperatura de fusión del vidrio. Mientras que, en esta investigación, el proceso que se llevó a cabo es por medio de la cristalización de un vidrio que se ha obtenido por fusión de las materias primas (método por la vía vitrocerámica). Sin embargo, este método resulta ser una herramienta útil para el posible comportamiento del vidrio, además de que permite conocer previamente, las posibles fases cristalinas que pueden llegar a formarse.

3.4 Mecanismo de Cristalización Preferente y Energía Cinética de Cristalización

Para investigar el efecto de tamaño de partícula sobre el mecanismo de cristalización del vidrio, éste se separó mediante molienda y tamizado en fracciones de diferentes rangos de tamaño de partícula, Tabla I.

Tabla III.1. Rango de tamaño de partícula del vidrio CEC653510.

Fracción	Rango de tamaño de partícula (μm)
f_{c1}	< 63
f_{c2}	63-100
f_{c3}	100-250
f_{c4}	250-500
f_{c5}	500-1000

El mecanismo de cristalización preferente se determinó a partir de las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por medio de este estudio, se seleccionó la fracción granulométrica más adecuada para realizar el estudio de cristalización del vidrio.

La energía de activación de la cristalización se determinó mediante la ecuación de Kissinger, la cual está basada en la determinación de la temperatura máxima en el pico exotérmico asociado con la cristalización, T_p , para muestras calentadas a diferentes velocidades. El método de Kissinger es derivado del modelo Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

La expresión final derivada por Kissinger relaciona la velocidad de calentamiento y la temperatura del máximo pico exotérmico por medio de la expresión:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA\nu}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (3.3)$$

donde ϕ es la velocidad de calentamiento, A es una constante, R es la constante de los gases (8.3144 J/mol °K), ν es una constante pre-exponencial, E es la energía de activación efectiva para el proceso de cristalización en general, el cual combina las porciones de nucleación y de cristalización y T_p es la temperatura en el pico máximo. Un gráfico de $\ln\left[\phi/(T_p)^2\right]$ frente $1/T_p$ conduce a una línea recta con pendiente igual a $-E/R$ y un intercepto de $\ln(RA\nu/E)$. Este método es generalmente utilizado para determinar la energía de activación para un proceso de cristalización en general [64].

3.5 Microscopía de Calefacción y Determinación del Diagrama TTT

La microscopía de calefacción o de alta temperatura (Hot Stage Microscopy, HSM), conocida también como dilatometría óptica, permite, mediante una cámara acoplada a un horno tubular, y un programa de análisis de imagen, estudiar el comportamiento térmico de los materiales cerámicos durante el ciclo de calentamiento así como seguir la evolución en función de la temperatura de muestras sólidas (polvo prensado o piezas de forma geométrica sencilla, pequeños cilindros o cubos). Durante la medición se registra la variación del área de la muestra, de los ángulos de contacto de ésta con el sustrato, de los ángulos formados por las esquinas superiores de la muestra, y del ancho y de la altura de ésta, así como la variación de un factor de forma calculado en base a algunos de estos parámetros. Todo ello, permite determinar una serie de temperaturas características de los materiales, como pueden ser la temperatura de deformación, el punto de reblandecimiento máximo (el barril), temperaturas de formación de esfera (punto de fluencia) y/o de semiesfera (punto de fusión total del material), así como el comienzo de sinterización y su evolución. Así mismo, se puede determinar el ángulo de mojado de la muestra sobre un determinado sustrato y su interacción realizando los cálculos oportunos. Las diferentes fases del proceso pueden observarse y registrarse

fotográficamente. De este modo todo el ciclo puede ser observado, con la serie de fotografías dando una impresión del patrón de comportamiento del material [65].

La muestra en polvo se prensó obteniendo un cilindro de 1 mm de diámetro y 3 mm de altura, se colocó en un horno de la marca MISURA, posteriormente, fue tratada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 1170°C. La observación se realizó secuencialmente en temperatura y en tiempo.

El comportamiento a la cristalización de un vidrio es de particular interés, como se ejemplifican en el diagrama Transformación-Tiempo-Temperatura (TTT) [66]. Los diagramas TTT representan la formación/no-formación de núcleos o fases cristalinas en un gráfico de temperatura frente a tiempo de tratamiento térmico [32]. Este tipo de gráficos se representan, a partir del análisis mineralógico realizado y tras la aplicación de cada uno de los tratamientos térmicos donde se muestra, el grado de cristalización así como el dominio del vidrio.

Utilizando 30 g de frita con la granulometría seleccionada y un aproximado de 5% en peso de agua, se hace una pasta para elaborar una placa de dimensiones de 50mm x 50mm x 8mm. Se utilizó una prensa hidráulica Mignon modelo S Nanetti, aplicando una presión uniaxial de 40 MPa. Una vez obtenida la placa, ésta fue seccionada en trozos más pequeños (15mm x 15mm x 8mm) que fueron sometidos a tratamiento térmicos a diferentes temperaturas (750 – 1130°C) y tiempos (5-30 min).

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS FORMADOS

Completado el diagrama TTT, se seleccionaron una serie de tratamientos térmicos para la obtención de vitrocerámicos y su posterior caracterización. Para ello, se prepararon placas de dimensiones 50 mm x 15 mm x 5 mm, utilizando 8.0 g de vidrio en polvo y agua destilada (5% en peso), para formar una pasta que se llevó a una prensa manual donde se les aplicó una presión uniaxial de 40 MPa durante 60 segundos, para formar cada una de las placas. Las placas se sinterizaron en un horno eléctrico a temperaturas en el intervalo de 1050 – 1110°C, con una velocidad de calentamiento de 22°C/min y un tiempo de permanencia de 5 min.

3.6.1 Propiedades Físicas

Las pruebas de absorción de agua, densidad aparente, porosidad aparente y gravedad específica aparente se llevaron a cabo de acuerdo con la Norma ASTM C 737-88, la cual refiere que las muestras deben ser secadas a masa constante (D), posteriormente, en baño de agua hirviendo deben permanecer durante 5 horas y mantenerlas en agua por 24 horas más. Después de la impregnación, la masa (S) de cada espécimen, mientras se encuentra suspendido en el agua, debe ser determinada al igual que la masa saturada (M) de cada una de las muestras. La prueba se realizó en 5 muestras por cada tratamiento térmico.

La absorción de agua, WA (%), representa la relación de agua absorbida a la masa del espécimen seco mediante la siguiente ecuación:

$$WA = \frac{M-D}{D} \times 100 \quad (3.4)$$

La densidad aparente, B (g/cm^3), se calcula con la siguiente ecuación:

$$B = \frac{D}{V} \quad (3.5)$$

donde V (cm^3) es el volumen exterior ($V = M - S$).

La porosidad abierta, ε_0 (%), representa la relación del volumen de poros abiertos contra el volumen exterior del espécimen y se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\varepsilon_0 = \frac{M-D}{V} \times 100 \quad (3.6)$$

La porosidad total que presenta la muestra, ε_T (%) se determina por medio de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_T = \left(1 - \frac{B}{AD}\right) \times 100 \quad (3.7)$$

donde AD (g/cm^3) es la densidad absoluta de la muestra, la cual se determina por medio de la norma ASTM C329-88. La muestra debe ser molida y tamizada hasta obtener un tamaño de partícula menor a $150 \mu\text{m}$ (que pase la malla No. 100). Las mediciones requieren el uso de un

picnómetro de 50 ml de capacidad. Las mediciones se realizaron por medio de tres ensayos por muestra.

La porosidad cerrada, ε_C (%), es por lo tanto, calculada por medio de la ecuación:

$$\varepsilon_C = \varepsilon_T - \varepsilon_0 \quad (3.8)$$

La contracción lineal, LS (%), de las muestras una vez tratadas térmicamente se realizó por medio de la siguiente ecuación:

$$LS = \frac{L_s - L_c}{L_s} \times 100 \quad (3.9)$$

donde L_s es la longitud de la pieza en verde (mm) y L_c la longitud de la pieza una vez cocida.

3.6.2 Propiedades Mecánicas

La resistencia a la flexión se determinó de acuerdo a la Norma UNE-EN 831-1, la cual consiste en colocar una placa delgada sobre dos rodillos a una separación entre ellos de 40 mm \pm 0.5 mm y un tercer rodillo, en el punto medio de los dos y paralelo a ellos, será el que aporte la carga, Fig. 3.6. Los ensayos de flexión a tres puntos se realizaron utilizando una máquina electrónica universal Servosis modelo ME402101 con una velocidad de carga igual a 1 mm/min. Para cada vitrocerámico obtenido a una temperatura determinada se ensayaron un total de 6 placas.

La resistencia nominal a 3 puntos se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3F_m * l}{2bh^2} \quad (3.10)$$

donde:

F_m = Fuerza máxima en el momento de la ruptura, en N.

l = Distancia entre los centros de los rodillos de soporte exteriores, en mm.

b = El ancho de la probeta, en mm.

h = El espesor de la probeta, en mm.

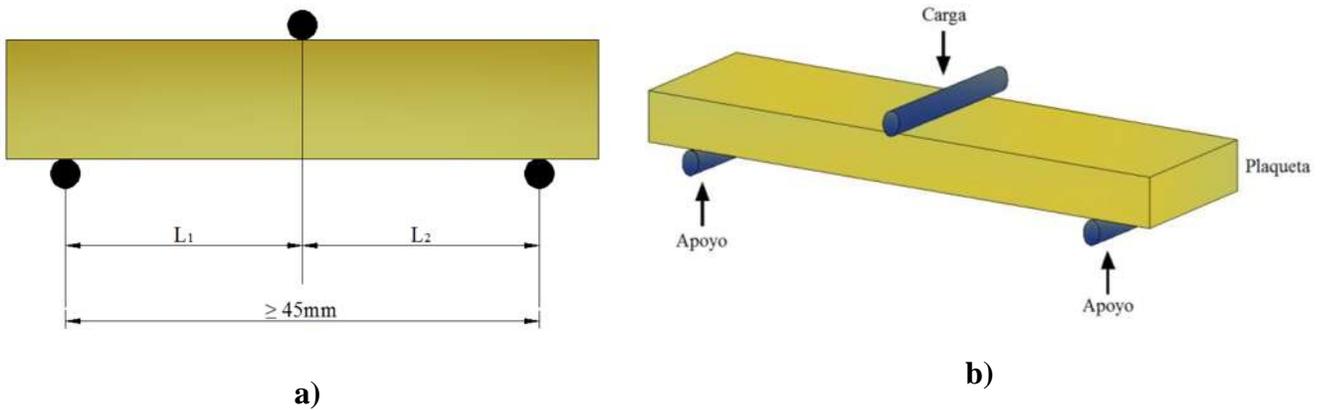


Figura 3.6. Esquema de las dimensiones requeridas para la prueba de flexión a tres puntos (a) y la ubicación de la aplicación de la carga en dicha prueba (b).

Las pruebas de microdureza tipo Vickers y Knoop, se realizaron con un microindentador Matsuzawa modelo MHT2 con una carga de 1000 g, a un tiempo de permanencia de 15 s. Después de la descarga del indentador, las huellas radiales características se encuentran a los lados de la superficie de la muestra, Fig. 3.7 y 3.8. Estas huellas brindan la información necesaria para la evaluación de la dureza así como de la tenacidad a la fractura del material [67].

Las ecuaciones para la determinación de la microdureza Vickers y de la tenacidad a la fractura son:

$$H_v = 0.47 \frac{P}{a^2} \times 9.8 \times 10^3 \quad (3.11)$$

$$\frac{H_v}{E} = -2.222 \frac{b'}{a'} + 0.312 \quad (3.12)$$

$$K_{IC} = 0.048 \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.32} \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0.4} H_v \sqrt{a} \quad \text{para } \frac{c}{a} \geq 2.5 \quad (3.13)$$

$$K_{IC} = 16 \left(\frac{c}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \quad \text{para } \frac{c}{a} \leq 2.5 \quad (3.14)$$

donde:

H_v = Es la microdureza Vickers, en GPa.

P = La carga aplicada, en Kg.

a = La mitad de la distancia de la marca producida por la punta del durómetro, en μm .

c = Longitud de la grieta medida desde el centro de la marca producida por la punta, en μm .

E = Módulo de elasticidad del material, en GPa.

a' = Longitud de la marca producida por la punta de tipo Knoop, en μm .

b' = Sección transversal de la marca producida por la punta de tipo Knoop, en μm .

K_{IC} = Es la tenacidad a la fractura del material, en $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

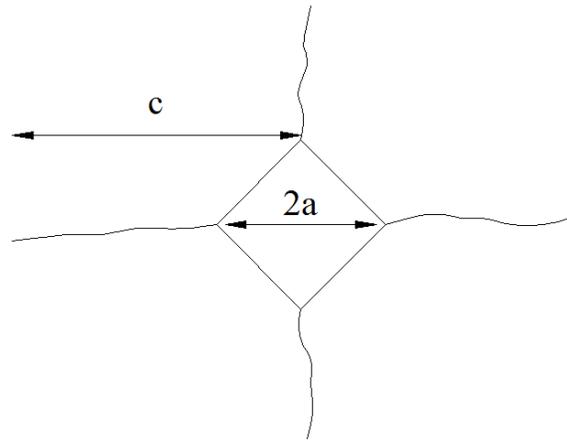


Figura 3.7. Indentación Vickers mostrando las diagonales y la presencia de grietas.

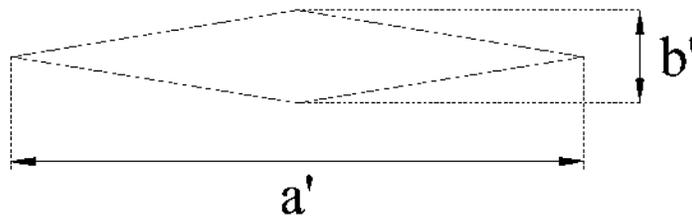


Figura 3.8. Indentación Knoop mostrando las diagonales.

3.7 TÉCNICAS Y EQUIPOS

Para la caracterización de las materias primas así como del vidrio resultante se utilizaron diferentes técnicas y equipos, los cuales se mencionaran a continuación.

3.7.1 Análisis Granulométrico

Para la determinación del tamaño de partícula se empleó un analizador de partículas por difracción laser Coulter LS100 Q, del IIM-UMSNH. Confiabilidad de reproducibilidad en los ensayos al 1%. Con un intervalo de medida de 0.3 -1000 μm .

3.7.2 Análisis Químico

El análisis de la ceniza volante se llevó a cabo mediante Espectroscopia de Emisión de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP). Los análisis de la escoria y del vidrio original se realizaron por medio de Fluorescencia de rayos X, en un equipo Bruker, modelo S8 Tiger, equipado con el paquete informático SPECTRA^{Plus}, del IETcc-CSIC.

3.7.3 Análisis por Difracción de Rayos X

Los estudios para la determinación del carácter amorfo del vidrio original y de las fases minerales de las materias primas y los materiales vitrocerámicos resultantes se realizaron por medio de difracción de rayos X en polvo, en muestras molidas en un mortero de carburo de Wolframio, hasta obtener un tamaño de partícula muy fino. La obtención de los difractogramas de rayos X se obtuvo mediante el uso de los siguientes equipos: (1) Difractómetro SIEMENS D5000 usando radiación $K\alpha$ de Cu, operando con un voltaje de 40 kV, y una corriente de 20 mA, a una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{min}$ y con tiempo de permanencia por paso de 6 s, del IIM-UMSNH y (2) Difractómetro Bruker modelo D8 Advance con filtro de Ni y radiación Cu $K\alpha$, operando a 30 mA y 40 kV, a una velocidad de barrido de $0.02^\circ/\text{min}$ y con tiempo de permanencia por paso de 0.5 s, del IETcc-CSIC.

3.7.4 Análisis Microestructural

Para estudiar la microestructura de la ceniza volante y los materiales vitrocerámicos obtenidos, se recurrió al uso de Microscopia Electrónica de Barrido. Las observaciones de los materiales vitrocerámicos se llevaron a cabo sobre una superficie de fractura, sobre muestras desbastadas con papel de carburo de silicio y agua, después fueron pulidas usando pastas de diamante de 6, 3 y 1 μm . Las superficies pulidas fueron atacadas en una solución de 5% HF

por 10 segundos, se lavaron ultrasónicamente con agua destilada durante 5 minutos, posteriormente fueron lavadas en ultrasonido con alcohol etílico durante 5 minutos. Para facilitar la observación, las muestras fueron metalizadas con una fina capa de oro-paladio en un equipo tipo pulverizador “sputter” Balzers SCD 050, del IETcc-CSIC. El análisis semi-cuantitativo de las diferentes fases se obtuvo por energía dispersiva de rayos X (EDS) (Bruker modelo QUANTAX Esprit 1,9) equipado con una ventana de berilio (Be). Los equipos utilizados fueron: (1) Microscopio electrónico JEOL modelo JSM-6400 SEM, con un voltaje de aceleración de 15 kV, del IIM-UMSNH y (2) Microscopio electrónico HITACHI modelo S-4800 con un voltaje de aceleración de 20 KV, del IETcc-CSIC.

3.7.5 Análisis Termogravimétrico (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los ensayos de TG así como los de DSC se realizaron en un equipo SETARAM Labsys TG-DTA/DSC, del IETcc-CSIC, en el rango de temperatura de 20-1450°C en una atmósfera de aire sobre crisoles de platino y polvo de alúmina calcinada como material de referencia, empleando una velocidad de calentamiento de 50°C/min. Los resultados fueron normalizados con respecto al peso de la muestra.

Capítulo IV

4. Resultados

Después de aplicar diferentes técnicas en la caracterización de las materias primas, del vidrio original y de los materiales vitrocerámicos obtenidos, se tienen los siguientes resultados.

4.1 Análisis de la ceniza volante

Partiendo del análisis de las materias primas, se presentan a continuación los resultados obtenidos de la caracterización de la ceniza volante.

4.1.1 Análisis Mineralógico

La Fig. 4.1, muestra el patrón de difracción de rayos X de la ceniza procedente de la termoeléctrica de Petacalco. Se puede observar, que si bien se encuentran fases cristalinas presentes en la ceniza volante, ésta no es completamente cristalina ya que se nota claramente que los picos en el rango de $18 < 2\theta > 29$ se encuentran atenuados, lo que indica una presencia importante de fase amorfa. Los picos de difracción corresponden a la presencia de α -cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Estas fases han sido reportadas en cenizas procedentes de plantas carboeléctricas de diferentes países [19, 22, 68-69], utilizadas en la producción de vitrocerámicos.

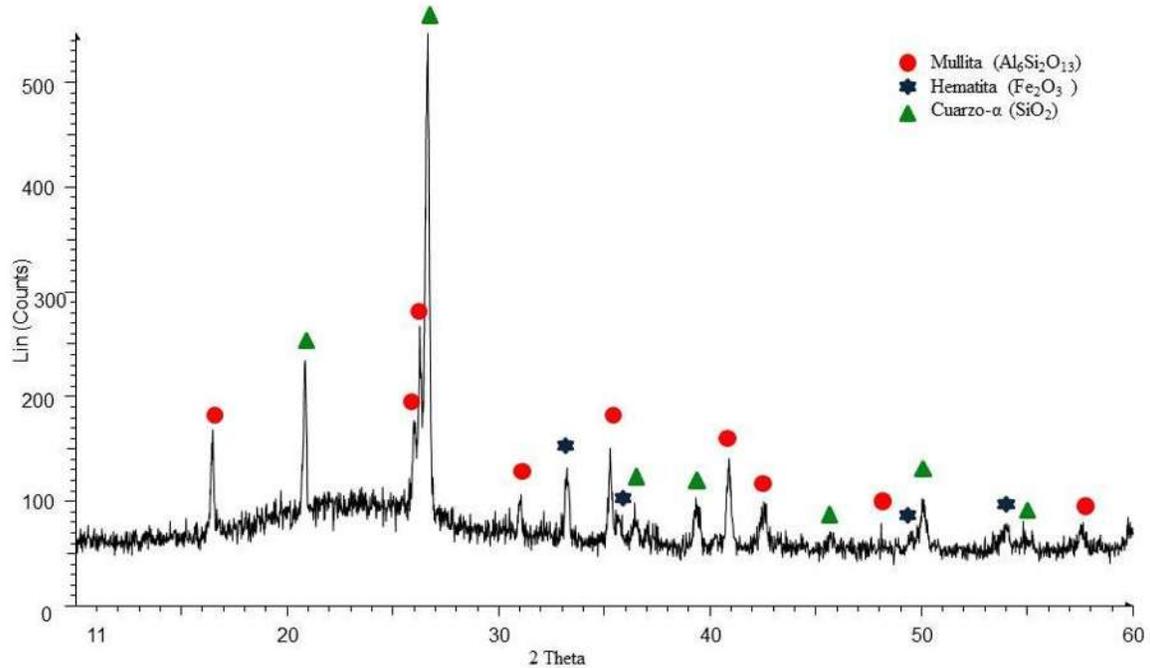


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X de la ceniza procedente de la termoeléctrica de Petacalco.

4.1.2 Análisis Químico

La Tabla IV-1, resume el análisis por ICP de la ceniza volante, en el que se observa que está compuesta principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Es de destacar que el porcentaje de sílice y alúmina es muy alto, aproximadamente un 76%. Por tal motivo, se puede inferir que la ceniza presentará un comportamiento refractario y que su punto de fusión será superior a 1500°C . Por otro lado, la cantidad de óxidos alcalinos y alcalinotérreos (MgO , CaO , Na_2O , K_2O y BaO), es muy bajo, menor del 4%. Es decir, se encuentra carente de elementos modificadores de red para formar fácilmente un vidrio.

Tabla IV-1. Análisis por ICP de la ceniza volante procedente de Petacalco, Guerrero, México.

Composición química (% wt.) de la materia prima			
Ceniza de Petacalco			
SiO₂	56.989	Cr₂O₃	0.015
Al₂O₃	19.059	ZnO	0.005
Fe₂O₃	8.616	NiO	0.008
MnO	0.030	CoO	0.005
MgO	0.710	CuO	0.016
CaO	1.290	PbO	0.012
Na₂O	0.402	BaO	0.075
K₂O	1.217	Ce	0.007
TiO₂	0.863	Sc	0.003
P₂O₅	0.275	Y	0.008
V₂O₅	0.029	LOI †	6.380

† LOI: Pérdida por ignición a 750°C.

4.1.3 Clasificación de la Ceniza (ASTM)

De acuerdo con la norma ASTM C618 existen dos categorías de cenizas volantes para su utilización en la elaboración de cementos, la clase C y la clase F, Tabla IV-2. La clase C es material cementante que contiene silicio, aluminio y hierro con altos contenidos de óxido de calcio, mientras que la clase F es de naturaleza puzolánica que para endurecer debe ser mezclada con una sustancia alcalina como la cal.

Tabla IV-2. Clasificación de la ceniza de acuerdo con la ASTM C618.

Componentes	Clase F	Clase C
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	70 % mín.	50 % mín.
MgO	5 % máx.	5% máx.
SO ₃	5 % máx.	5% máx.
Humedad	3 % máx.	3 % máx.
Pérdidas a la incineración (LOI)	6 % máx.	6% máx.

De acuerdo con esta clasificación así como los resultados de la composición química, se puede inferir que el tipo de ceniza volante con la cual se cuenta, es de clase F con un carácter puzolánico.

4.1.4 Análisis Granulométrico

La Fig. 4.2 muestra la distribución acumulada del tamaño de partícula de la ceniza volante (Curtosis igual a -0.416). Se observa que la ceniza posee un rango amplio de tamaño de partícula, entre 0.3 y 161.2 μm , con un valor D_{50} igual a 37.65 μm y D_{80} igual a 76.13 μm .

El rango de tamaño de partícula que presenta la ceniza volante, sin ningún tratamiento posterior a su recolección, es muy fino.

De acuerdo con Fernández Navarro [27], uno de los factores determinantes para la utilización de una arena en la producción de vidrio, es su granulometría. Para la fusión en crisol, se considera como tamaño óptimo el comprendido entre 0.1 y 0.3 mm. La proporción de finos, de tamaño inferior a 0.1 mm debe de ser insignificante, generalmente menor al 1%, ya que los finos reaccionarían demasiado rápido y anticiparían la formación de una masa vítrea muy viscosa que requeriría un tiempo más largo de afinado. De acuerdo a este criterio, el tamaño de partícula de la ceniza volante es excesivamente fino, ya que aproximadamente el 90% de la muestra tiene un tamaño inferior a 100 μm . Por tanto, es de prever la dificultad de vitrificar esta ceniza sin la adición de elementos fundentes.

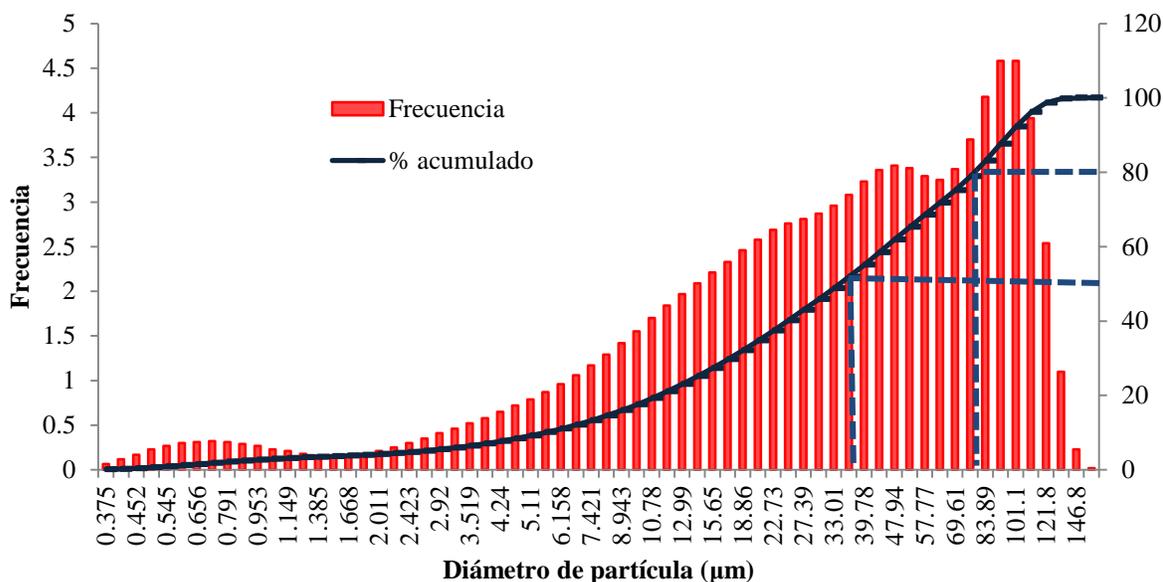


Figura 4.2. Distribución acumulada y frecuencia del tamaño de partícula de la ceniza volante.

4.1.5 Análisis Microestructural

La Fig. 4.3 muestra las micrografías obtenidas por MEB en una muestra de ceniza, tal y como fue recibida. Por medio de microscopía electrónica no fue posible observar las fases que se habían identificado previamente por medio de difracción de rayos X, aunque si se puede observar la textura en algunas partículas, Figuras 4.3 (a) y (d), lo que indica la presencia de fases cristalinas en estas partículas. También se observa, en algunas partículas, una textura más lisa, indicativo de fase amorfa. En la Fig. 4.3 también se constata la finura de la ceniza, tal y como se ha determinado anteriormente. Además, se puede observar la presencia de aglomerados esféricos típicos en cenizas volantes cuyos tamaños son del orden de la morfología esférica indicada en la Fig. 4.2.

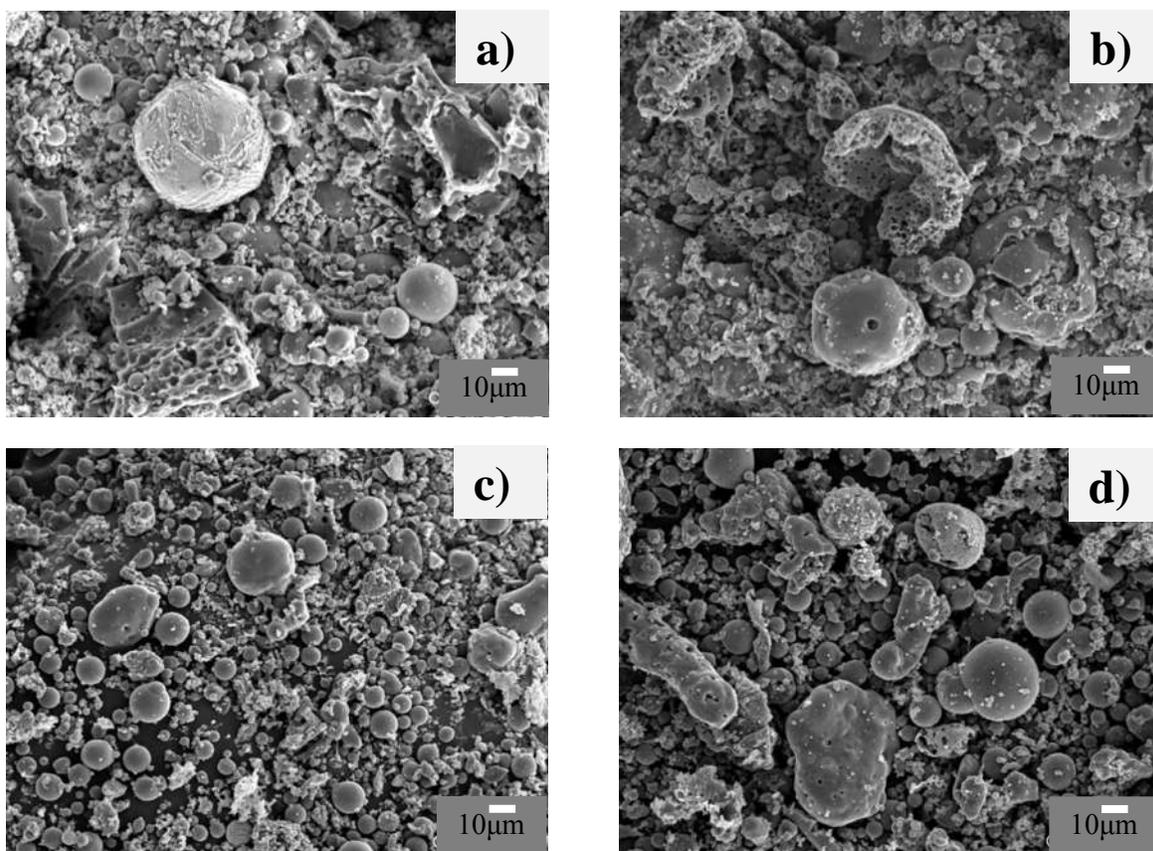


Figura 4.3. Micrografías por MEB mostrando la morfología de la ceniza tal y como fue recibida.

4.1.6 Análisis Térmico de la Ceniza

La Fig. 4.4 presenta la curva de DSC/TG de la ceniza volante. Se puede observar que hasta la temperatura de 320°C tiene lugar una disminución de peso del 2.2% que corresponde a la pérdida de agua adsorbida en la superficie de las partículas de ceniza. Seguidamente, a partir de 460°C comienza una pérdida que corresponde a un 6.4%, debida a la disociación térmica del carbono residual presente en la ceniza. La pérdida de agua acumulada en el rango de 550 a 950°C es de un 8.6% y a la temperatura de 750°C es de un 6.4%, lo que coincide con el valor de pérdidas por calcinación mostrado en la Tabla II. Un comportamiento termogravimétrico similar, del carbón residual, es reportado por Myung Kim et al. [23].

En cuanto a la curva de DSC, en el intervalo 460-960°C se observa claramente un pico exotérmico ancho, cuya forma no está bien definida, ya que es posible observar diversos hombros que le dan forma, debido al solapamiento de las reacciones que representan la oxidación del carbón residual que queda sin calcinar.

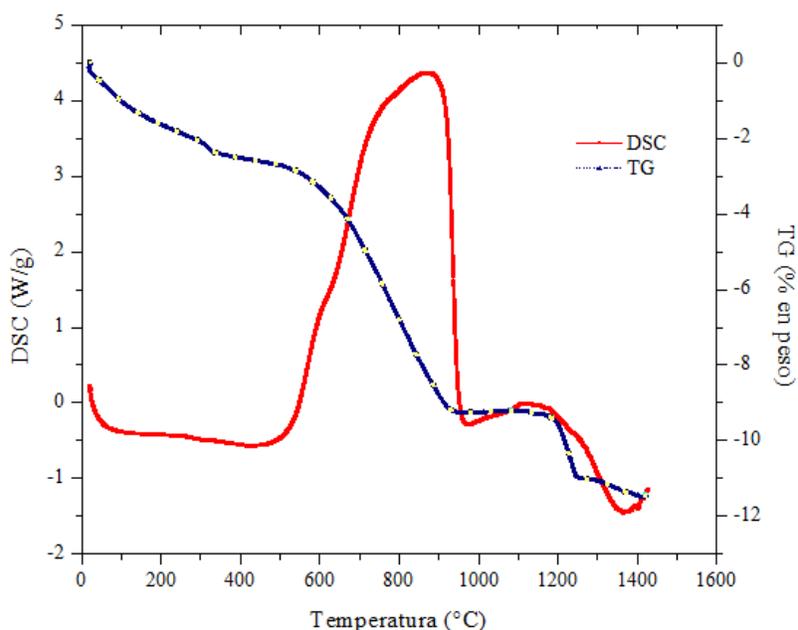


Figura. 4.4. Curvas de análisis térmico simultáneo, TG/DSC, de la ceniza volante.

4.1.7 Cálculo de la Temperatura de Fusión Teórica de la Ceniza Volante

De acuerdo a la ecuación (3.2), se realizó el cálculo de la temperatura de fusión de la ceniza tomando en cuenta únicamente los óxidos para los cuales los coeficientes han sido determinados. Los cálculos y el resultado son expresados en la Tabla IV-3.

Tabla IV-3. Cálculo de la temperatura de fusión de la ceniza volante.

Óxido	% en peso (p _i)	Coefficiente (c _i)	p _i * c _i	Temperatura de fusión (°C)
SiO ₂	64.53	1715.52	110703.71	1758.14
Al ₂ O ₃	21.58	485.25	10472.27	
Fe ₂ O ₃	9.76	-610.70	-5958.12	
MnO	0.03	-566.85	-19.26	
MgO	0.80	-373.46	-300.25	
CaO	1.46	-857.51	-1252.58	
Na ₂ O	0.46	-794.97	-361.87	
K ₂ O	1.38	123.42	170.08	
Total	100.00	Total	113454.00	

Como era de esperar, la ceniza volante funde a muy alta temperatura. Por tanto, para la formulación de un vidrio a partir de esta ceniza es necesaria la adición de otro material rico en algún óxido fundente (alcalino o alcalinotérreo) para así disminuir la temperatura de fusión del vidrio. Se propone, de esta manera, el uso de algún otro desecho industrial que actúe como fundente en la preparación del vidrio.

Es necesario mencionar que el cálculo de la temperatura de fusión sólo es indicativo, ya que no se incluyen a todos los óxidos que componen a la ceniza volante, debido a la inexistencia de los coeficientes para tales óxidos. Además, no se toma en cuenta la naturaleza en la que los óxidos se encuentran, ni tampoco el tamaño de partícula que promovería la formación de fases líquidas muy viscosas.

Atendiendo el actual interés por reducir los impactos ambientales de los residuos generados por las actividades industriales, se decidió utilizar otro residuo industrial para disminuir la temperatura de fusión del vidrio obtenido, para lo cual se seleccionó una escoria de tipo metalúrgica BOF.

Rawlings et al. [36] realizaron una investigación detallada sobre el uso de diferentes escorias, como subproductos en la producción de hierro y acero, escorias de cobre así como de escorias de fósforo, en la elaboración de materiales vitrocerámicos, los cuales, después de su caracterización física y mecánica son atractivos por su potencial uso en la industria de la construcción. En el mismo reporte se menciona el uso de arena, Na_2O y escoria de tipo BOF (basic-oxygen-furnace) para la producción de vidrios y vitrocerámicos con excelentes propiedades tanto físicas como mecánicas llevadas a cabo por Ferreira et al. [70].

4.2 ANÁLISIS DE LA ESCORIA METALÚRGICA

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la ceniza volante.

4.2.1 Análisis Mineralógico

La Fig. 4.5, muestra el patrón de difracción de rayos X de la escoria del convertidor al oxígeno BOF de la acerera Mittal Steel. Al igual que en el caso de la ceniza volante, es posible observar que la escoria no es completamente cristalina ya que presenta un fondo característico de materiales con presencia de fase amorfa en su constitución. Las fases cristalinas identificadas son gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$), magnesita (MgCO_3), calcita (CaCO_3), α -cuarzo (SiO_2), rankinita ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) y silicato de magnesio (Mg_2SiO_4).

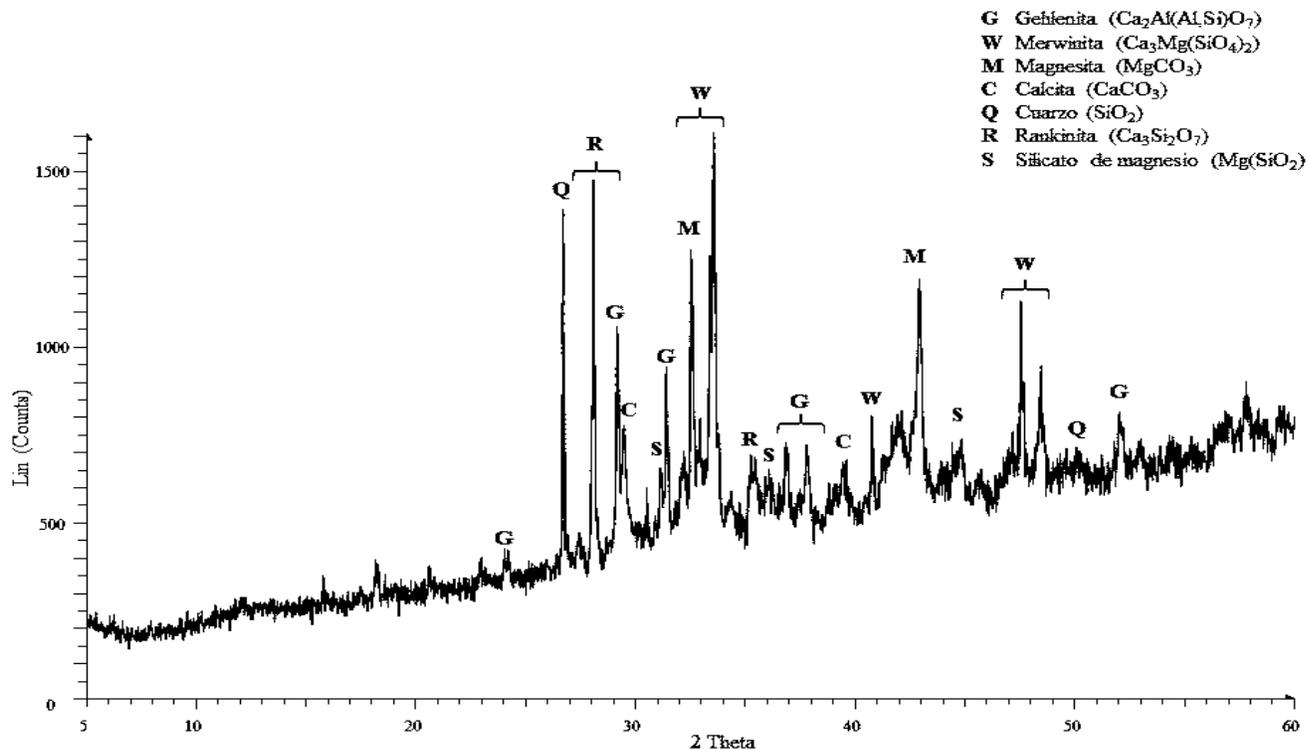


Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X de la escoria de la acerera Mittal Steel.

4.2.2 Análisis Químico

La composición química de la escoria determinada por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), se muestra en la Tabla IV- 4. El bajo contenido (25%) en elementos formadores de red, SiO_2 y Al_2O_3 , junto con el alto contenido de elementos alcalinotérreos (55%), hace de este tipo de escoria metalúrgica un excelente material para compensar el déficit de los mismos elementos en la ceniza volante, actuando como fundente y bajando así la temperatura de fusión para la obtención de un vidrio.

Tabla IV- 4. Análisis por FRX de la escoria metalúrgica procedente de Lázaro Cárdenas, Michoacán, México.

Composición química (% en peso) de la materia prima									
Escoria BOF									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	MnO	SO_3	P_2O_5	TiO_2
17.66	6.78	6.87	12.12	42.87	3.22	1.40	1.41	0.24	0.52

4.2.3 Análisis Térmico

La Fig. 4.6 presenta la curva de DSC/TG de la escoria metalúrgica. Se observa la existencia de diferentes efectos endotérmicos indicativos de reacciones de transformación o descomposición de las fases cristalinas que componen la escoria. Así, un pequeño pico a 510°C corresponde a la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo. Por otra parte, el endotérmico a la temperatura de 820°C es debido a la disociación de la calcita. Finalmente, a partir de 1080°C comienza un marcado efecto endotérmico que alcanza un mínimo a 1300°C y que es debido a la formación de fases líquidas. La curva del análisis TG muestra una pérdida continua de peso correspondiente a 16 %, la cual es debida a la descomposición de los carbonatos, liberando dióxido de carbono en forma de gas.

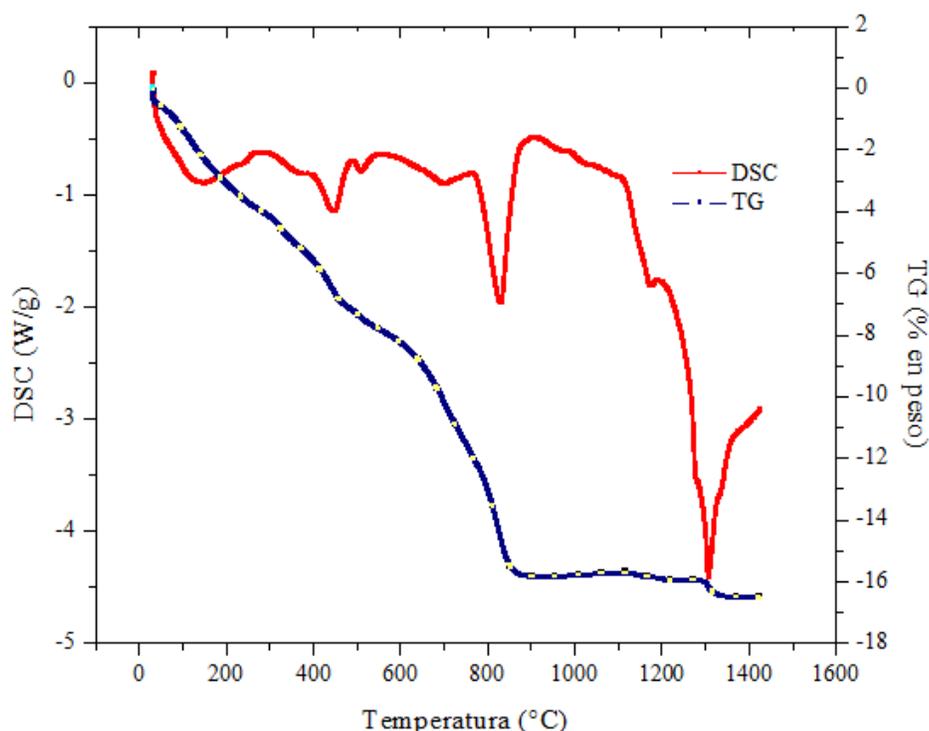


Figura. 4.6. Curvas de análisis térmico simultáneo, TG/DSC, de la escoria BOF.

4.2.4. Cálculo de la Temperatura de Fusión Teórica de la Escoria BOF

Al igual que con la ceniza, se determinó la temperatura teórica de fusión de la escoria. Que resulto ser de 1064.13, como se muestra en la Tabla IV-5. Como era de esperar, la temperatura de fusión teórica es muy baja, lo cual hace de esta escoria un buen material para

adicionar a la ceniza con el objeto de obtener un fundido con una viscosidad adecuada a la temperatura de fusión de 1450°C.

Tabla IV-5. Cálculo de la temperatura de fusión para la escoria BOF.

Óxido	% en peso (p _i)	Coefficiente (c _i)	p _i * c _i	Temperatura de fusión (°C)
SiO ₂	19.13	1715.52	32816.38	1064.13
Al ₂ O ₃	7.34	485.25	3563.69	
Fe ₂ O ₃	7.44	-610.70	-4544.53	
MnO	1.52	-566.85	-859.61	
MgO	13.13	-373.46	-4902.88	
CaO	46.44	-857.51	-39819.60	
Na ₂ O	3.49	-794.97	-2772.75	
SO ₃	1.52	-2530.00	-3836.66	
Total	100.00	Total	-20355.95	

4.3 OBTENCIÓN DEL VIDRIO

Una vez definidos y caracterizados los materiales base para formular un vidrio, es evidente que la temperatura de fusión de la ceniza volante (1758°C) es muy elevada y que la escoria metalúrgica es un buen material complementario para formular un vidrio. Por tanto, se dispone a realizar el estudio de la temperatura teórica de fusión de una serie de combinaciones con diferentes relaciones de ceniza-escoria. Cabe mencionar que la cantidad de ceniza volante debe de ser la mayor posible, ya que es este material el tema de estudio de la presente investigación. Un resumen de las temperaturas de fusión de acuerdo a las relaciones ceniza-escoria se muestra en la Tabla IV-6.

Tabla IV-6. Temperatura de fusión para diferentes relaciones ceniza-escoria.

Temperaturas de fusión			
Mezcla	Ceniza volante (% en peso)	Escoria BOF (% en peso)	T_f (°C)
CE100-0	100	0	1758.14
CE0-100	0	100	1064.13
CE90-10	90	10	1668.15
CE85-15	85	15	1617.84
CE80-20	80	20	1563.42
CE75-25	75	25	1504.34
CE70-30	70	30	1440.01
CE65-35	65	35	1369.66
CE60-40	60	40	1292.43
CE55-45	55	45	1207.25
CE50-50	50	50	1112.82
CE45-55	45	55	1007.55

A partir de los datos de la Tabla IV-6, se seleccionaron las composiciones CE70-30, CE65-35 y CE50-50 para realizar pruebas de fusión preliminares, ya que estas composiciones presentan una temperatura de fusión inferior a 1450°C. Los resultados de las mismas se muestran en la Tabla IV-7. Se observa que la composición CE50-50 se comporta de forma adecuada durante el proceso de fusión y da lugar a un fundido con una viscosidad apropiada. Sin embargo, esta composición se rechaza al considerar que el porcentaje de ceniza es demasiado bajo. Por este motivo, se dispuso a utilizar un material fundente adicional a la escoria. Se seleccionó óxido de sodio, Na₂O, que se adicionó a la mezcla como carbonato sódico (Na₂CO₃), ya que es conocido que el sodio en porcentajes bajos (< al 10% en peso) [16, 71] actúa como fundente, disminuyendo la temperatura de fusión del vidrio. Además, es un elemento que disminuye la viscosidad por su acción de modificador de la red del vidrio [27], facilitando, de esta manera, el colado del fundido. En la Tabla IV-8, se muestran las composiciones ensayadas y el resultado de la fusión.

Tabla IV-7. Diferentes vidrios y su respectivo comportamiento físico.

Vidrio	Resultado
CE70-30	Funde, no es posible colar, no trabajable
CE65-35	Funde, no es posible colar, no trabajable
CE50-50	Funde, baja viscosidad, trabajable

Tabla IV-8. Diferentes vidrios con su respectivo comportamiento físico.

Vidrio	Material			Resultado
	Ceniza (%)	Escoria (%)	Óxido de sodio (%)	
CEC703010	63.0	27.0	10.0	Funde, media viscosidad, no trabajable
CEC653510	58.5	31.5	10.0	Funde, media viscosidad, trabajable

Finalmente, la composición seleccionada fue la CEC653510, que corresponde a un 58.5 % en peso de ceniza volante, 31.5 % de escoria metalúrgica y 10 % de óxido de sodio. La Fig. 4.7 muestra fotografías en las que se puede observar el aspecto del vidrio obtenido. Se trata de un vidrio brillante de color verde oscuro, debido a la presencia de óxido de hierro en su composición.



Figura. 4.7. Aspecto del vidrio CEC653510.

Para poder desarrollar el resto de la investigación es necesario obtener este vidrio en cantidad suficiente, pero para ello es preciso conocer su mecanismo de cristalización preferente, ya que este comportamiento va a determinar la forma de enfriamiento del fundido. Para ello, se llevaron a cabo estudios por DSC del vidrio CEC653510, tanto en un fragmento de vidrio como en una muestra en polvo. La Fig. 4.8 muestra las curvas de DSC obtenidas. Ambas curvas presentan un primer efecto de cambio de pendiente a 663°C , que corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) del vidrio. A continuación, en la curva de la muestra en polvo se observa claramente un pico exotérmico centrado a 868°C , indicativo de un proceso de cristalización en el vidrio, seguido de una bajada endotérmica con un mínimo a 1148°C lo que indica la formación de fases líquidas. Sin embargo, en la curva correspondiente a la muestra en volumen, no se observa la formación de un pico exotérmico, sino más bien la gráfica presenta una banda de poca intensidad en el intervalo de temperatura de $838\text{-}1100^{\circ}\text{C}$,

seguida de un pico endotérmico que al igual que en la muestra en polvo, está centrado a 1148°C lo que indica la formación de fases líquidas.

Realizando una comparación entre las curvas de la muestra de vidrio en polvo y en volumen, se observa que la muestra en volumen tiene una cristalización no significativa, mientras que en el caso de la muestra en polvo, el pico exotérmico está bien definido, es más estrecho y de mayor intensidad, lo que significa que el grado de cristalización es mayor y que el mecanismo predominante en el proceso de desvitrificación de este vidrio es la cristalización superficial, ya que cuando aumenta el tamaño de partícula disminuye la superficie de la misma, reduciéndose el número de puntos superficiales de cristalización.

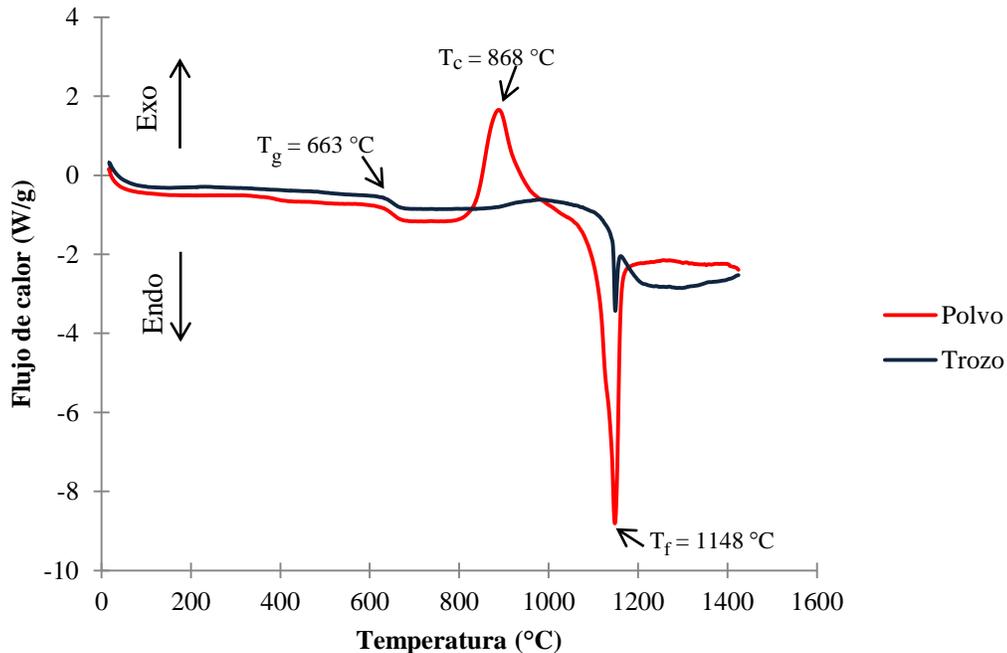


Figura 4.8. Curvas de análisis térmico diferencial DSC en polvo (rojo) y volumen (azul) del vidrio CEC653510.

Como el mecanismo de cristalización predominante en nuestro vidrio CEC653510 es superficial, la única manera de obtener un vitrocerámico es mediante un proceso de sinterización+cristalización a partir de vidrio en polvo. Para facilitar la etapa de acondicionamiento del vidrio, se optó por obtener el vidrio en forma de frita por enfriamiento brusco del fundido mediante vaciado en agua a temperatura ambiente.

La Fig. 4.9, muestra el difractograma de rayos X de la frita de vidrio CEC653510. Se observan los picos atenuados, característicos de materiales vítreos sin que se detecten picos indicativos de la formación de fases cristalinas durante el enfriamiento del fundido.

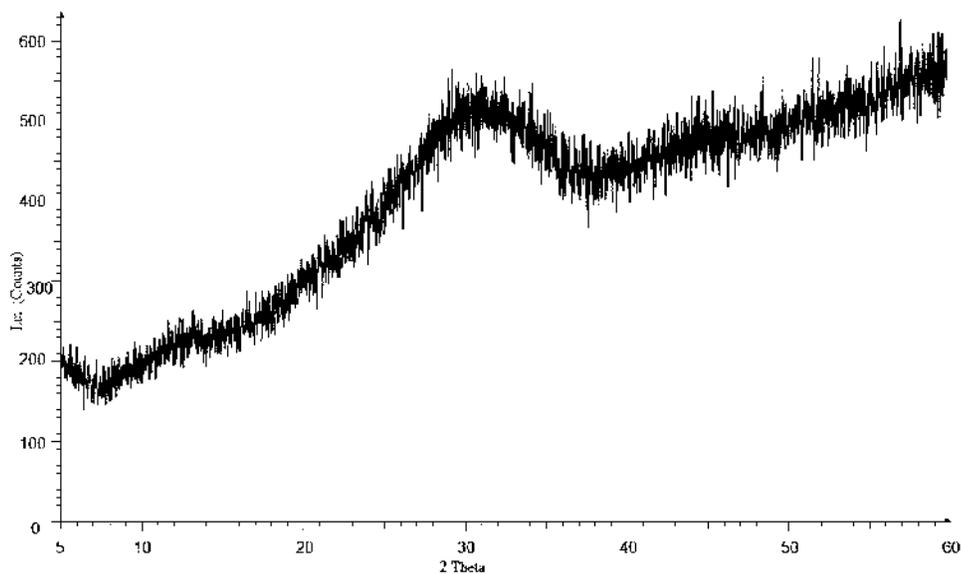


Figura. 4.9. Patrón de difracción de rayos X del vidrio CEC653510.

La Tabla IV-9, resume la composición química del vidrio CEC653510 determinada por FRX.

Tabla IV-9. Análisis por FRX del vidrio CEC653510.

Composición química (% en peso) del vidrio CEC653510			
SiO₂	42.880	SO₃	0.276
Al₂O₃	18.100	P₂O₅	0.226
CaO	14.120	Rb₂O	0.057
Na₂O	11.600	Cr₂O₃	0.052
Fe₂O₃	4.977	ZrO₂	0.048
MgO	4.940	SrO	0.048
TiO₂	0.971	PdO	0.029
MnO	0.839	NiO	0.012
K₂O	0.834	ZnO	0.007

4.4 ESTUDIO DE CRISTALIZACIÓN

Los resultados de la viabilidad del vidrio original para su cristalización, a partir de su análisis químico, se mencionan a continuación mediante el estudio de los diagramas de Ginsberg y Lebedeva.

4.4.1 Viabilidad del Vidrio Original para la Formación de Materiales Vitrocerámicos

Previamente al estudio experimental de cristalización, se realizó un estudio teórico situando la composición del vidrio en diferentes diagramas de fase. En la Tabla IV-10 y en la Fig. 4.10 se muestran los valores de los índices y la situación del vidrio en el diagrama de Ginsberg. Se observa que la composición del vidrio está localizada dentro de la zona adecuada para la formación de materiales vitrocerámicos según este método.

Tabla IV-10. Índices de acuerdo al método de Ginsberg.

MÉTODO DE GINSBERG					
Sal		Cafem		Alk	
SiO ₂	42.88	CaO	14.12	Na ₂ O	11.60
Al ₂ O ₃	18.10	Fe ₂ O ₃ + FeO	4.98	K ₂ O	0.83
		MgO	4.94		
Total	60.98		24.04		12.43
Valores normalizados a 100					
	62.58		24.67		12.76

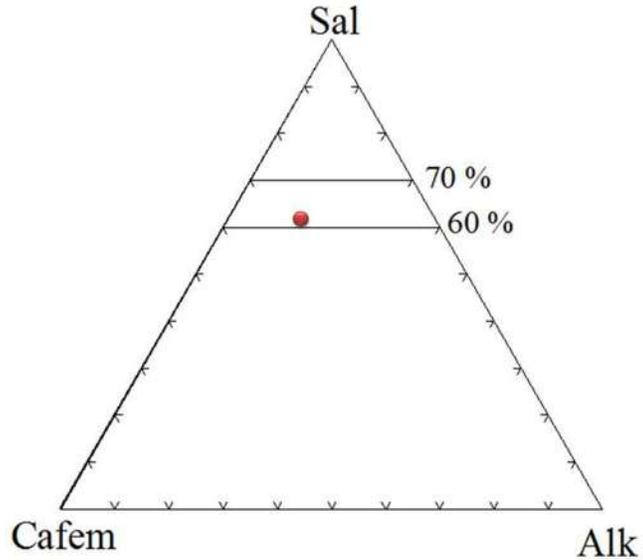


Figura 4.10. Diagrama de Ginsberg y localización del vidrio CEC653510 de acuerdo al método.

En las Tablas IV-11 y IV-12 y en la Fig. 4.11 se muestran los valores de los índices y la situación del vidrio en el diagrama de Lebedeva. En este caso, la composición del vidrio se localiza en la zona V y teniendo en cuenta los índices L y M, donde $L > M$, este diagrama nos indica la posibilidad de obtener materiales vitrocerámicos en los que cristalice la fase plagioclasa.

Tabla IV-11. Índices de acuerdo al método de Lebedeva.

Método del Lebedeva			
Óxido	Fe₂O₃	CaO	MgO
P.M. óxido	159.69	56.08	40.30
P.M. catión	55.85	40.08	24.31
% Vidrio	4.98	14.12	4.94
Normalizado	20.71	58.74	20.55
Parámetro	FE	CA	MG
Valor	13.28	75.36	11.36

Tabla IV-1-12. Parámetros de acuerdo con el método de Rasching-Tschetveritkov.

Parámetro			
L		M	
Al ₂ O ₃	18.57	CaO	14.49
Na ₂ O	11.90	MgO	5.07
K ₂ O	0.86	Fe ₂ O ₃ +FeO	5.11
Total	31.33		24.66

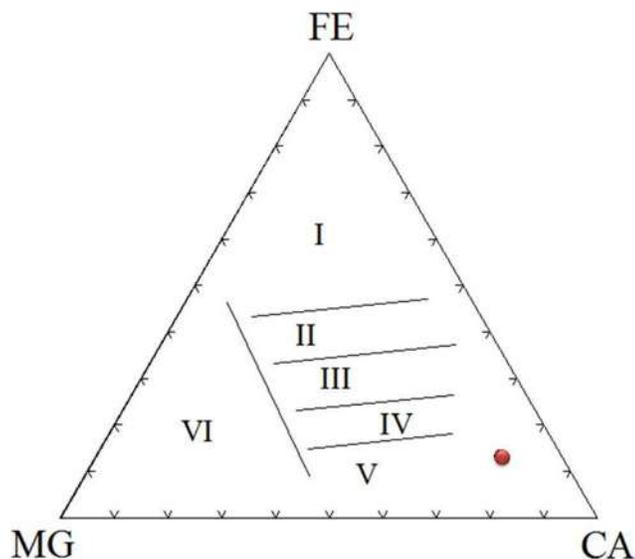


Figura 4.11. Diagrama de Lebedeva y localización del vidrio CEC653510 de acuerdo al método.

4.5 LOCALIZACIÓN DEL VIDRIO EN DIAGRAMAS DE COMPOSICIÓN TERNARIOS

Partiendo de la composición original del vidrio CEC653510, y tomando en consideración las posibles combinaciones ternarias de los óxidos mayoritarios, se realizó un estudio en diagramas ternarios para identificar las posibles fases cristalinas que se pueden formar durante un tratamiento térmico posterior.

4.5.1 Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

En la Tabla IV-13 se recoge la composición del vidrio, Tabla X, para situarlo en el diagrama ternario mostrado en la Fig. 4.12. Se observa que la composición normalizada se encuentra en la región de cristalización de la nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) a una temperatura de 1150°C .

Tabla IV-13. Composición original y normalizada para un sistema de tres óxidos principales.

Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$		
Óxido	FRX	Normalizado
SiO_2	42.88	59.080
Al_2O_3	18.100	24.938
Na_2O	11.600	15.982
Total	72.580	100

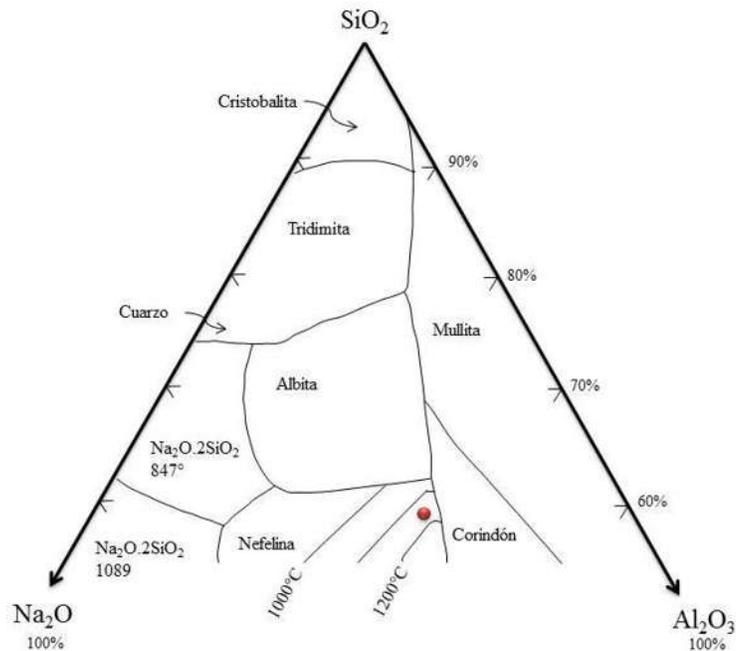


Figura 4.12. Localización de la composición normalizada del vidrio CEC653510 en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

4.5.2 Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

En la Tabla IV-14 se recoge la composición del vidrio para situarlo en el diagrama ternario mostrado en la Fig. 4.13. Para este sistema se observa que la composición normalizada del vidrio se encuentra en la región de cristalización de la fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) a una temperatura de 1490°C .

Tabla IV-14. Composición original y normalizada para un sistema de tres óxidos principales.

Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$		
Óxido	FRX	Normalizado
SiO_2	42.880	57.097
Al_2O_3	18.100	24.101
CaO	14.120	18.802
Total	75.100	100

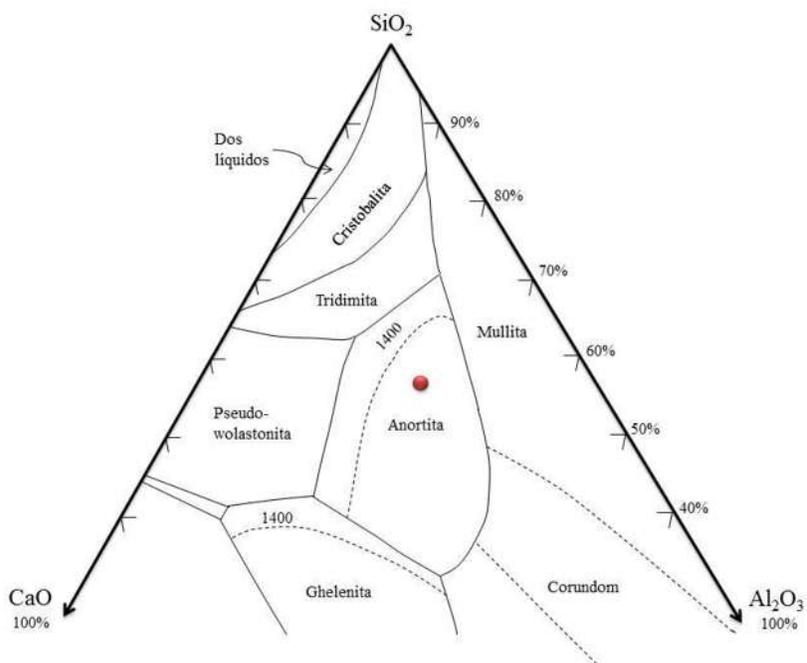


Figura 4.13. Localización de la composición normalizada del vidrio CEC653510 en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

4.5.3 Sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$

En la Tabla IV-15 se recoge la composición del vidrio para situarlo en el diagrama ternario mostrado en la Fig. 4.14. En este caso, la composición normalizada del vidrio se encuentra en la región de cristalización de la fase tridimita (SiO_2) a una temperatura de 1550°C .

Tabla IV-15. Composición original y normalizada para un sistema de tres óxidos principales.

Sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$		
Óxido	FRX	Normalizado
SiO_2	42.880	69.369
CaO	18.100	29.281
MgO	0.834	1.349
Total	61.814	100

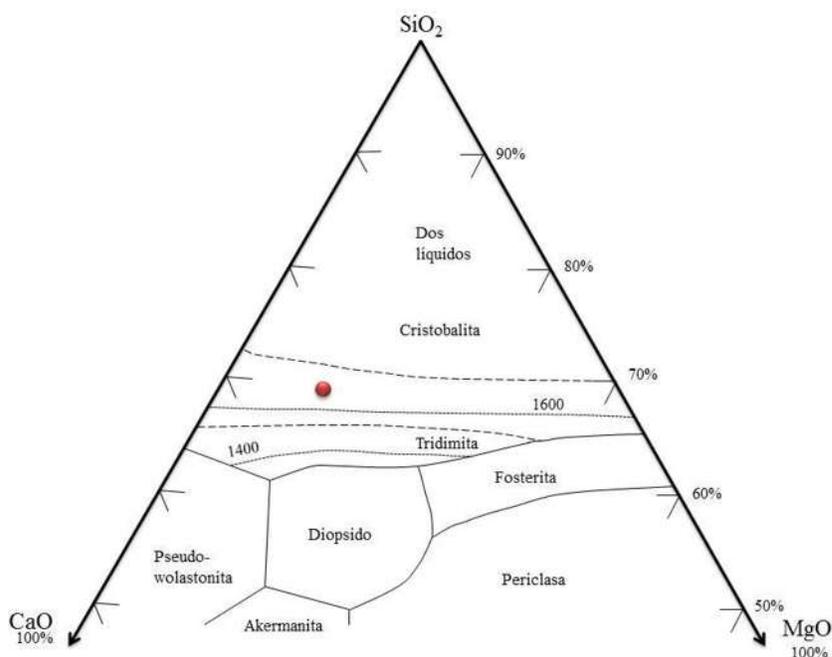


Figura 4.14. Localización de la composición normalizada del vidrio CEC653510 en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$.

Por tanto, estos estudios previos indican que el vidrio es adecuado para la formación de materiales vitrocerámicos y que las posibles fases cristalinas que se formaran son nefelina, anortita y tridimita.

4.6 MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN PREFERENTE Y ENERGÍA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

La Fig. 4.15 muestra las curvas de DSC para las diferentes fracciones de tamaño de partícula del vidrio CEC653510. Estas curvas confirman la elevada dependencia entre el grado de cristalización y el tamaño de partícula de la muestra de vidrio. A partir de las curvas de DSC se puede observar que las fracciones de vidrio con menor tamaño de partícula ($< 63 - 250 \mu\text{m}$) presentan un pico de cristalización bien definido y de elevada intensidad. Sin embargo, en las fracciones con mayor tamaño de partícula ($250-1000 \mu\text{m}$) este pico disminuye de intensidad y se transforma en una banda de cristalización en lugar de un pico definido, en la que se solapan varios efectos exotérmicos de cristalización. Sí se comparan las curvas de DSC de las fracciones más finas, en la curva de la fracción con tamaño de partícula $< 63 \mu\text{m}$ no se observa una gran diferencia con respecto a la fracción inmediata superior ($63-100 \mu\text{m}$). A la vista de estos resultados, se seleccionó un tamaño de partícula menor a $100 \mu\text{m}$ para la realización del estudio experimental de cristalización del vidrio CECE653510. Hay que señalar que las bandas que aparecen en el intervalo de temperatura $220-420^\circ\text{C}$ en las curvas de las fracciones $< 63 \mu\text{m}$ y $63-100 \mu\text{m}$ son debidas a una contaminación inducida por el tamiz de la malla $100 \mu\text{m}$, ya que el análisis posterior de la fracción $< 100 \mu\text{m}$ (Fig. 4.16) no presentó estas bandas.

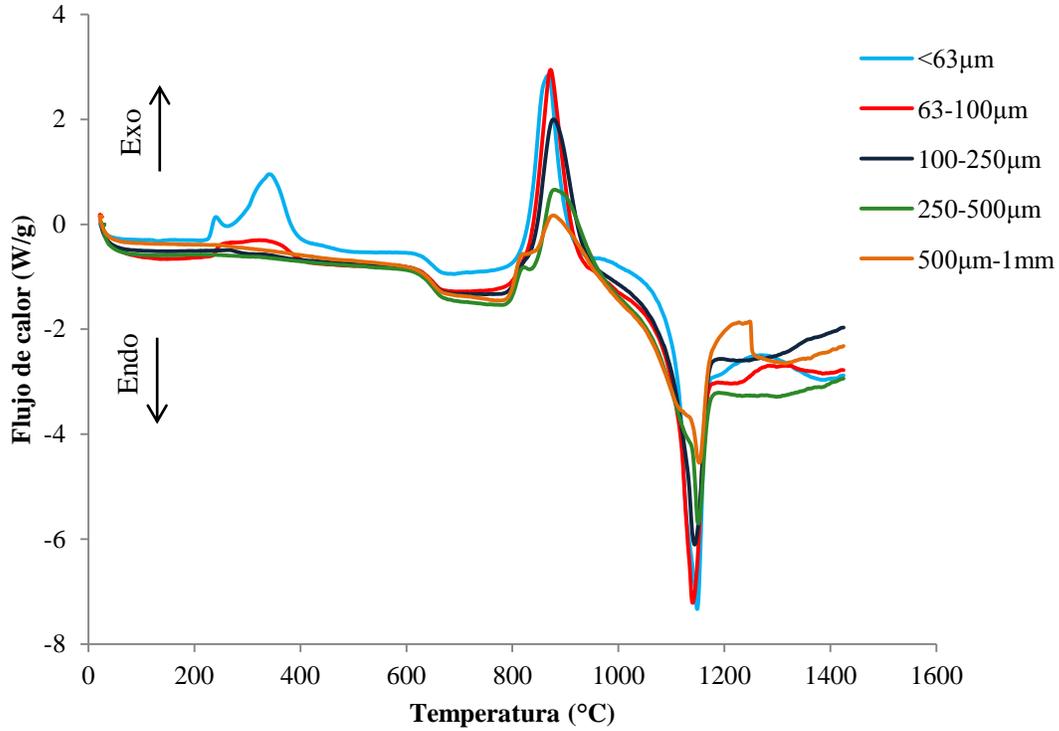


Figura 4.15. Curvas DSC para diferente tamaño de partícula del vidrio CEC653510 a una velocidad de calentamiento de 50°C/min.

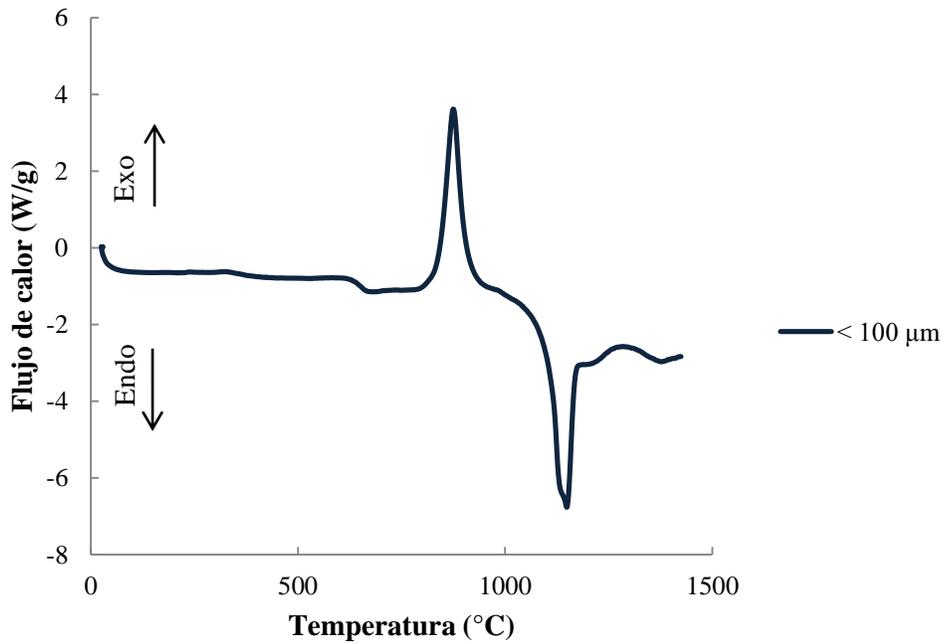


Figura 4.16. Curva DSC para la fracción menor a 100 µm a una velocidad de calentamiento de 50°C/min.

En la presente investigación se llevaron a cabo estudios por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la fracción < 100 μm , a diferentes velocidades de calentamiento (10, 20, 30, 40 y 50°C/min) con el fin de poder aplicar la ecuación de Kissinger para determinar la energía de activación a partir de la posición del máximo del pico de cristalización. La Fig. 4.17, muestra las curvas de DSC obtenidas para las diferentes velocidades de calentamiento. Para una mejor visualización, se muestra únicamente el intervalo de temperatura en el que ocurre la cristalización. Las curvas muestran el comportamiento característico de un vidrio, en el que se observa que el pico de cristalización se desplaza hacia mayor temperatura y aumenta de intensidad conforme la velocidad de calentamiento aumenta.

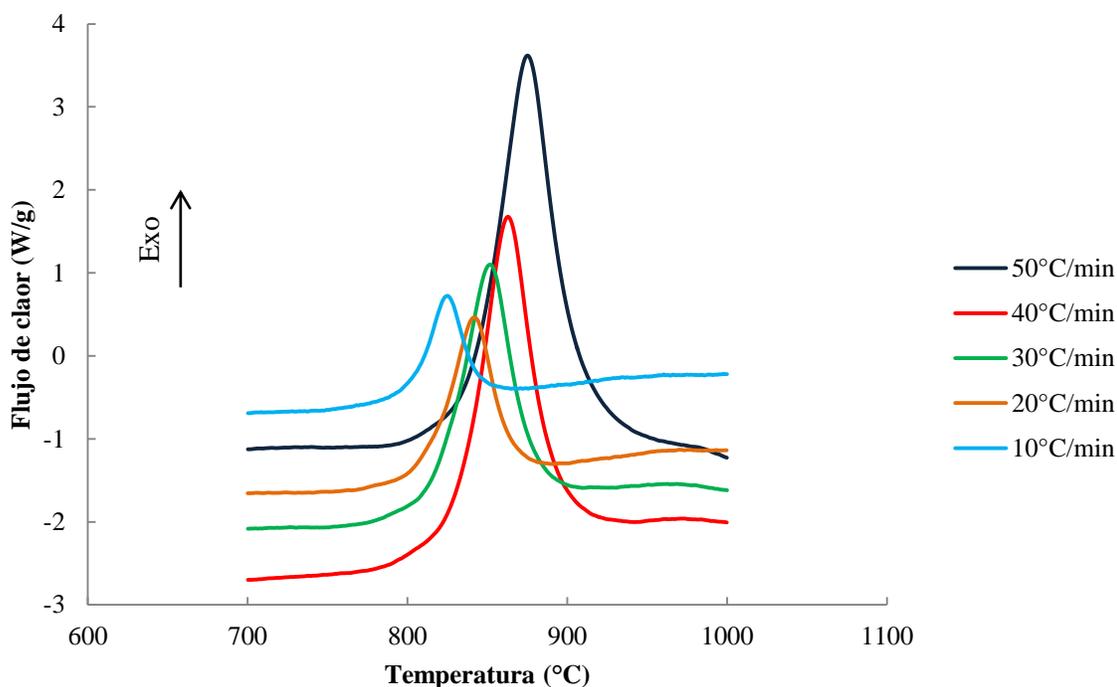


Figura 4.17. Comportamiento del vidrio CEC653510 a diferentes velocidades de calentamiento.

En la Tabla IV-16, se muestran las temperaturas a las que se encuentra el máximo del pico exotérmico (T_p) en cada una de las gráficas DSC y los cálculos realizados para aplicar la

ecuación de Kissinger. Una vez obtenidos dichos valores, es posible graficar los mismos para la obtención de la energía de activación, E , como se muestra en la Fig. 4.18.

Tabla IV-16. Cálculos para obtener el valor de E de acuerdo con el método de Kissinger.

Φ	T_p (°K)	Φ/T_p^2	$\ln(\Phi/T_p^2)$	$1/T_p$
50	1148.11	3.79318E-05	-10.17972	0.0008710
40	1135.98	3.09969E-05	-10.38162	0.0008803
30	1124.59	2.3721E-05	-10.64915	0.0008892
20	1114.77	1.60938E-05	-11.03707	0.0008970
10	1098.26	8.29067E-06	-11.70038	0.0009105

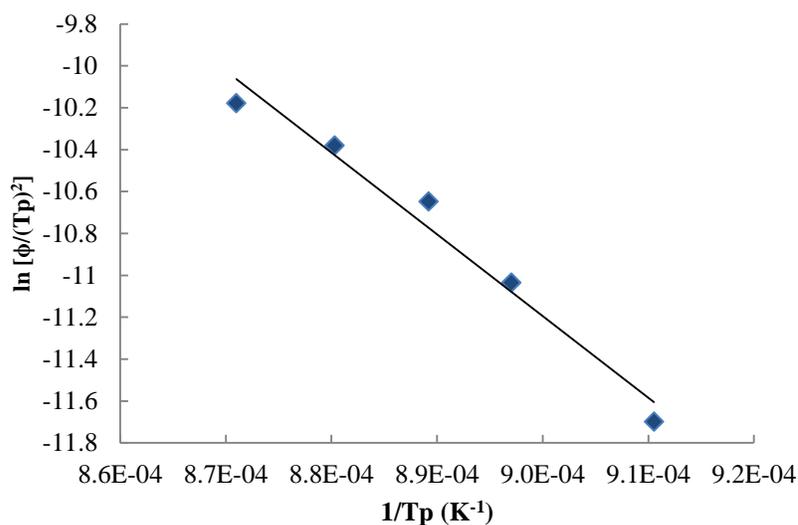


Figura 4.18. Gráfico para la obtención de la energía de activación de acuerdo al método de Kissinger.

El ajuste por mínimos cuadrados de los puntos, dan lugar una recta ($R^2 = 0.9711$) cuya ecuación es:

$$y = -38,973x + 23.881$$

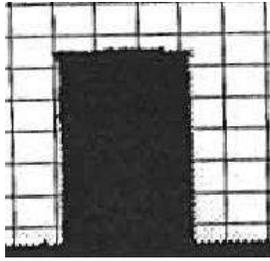
de cuya pendiente se obtienen el valor de la energía de activación, $E = 324.03$ KJ/mol. El valor obtenido es menor al reportado por Silvio et al., [72] y por Romero [73-74] donde el principal mecanismo de cristalización fue, de igual manera que en la presente investigación, de tipo superficial.

4.7 TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y DETERMINACIÓN DE LA CURVA TTT

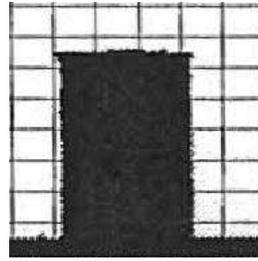
De los resultados del ensayo de Microscopía de calefacción, Fig. 4.19, se observa la evolución de la morfología de la probeta de vidrio CEC653510 en función de la variación de la temperatura de tratamiento térmico. Se puede observar por HSM que desde la temperatura de tratamiento baja 300°C se obtienen los siguientes puntos al subir la temperatura: a) temperatura baja, b) punto de sinterización, temperatura en la cual se da el inicio de contracción, c), el punto de reblandecimiento, temperatura a la cual el vidrio empieza a deformarse de manera visible, d) el punto de media bola, temperatura indicativa de la viscosidad en la que ha comenzado el reblandecimiento del vidrio, es decir, el material comienza a ceder en su forma rápidamente por efecto de la gravedad actuando sobre la relativamente menor viscosidad de material, e) el punto de fluidez, temperatura a la que se produce la transición de fase del estado sólido al líquido.

La Tabla IV-17, recoge los puntos fijos de viscosidad que presenta el vidrio CEC653510, mientras que la Fig. 4.20, representa la variación de la viscosidad así como la contracción con respecto a la temperatura de tratamiento del vidrio.

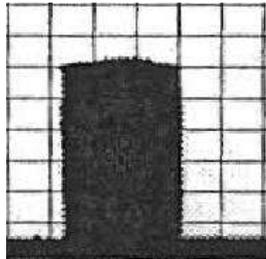
Claramente se observa la gran estabilidad que presenta el vidrio hasta la temperatura del punto de reblandecimiento (1120°C). A partir de dicha temperatura, la viscosidad disminuye de manera brusca hasta los 1170°C donde tienen lugar la fusión completa del vidrio, indicativo de la facilidad que presenta el vidrio para su fusión y posterior desvitrificación controlada. Por el pequeño intervalo térmico de moldeo que presenta el vidrio (delimitado entre las temperaturas correspondientes a 10^3 y 10^6 en un intervalo inferior a 400°C), según la terminología vidriera, se puede decir que se trata de un “vidrio corto”. En algún vidrio del sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂ se ha comprobado que existe un comportamiento similar al vidrio aquí considerado [75]. Adicionalmente, puede decirse que esta bajada brusca de viscosidad en un corto intervalo térmico es indicación de una gran tendencia a la desvitrificación en dicho intervalo térmico por parte de este vidrio CEC653510.



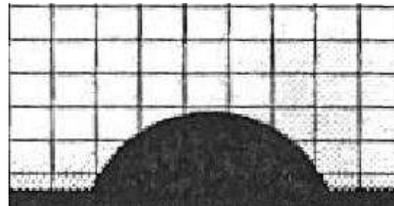
a) Temperatura baja (300°C)



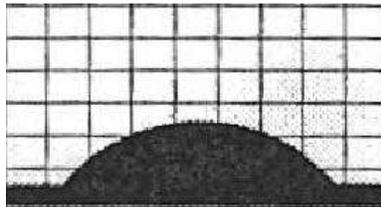
b) Punto de sinterización (755°C)



c) Punto de reblandecimiento (1120°C)



d) Punto de media bola (1145°C)



e) Punto de fluidez (1170°C)

Figura 4.19. Ensayo de Microscopía de calefacción del vidrio CEC653510.

Tabla IV-17. Puntos fijos de viscosidad para el vidrio CEC653510.

Punto fijo de viscosidad	T (°C)	log η (dPa.s)	% Contracción
Principio de sinterización	755	10^{10}	1.79
Punto de reblandecimiento	1120	10^6	6.01
Punto de media bola	1145	$10^{4.5}$	100
Punto de fluidez	1170	$10^{4.2}$	100

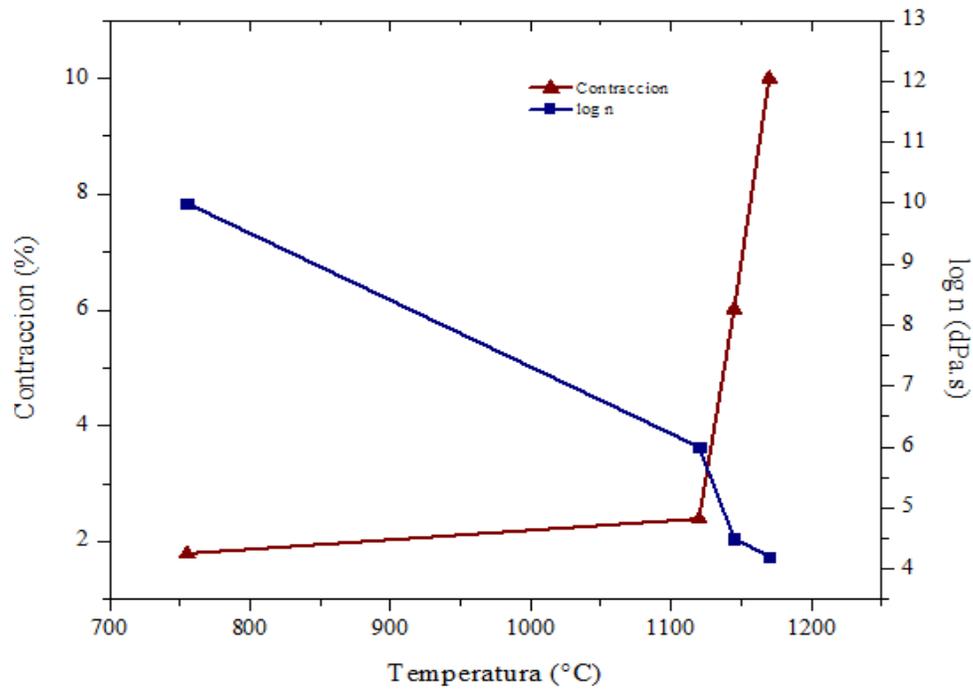


Figura 4.20. Variación de la viscosidad-temperatura, porcentaje de contracción-temperatura por medio de Microscopía de calefacción.

Para obtener la curva TTT, se prepararon placas a partir de polvo de vidrio con tamaño de partícula $< 100 \mu\text{m}$, tal y como se muestra en la Fig. 4.21. Para la realización de los diferentes tratamientos térmicos, estas plaquetas se seccionaron en piezas de menor tamaño.



Figura 4.21. Placa de polvo de vidrio a una presión uniaxial de 40MPa.

La Fig. 4.22 muestra la curva TTT del vidrio. Se puede percibir que la tendencia a cristalizar que presenta el vidrio es muy alta, ya que el primer signo de cristalizar se observa a una temperatura de 750°C y un tiempo de permanencia de 20 minutos. Al ir incrementando la temperatura el tiempo de permanencia disminuye, de modo que a una temperatura de 800°C se requiere una permanencia de 10 minutos, mientras que a partir de 850°C sólo son necesarios 5 minutos para que el material cristalice.

Barbieri et al.,[24] reportan un primer indicio de cristalización a 1000°C durante 10 minutos, así como de 950°C durante 15 minutos en la elaboración de vitrocerámicos a partir de cenizas volantes y materiales fundentes [25]. Mientras tanto, Romero et al., [76] a partir de desechos de incineradores domésticos, reportan una cinética de cristalización bastante rápida (900°C durante 3 minutos) en la elaboración de materiales vitrocerámicos. Además, Hernández-Crespo et al., [77] hacen mención en la devitrificación completa de un vidrio a una temperatura de 850°C en un tiempo de 60 minutos.

Kim et al., [78] hacen una modificación al diagrama TTT (TTM) para representar la correlación entre los tratamiento térmicos con las propiedades físicas y mecánicas (densidad, dureza, flexión, tenacidad y desgaste).

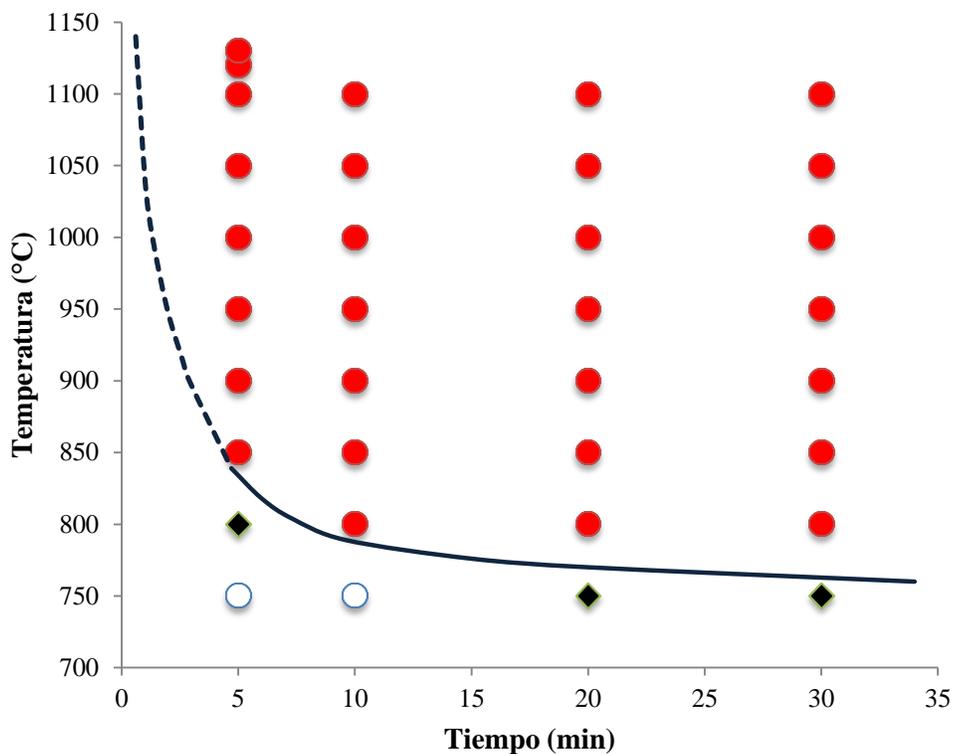


Figura 4.22. Diagrama TTT para la cristalización de los compactos del vidrio CEC: (○) amorfo; (◆) inicio de cristalización; (●) cristalización total.

Este resultado indica claramente que el vidrio CEC653510 es adaptable a un proceso de ciclos de monococción rápida, proceso en el que desde la entrada del material en el horno hasta su salida se requieren tiempos de 40-45 minutos, con tiempos de permanencia de 7-10 minutos a la máxima temperatura. Es decir, este vidrio parece configurable al ciclo de cocción industrial (fast firing) utilizado en la producción de baldosas cerámicas.

El estudio mediante difracción de rayos X de los vitrocerámicos obtenidos ha permitido identificar las fases cristalinas presentes y su evolución durante el proceso de cristalización, Fig. 4.23. Los resultados señalan claramente la dependencia del incremento en la cristalización con las temperaturas de tratamiento.

En la primera etapa del proceso, la cristalización comienza con la precipitación de nefelina, única fase detectada en los tratamientos térmicos realizados a 750°C/20 min y 800°C/5 min., fase reportada por otros investigadores cuando Na₂O ha sido adicionado como

fundente [14-16]. Al controlar el tiempo a través de la velocidad de calentamiento (750°C/30 min y 800°C/10 min) o la temperatura del tratamiento (850°C) se detecta la formación de una segunda fase que se identifica como una solución sólida del grupo de la melilita $(Ca, Na)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_2O_7$. Una tercera fase que corresponde a la fase augita $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_4$ también fue detectada, fase precipitada en la elaboración de materiales vitrocerámicos a partir de escoria metalúrgica [79-80]. Como se ha mencionado, la primera fase en precipitar es la nefelina ($NaAlSiO_4$), fase que se esperaba de acuerdo a la localización de la composición del vidrio en el diagrama ternario $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ (Fig. 4.12). Además, de acuerdo con el método de Lebedeva, la fase que se formaría sería una plagioclasa, que corresponde a una solución sólida entre la albita ($NaAlSi_3O_8$) y la anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). Si bien la nefelina no es una plagioclasa, si es al igual que la albita un silicoaluminato de sodio.

Los diagramas ternarios habían identificado anortita o tridimita como posibles fases cristalinas en los vitrocerámicos. El estudio mineralógico ha mostrado que estas fases no se forman y en su lugar cristaliza una solución sólida del grupo de la melilita, fase que no era esperada de acuerdo con los diagramas ternarios. Este resultado es probablemente debido a que al ser la nefelina la primera fase en cristalizar desde temperaturas bajas y tiempos cortos, su formación consume Al_2O_3 y SiO_2 , que a la postre definiría un déficit de sílice y alúmina en el sistema $SiO_2-CaO-Al_2O_3$, con lo cual la composición del vidrio residual se desplazaría hacia la parte inferior derecha de este sistema, pudiéndose localizar en la región de cristalización de la fase gehlenita, identificada por medio de microanálisis semicuantitativos de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) perteneciente a la familia de la melilita. Aunado a este resultado, podría ser que no se llegó a la temperatura necesaria para la formación de las fases (anortita y tridimita).

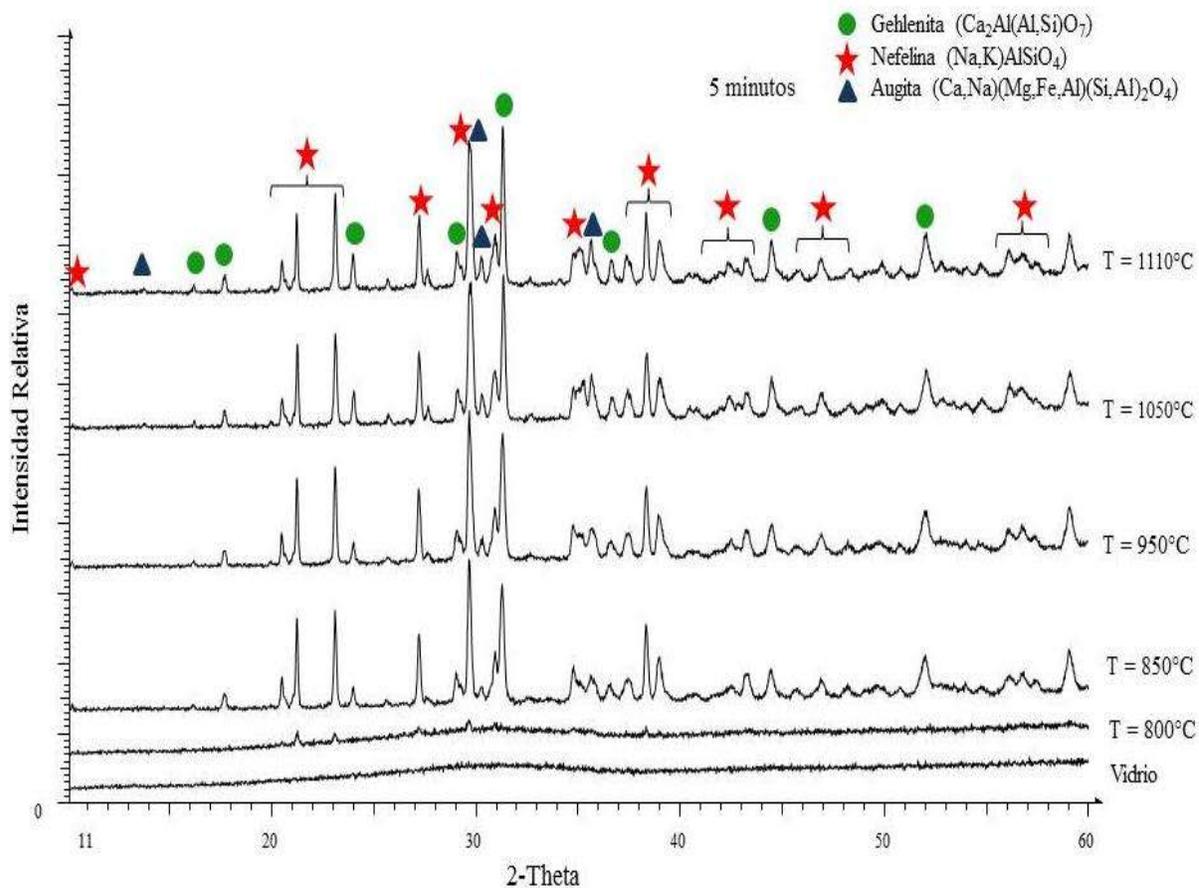


Figura 4.23. Difractogramas del vidrio CEC653510 después de 5 minutos en función de la temperatura.

Realizando un análisis cualitativo de las fases presentes, se procedió a medir las intensidades relativas de las mismas realizando un conteo de intensidades máximas en picos característicos de cada una de las fases, donde no se encontrará algún otro pico superpuesto y de esta manera evitar lecturas erróneas. Las Fig. 4.24 – 4.27, muestran la evolución de las intensidades medidas con la temperatura y tiempo de permanencia del tratamiento térmico.

Independientemente del tiempo de tratamiento, los perfiles que muestran las cuatro gráficas son muy similares. La nefelina cristaliza primero, y la tendencia general conforme aumenta la temperatura, es que la intensidad de la gehlenita aumenta y la de la nefelina disminuye ligeramente. Por otro lado, a partir de 800-850°C se detecta la aparición de la tercera fase (augita), la cual es aparentemente minoritaria. Su intensidad aumenta ligeramente conforme aumenta la temperatura de tratamiento hasta alcanzar una estabilidad aparente.

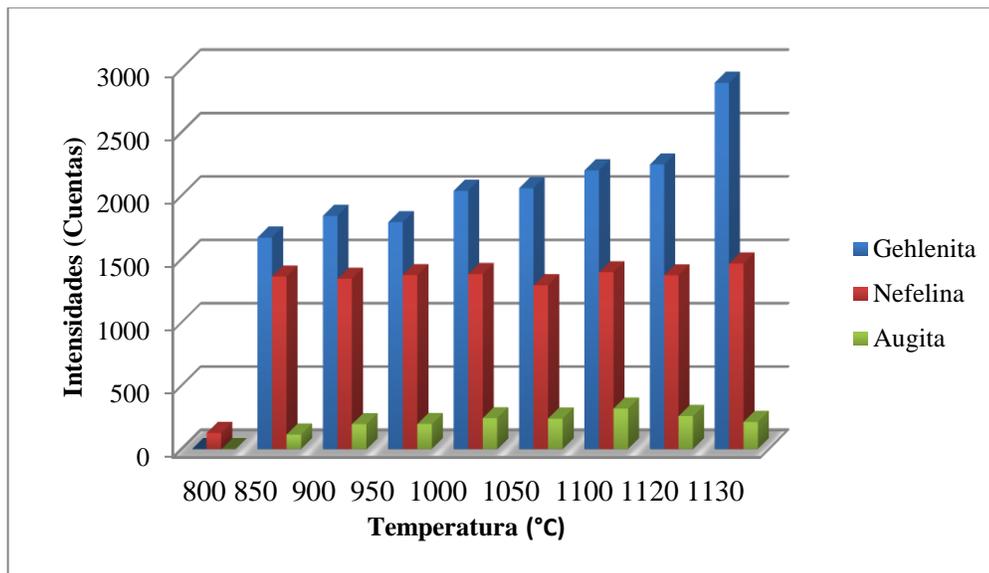


Figura 4.24. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 5 minutos.

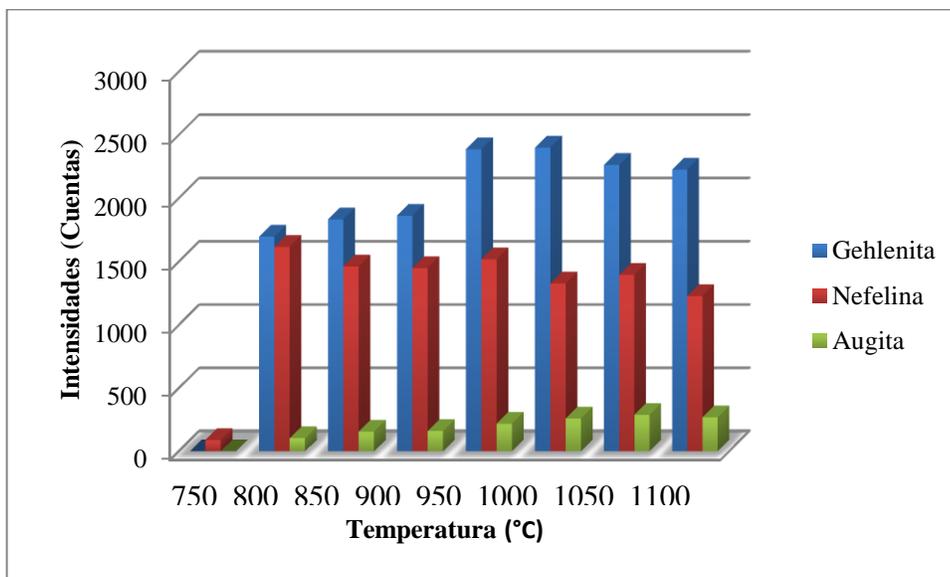


Figura 4.25. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 10 minutos.

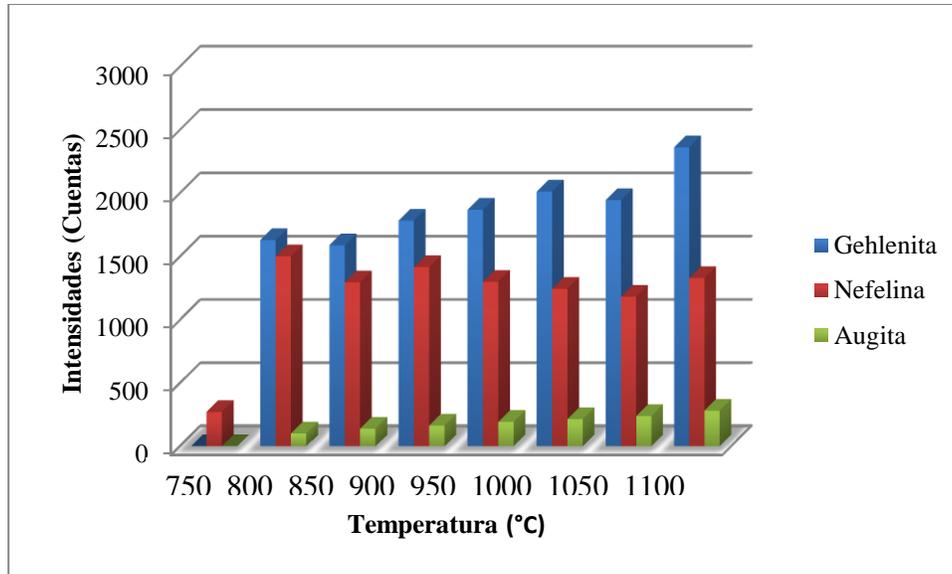


Figura 4.26. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 20 minutos.

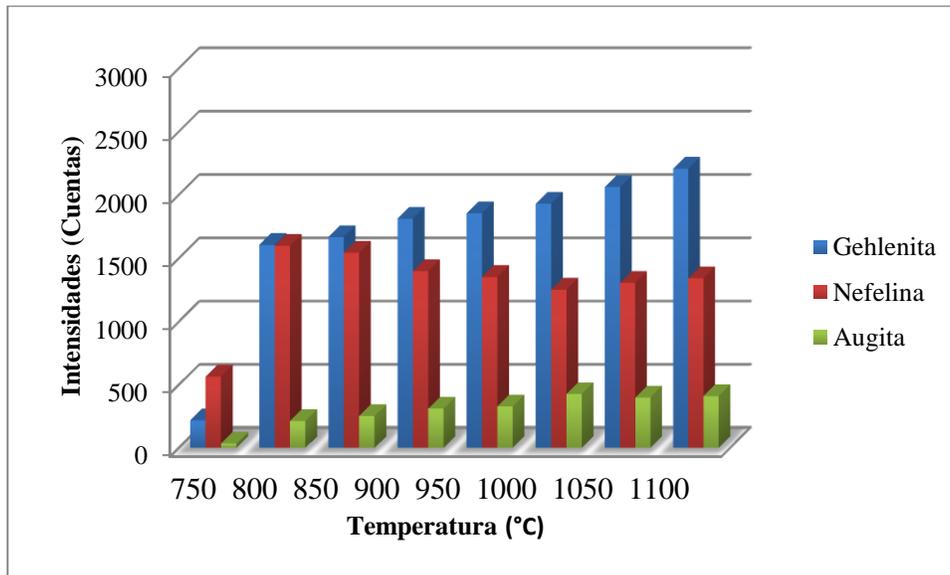


Figura 4.27. Evolución de las intensidades a diferentes temperaturas para un tiempo de permanencia de 30 minutos.

La Fig. 4.28, muestra la velocidad de nucleación frente a la temperatura en el vidrio CEC653510. La nefelina a temperaturas bajas de tratamiento (700-850°C), presenta una velocidad de nucleación alta, sin embargo a mayores temperaturas, la nucleación se estabiliza por la aparición de la fase gehlenita y augita, generando un tipo de nucleación heterogénea no

estable. En el caso de la gehlenita, al igual que la nefelina, la nucleación es de tipo heterogénea no estable, con un aumento progresivo llegando a una estabilización a altas temperaturas (1050-1130°C). Por otro lado, la augita muestra un aumento ligero en los primeros tratamientos térmicos (750-1000°C), a partir de 1000°C la velocidad se estabiliza hasta 1130°C, por lo que la nucleación que se lleva a cabo es de tipo heterogénea estable [32].

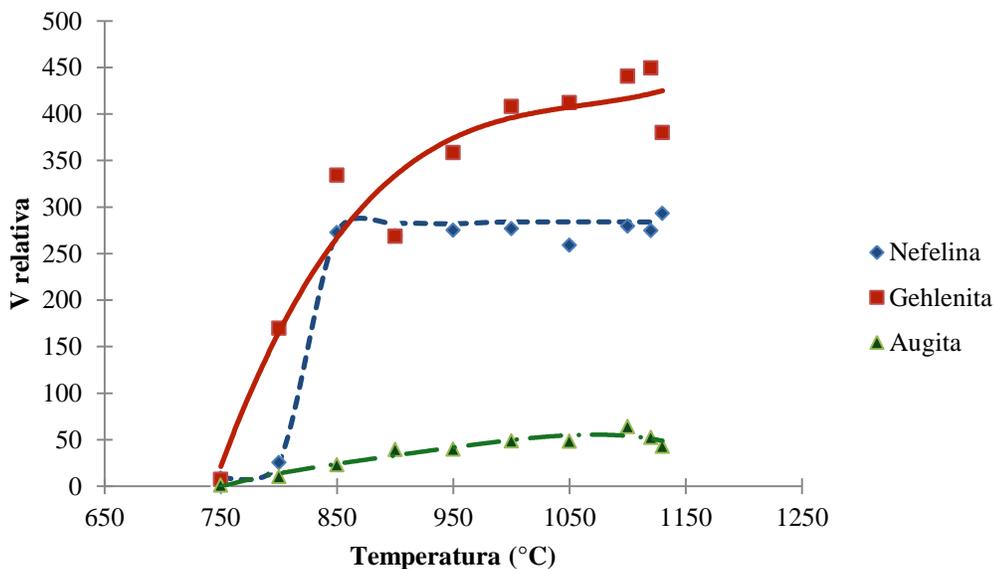


Figura 4.28. Grafico de la velocidad de cristalización del vidrio CEC653510 frente a la temperatura de tratamiento.

Es necesario destacar que en los estudios de DSC no se logra diferenciar procesos individuales de cristalización y las curvas muestran un único pico exotérmico. Esto puede ser debido a que los procesos de cristalización de nefelina y melilita son muy rápidos, ya que a 5 minutos a una temperatura de 850°C no se observa una gran diferencia entre las intensidades de ambas fases, por lo que se puede decir que ambos procesos de cristalización se encuentran traslapados. Se confirma nuevamente que el material se puede adaptar al proceso de cocción rápida de baldosas cerámicas, y se podrían obtener materiales con un elevado grado de cristalización a tiempos cortos.

4.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS FORMADOS

El análisis de la caracterización microestructural, tecnológica y mecánica de los materiales vitrocerámicos determinaran la relación que existe entre dichas propiedades y los parámetros utilizados (tiempo y temperatura) así como la viabilidad de su potencial uso en la industrial de la construcción.

4.8.1 Caracterización Microestructural

En las Fig. 4.29 y 4.30, se observa la evolución y el grado de cristalización del vidrio CEC653510 tras diferentes tratamiento térmicos en el intervalo de temperaturas de 750 – 1130°C y tiempos de permanencia cortos (5 y 10 minutos). Las observaciones se realizaron sobre la superficie de fractura sin pulir, a pequeñas y a altas magnificaciones. En las micrografías realizadas a bajos aumentos (100x), no se logra apreciar una clara diferencia entre las primeras tres muestras obtenidas en el rango de temperatura de 750-1100°C. Estos materiales presentan una microestructura típica de materiales poco sinterizados en los que se pueden distinguir las partículas individuales que conforman el material. Un cambio en la microestructura sólo es apreciable en el tratamiento de 1130°C, en el que se observa la microestructura característica de materiales sinterizados, compuesta por una matriz cerámica y porosidad en forma de poros esféricos. Por otro lado, en las observaciones realizadas a mayores aumentos (1000x) es posible observar la evolución que sufre la microestructura de las partículas de vidrio.

En el caso del material obtenido a 750°C/10 minutos, las partículas tienen las estrías de fractura típicas presentes en vidrios [81], ya que, como se ha visto en el difractograma correspondiente, el material es completamente amorfo. A 800°C se aprecia una pérdida en la angularidad de las aristas de las partículas, así como un redondeo en las partículas más pequeñas que indica la formación de una pequeña cantidad de fase líquida. Aunque el difractograma correspondiente ha evidenciado una cantidad importante de fase cristalina, ésta no es detectada en la micrografía. Un cambio en el grado de cristalinidad se observa en los materiales obtenidos a mayores temperaturas. En la micrografía correspondiente al material obtenido a 1100°C se aprecia como las partículas están muy cristalizadas y aunque las partículas se han redondeado, el grado de conexión entre ellas es muy bajo. Sin embargo, el

cambio es más que evidente en el material obtenido a 1130°C, en el que se observa que se ha llevado a cabo la sinterización completa, además es posible apreciar la porosidad cerrada que presenta este material.

Finalmente, por medio de las observaciones realizadas a las muestras de fractura, fue posible constatar el mecanismo de cristalización superficial, tal como se muestra en la Fig. 4.31. La Fig. 4.32, muestra la evolución de una partícula de vidrio base (a); con un crecimiento de cristal perpendicular a la superficie de la partícula (b), y el aspecto final de la partícula con un hueco en el centro (c), producto de la reducción en volumen de la partícula al aumentar el grado de cristalización de la misma, ya que la estructura del vidrio posee un mayor volumen que una estructura ordenada.

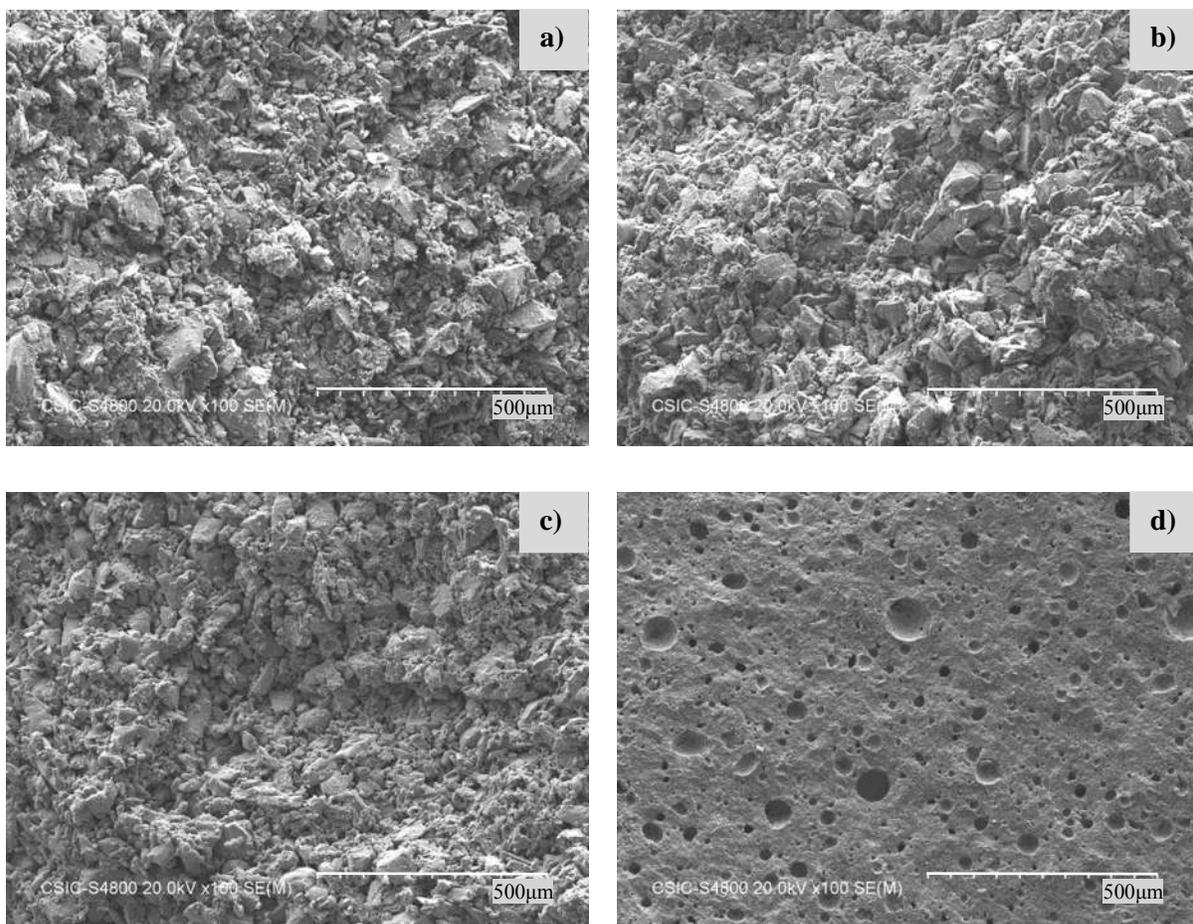


Figura 4.29. Vidrio CEC a 100x: a) 750°C/10 min, b) 800°C/10 min, c) 1100°C/5 min y d) 1130°C/5 min.

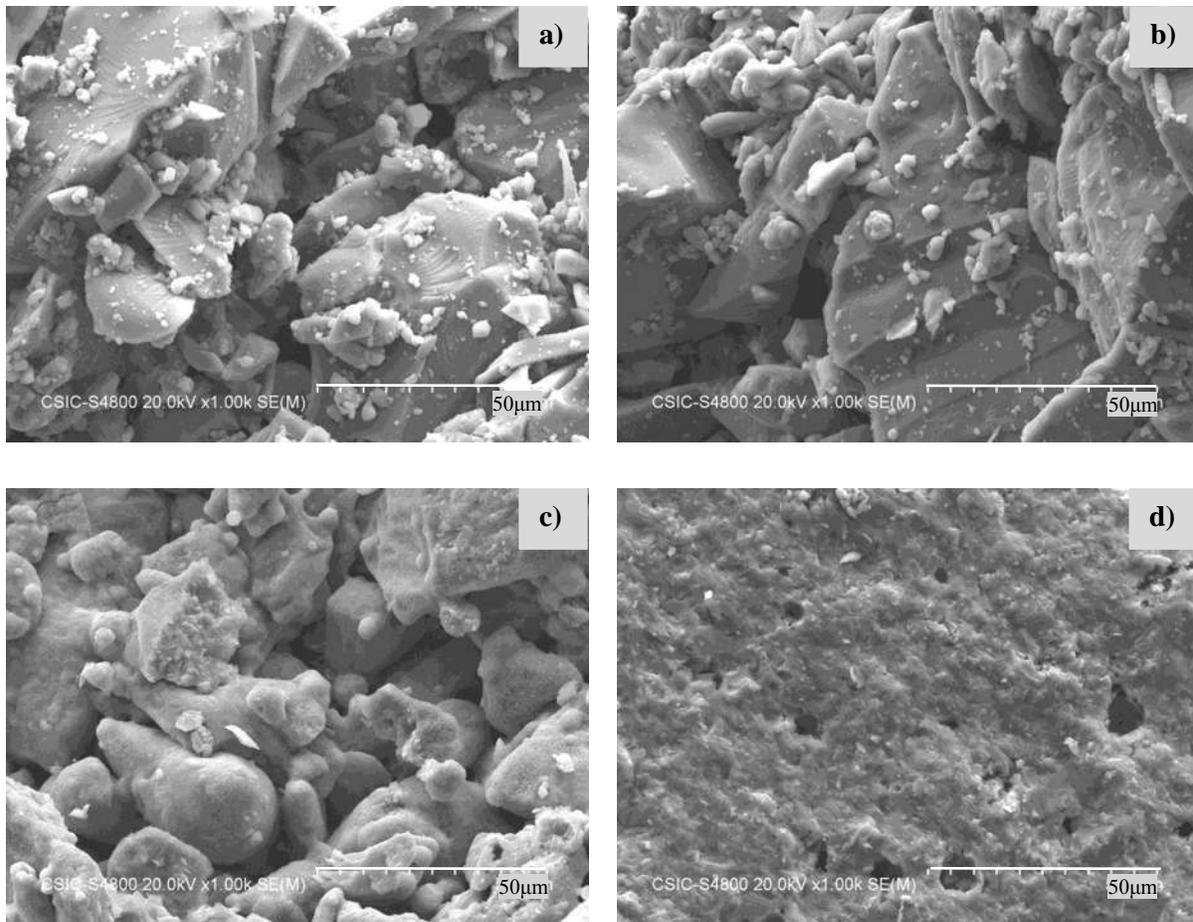


Figura 4.30. Vidrio CEC a 1000x: a) 750°C/10 min, b) 800°C/10 min, c) 1100°C/5 min y d) 1130°C/5 min.

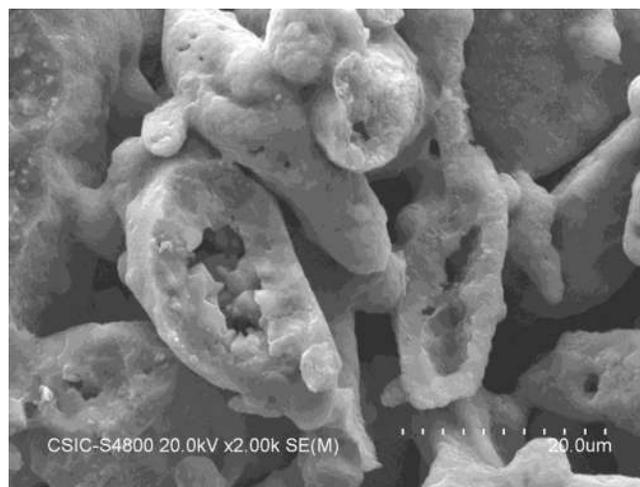


Figura 4.31. Vidrio CEC653510 tratado a 1100°C durante 5 minutos, donde se aprecia la cristalización superficial en las partículas.

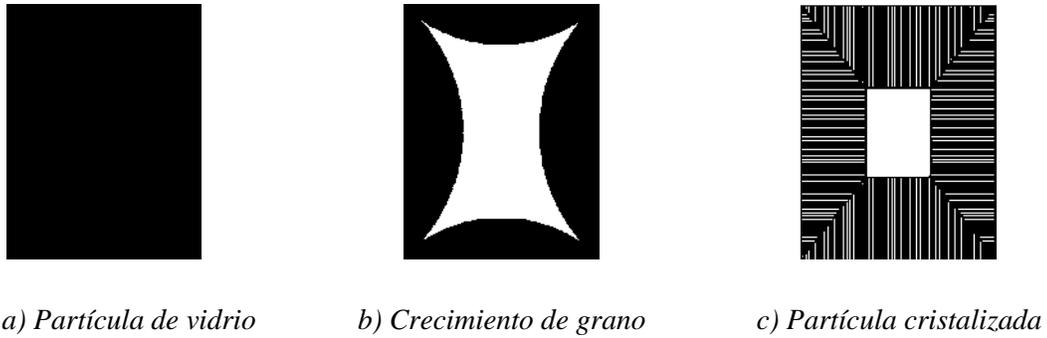


Figura 4.32. Mecanismo de cristalización superficial de una partícula de vidrio.

En observaciones realizadas en secciones fracturadas sin pulir (Fig. 4.33) se observan pequeñas “gotas” de vidrio que parecen ser inmiscibles en las fases vítreas, sin embargo, realizando un análisis de los sistemas de tipo RO–RO’– SiO₂, la composición química del vidrio no se sitúa en la zona correspondiente a dos fases líquidas [82]. Para determinar a que corresponden las formaciones observadas se analizó el patrón de difracción de rayos X, el resultado mostró que las pequeñas formaciones corresponden a cristales pertenecientes a la fase nefelina. Mientras que en observaciones en muestras a mayores temperaturas (1050°C y 1100°C) en tiempos de permanencia de 5 minutos se observan cristales de nefelina, Fig. 4.34 y 4.35, puntos 1, 2 y 6-8, respectivamente. El microanálisis químico por medio de EDS revela alto porcentaje de CaO y bajo porcentaje de Al₂O₃ y K₂O en la fase nefelina. De acuerdo con FRX del vidrio, éste es deficitario en Al y K. Por tanto, se trata de una solución sólida del sistema Na₂Al₂Si₂O₈ – CaAl₂Si₂O₈, ya que la nefelina puede tener hasta un 35% mol de anortita como solución sólida [83]. Por otro lado, los puntos 3-5, de la Fig. 4.34, parecen pertenecer a la fase melilita.

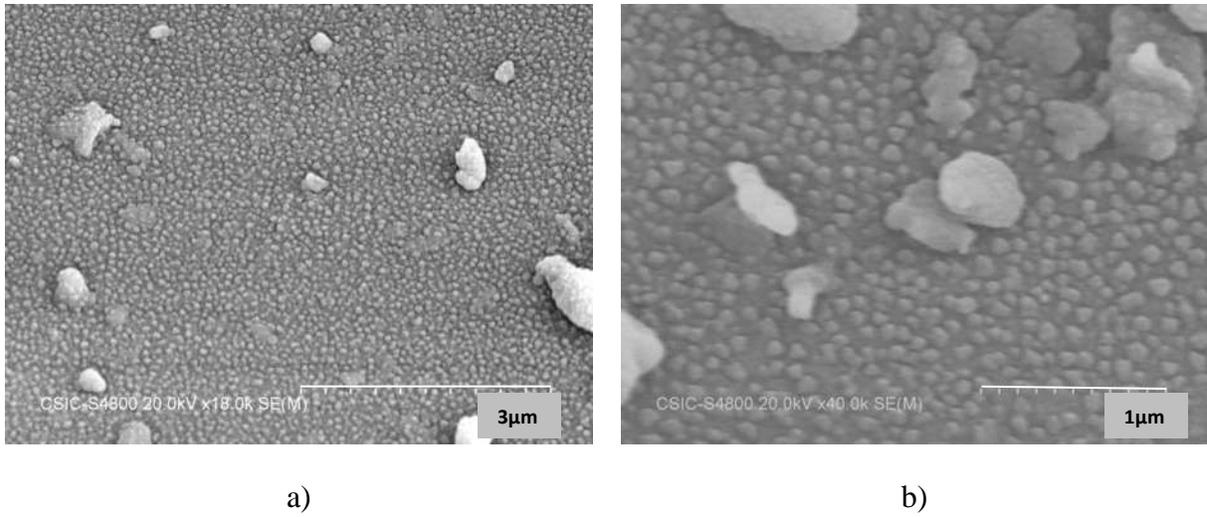


Figura 4.33. Vidrio tratado a 750°C por 10 minutos donde se observan pequeños cristales inmersos en la matriz vítrea.; a) 18000x y b) 40000x.

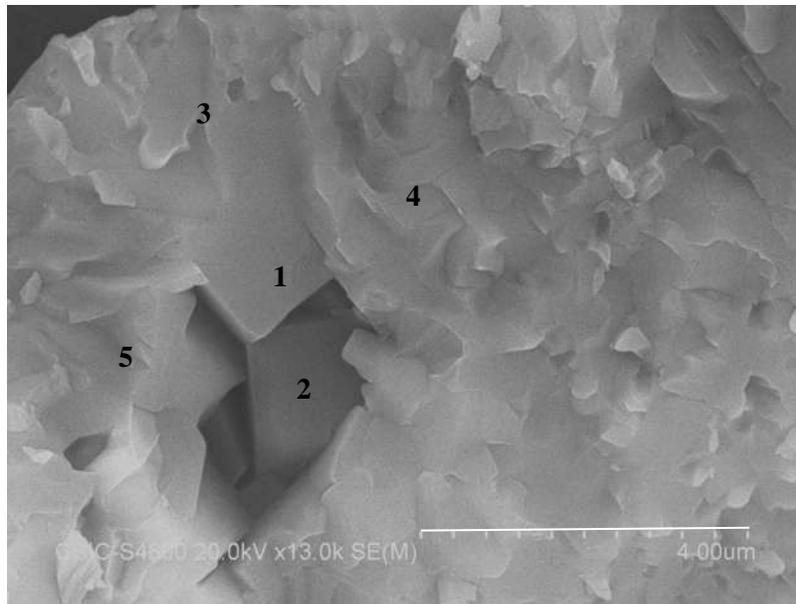


Figura 4.34. Vidrio CEC tratado a 1050°C por 5 minutos: a 4000x.

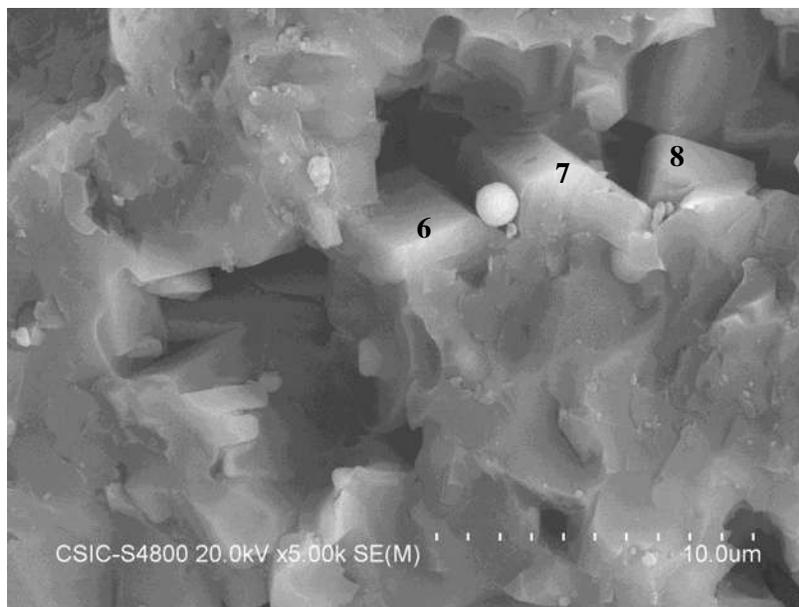


Figura 4.35. Vidrio CEC tratado a 1100°C por 5 minutos donde se observan cristales hexagonales de nefelina, puntos 6,7 y 8.

A fin de identificar la morfología de los cristales, se realizaron observaciones en muestras pulidas sin atacar así como pulidas y atacadas, las cuales revelan un crecimiento de tipo dendrítico para la fase gehlenita, Fig. 4.36; puntos 3-6. Dichos cristales rodean a la fase nefelina, puntos 1 y 2, localizados en el interior de la partícula.

En la Fig. 4.37, se presenta un mapeo químico, mediante EDS, donde se visualiza de manera muy clara el aumento en la intensidad de sodio y aluminio en la parte central de la partícula, lo cual constata la presencia de la fase nefelina, al ser ésta un silicoaluminato de sodio. Mientras que en el resto de la zona de análisis la presencia de calcio, silicio y magnesio es uniforme, lugar donde se logró identificar cristales de gehlenita. La Fig. 4.38, revela cristales de gehlenita, puntos 1-4, de augita, puntos 5-6, además de apreciarse una zona más oscura que pertenece a la fase vítrea remante, puntos 7-8.

En la Fig. 4.39, se observan las superficies pulidas de vitrocerámicos tratados en el rango de temperatura de 1050-1130°C con un tiempo de permanencia de 5 minutos. Es posible observar la evolución de la porosidad tanto abierta como cerrada conforme aumenta la temperatura de tratamiento. En las imágenes correspondientes a 1050°C y 1100°C la porosidad es principalmente de tipo abierta debido al poco grado de sinterización de las

partículas, las zonas más oscuras corresponden a la resina epóxica utilizada para la preparación de las muestras. Por otra parte, la porosidad abierta se ve reducida a valores mínimos conforme se incrementó la temperatura de tratamiento, en cuyas condiciones la porosidad cerrada, poros en forma esférica y llevada a cabo por la presencia de fase líquida, es más que clara para la muestra tratada a 1130°C en donde no se aprecia porosidad abierta, siendo, este resultado, indicativo del alto grado de sinterización llevado a cabo en el material.

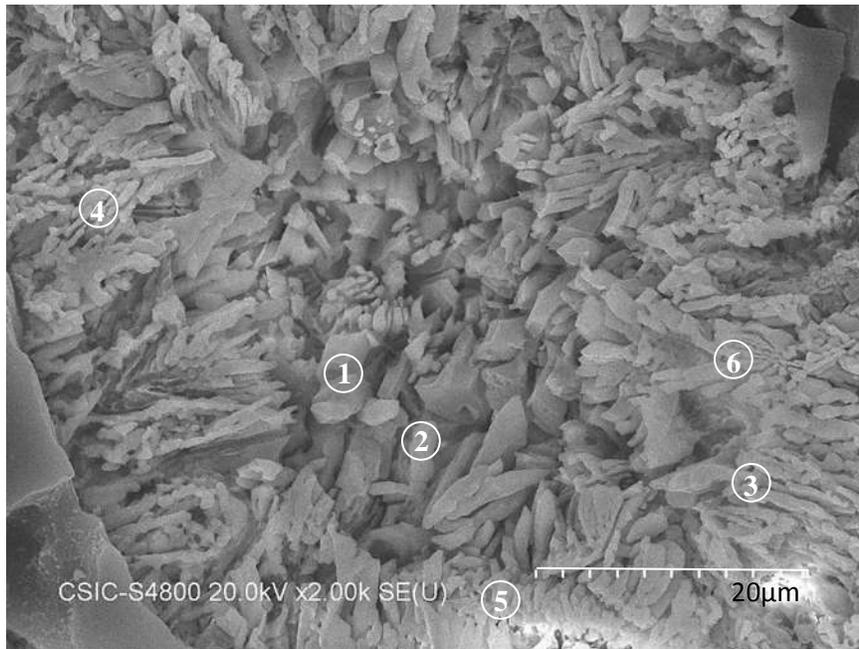


Figura 4.36. Vidrio CEC tratado a 1050°C por 5 minutos donde se observan cristales de nefelina y de gehlenita con crecimiento de tipo dendrítico.

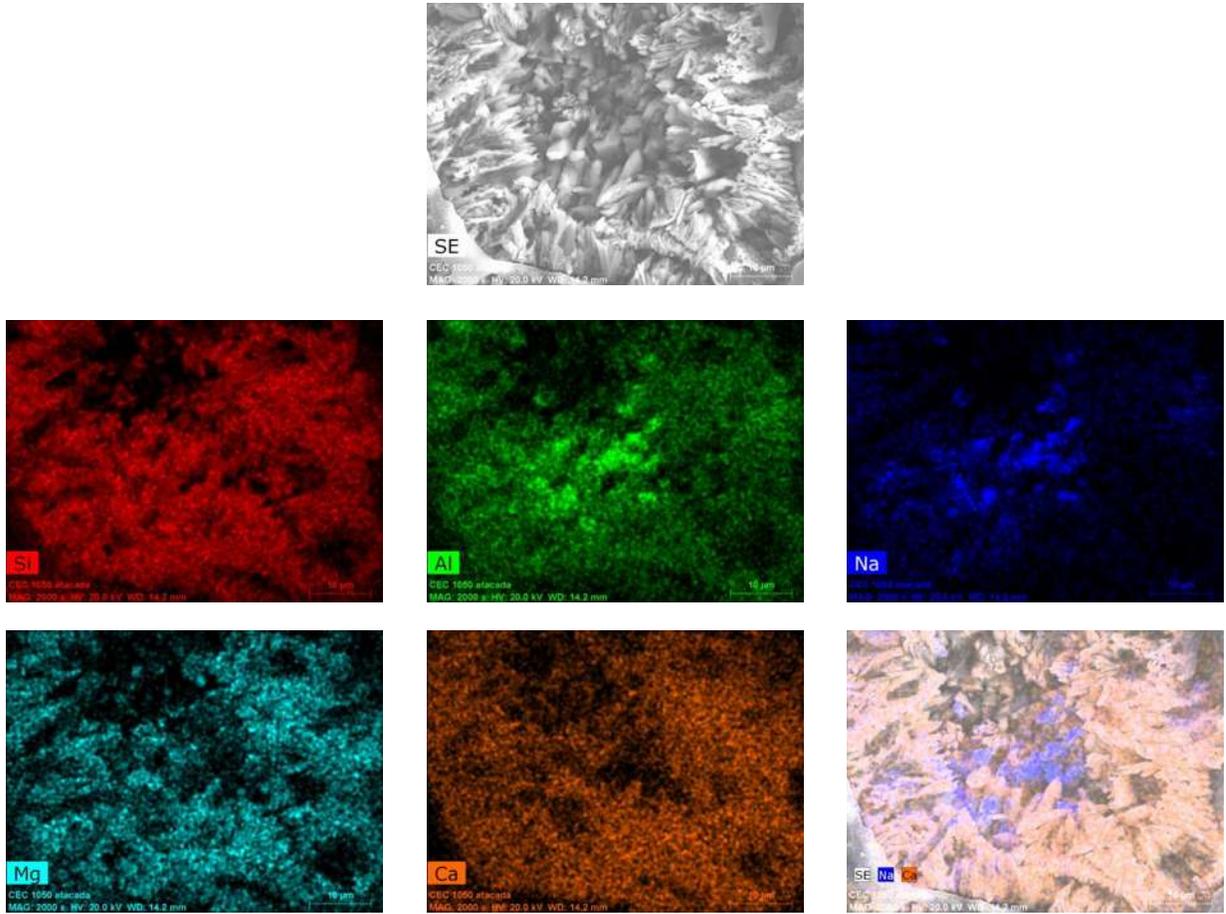


Figura 4.37. Mapeo químico del vidrio CEC tratado a 1050°C por 5 minutos.

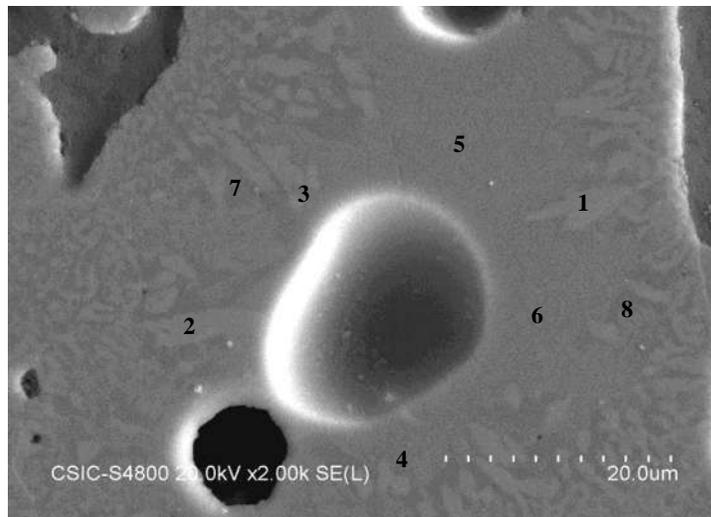


Figura 4.38. Muestra pulida del vidrio CEC tratado a 1100°C por 5 minutos.

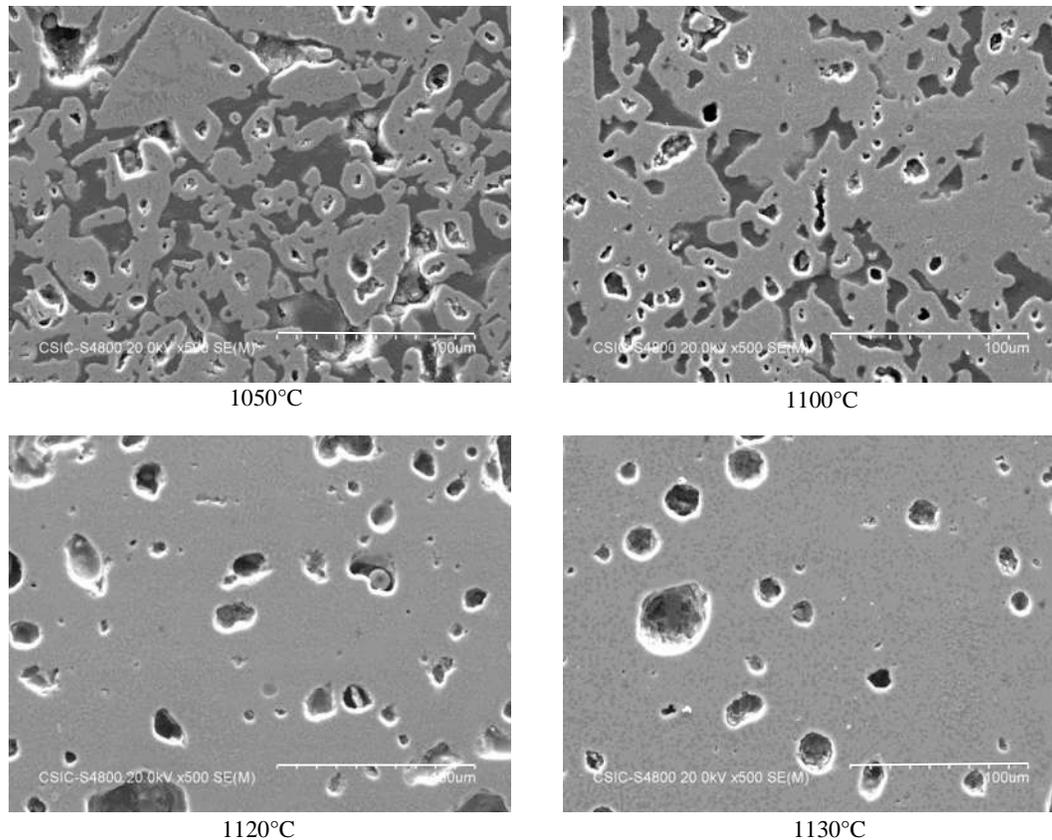


Figura 4.39. Observaciones sobre superficies pulidas del vidrio CEC en el rango de 1050-1130°C para 5 minutos de permanencia a 500x.

4.8.2 Propiedades Físicas

En las Fig. 4.40, 4.41, 4.42 y 4.43, se muestra la evolución de la contracción lineal, porosidad abierta, cerrada y total, absorción de agua así como la densidad absoluta con la temperatura en los materiales obtenidos en el intervalo 1050 – 1110°C y tiempo de permanencia de 5 minutos. La contracción lineal aumenta con la temperatura, como es característico en un proceso de sinterización en el que se forma una fase líquida que actúa como aglomerante de las partículas [84]. A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad de esta fase líquida es menor y favorece la contracción de la pieza mediante la eliminación de la porosidad abierta, que pasa de un valor de 34.5% en la pieza cocida a 1050°C a un valor de 0.05 % en la pieza cocida a 1110°C. Como la porosidad abierta está directamente relacionada con la absorción de agua, las curvas que muestran la evolución de ambas propiedades siguen la misma tendencia y los valores de la absorción de agua varían entre 18.44 y 0.02 %.

Mientras que los valores de la densidad absoluta varían entre 2.684 y un valor máximo de 2.762 g/cm³ para el material tratado térmicamente a 1110°C por 5 minutos. Este comportamiento es atribuido al incremento de la cristalización y su consiguiente disminución tanto en volumen como de la fase vítrea de los compactos, puesto que la densidad es un parámetro que puede ser usado como un indicador del grado de sinterización [13, 85]. En la Fig. 4.43, se representa la densidad del vidrio original ($\rho = 2.657 \text{ g/cm}^3$) como V.O. En las Tablas IV-18 – IV-21, se resumen los análisis de datos por medio de medidas numéricas descriptivas para cada uno de los ensayos realizados [86].

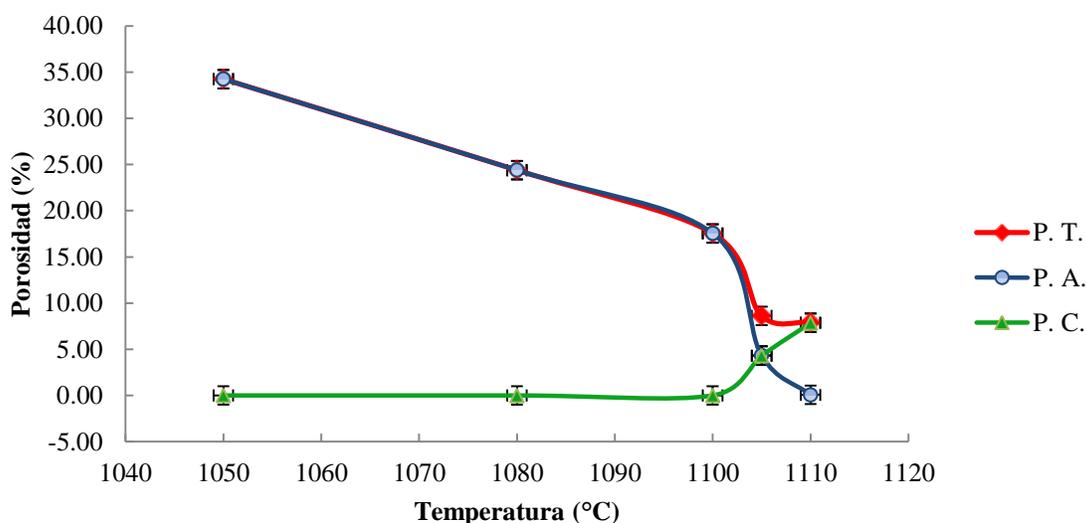


Figura 4.40. Porosidad abierta (PA), cerrada (PC) y total (PT) en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento.

Tabla IV-18. Medidas numéricas descriptivas para los valores de porosidad abierta.

Material	Promedio	Moda	Mediana	Media	Varianza	Desviación estándar
CEC 1050-5	34.25	---	34.15	34.25	0.06	0.25
CEC 1080-5	24.39	---	24.30	24.37	1.15	1.07
CEC 1100-5	17.55	---	14.96	16.78	38.92	6.24
CEC 1105-5	4.33	---	4.41	4.27	0.58	0.76
CEC 1110-5	0.05	---	0.04	0.05	0.00	0.03

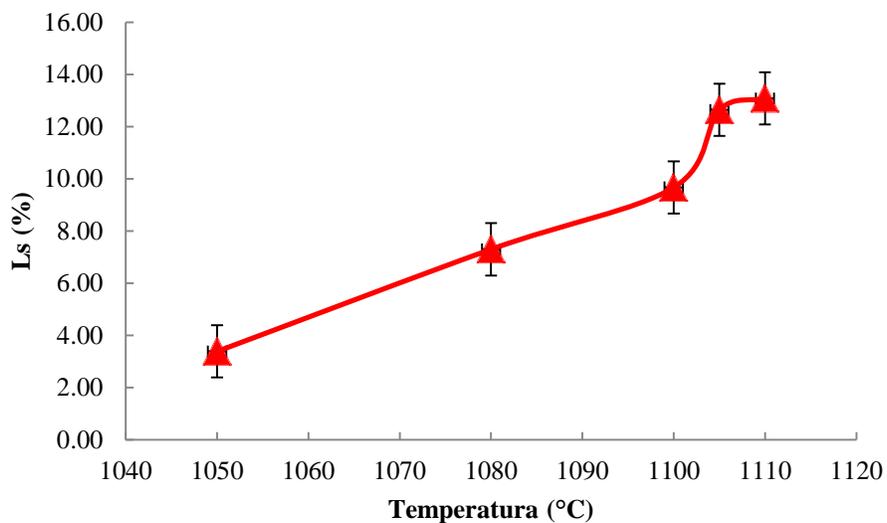


Figura 4.41. Contracción lineal en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento.

Tabla IV-19. Medidas numéricas descriptivas para los valores de contracción lineal.

Material	Promedio	Moda	Mediana	Media	Varianza	Desviación estándar
CEC 1050-5	3.39	---	3.47	3.38	0.05	0.23
CEC 1080-5	7.30	7.42	7.38	7.30	0.04	0.20
CEC 1100-5	9.67	---	10.31	9.47	4.34	2.08
CEC 1105-5	12.64	---	12.65	12.63	0.33	0.11
CEC 1110-5	13.08	---	13.33	13.08	0.30	0.55

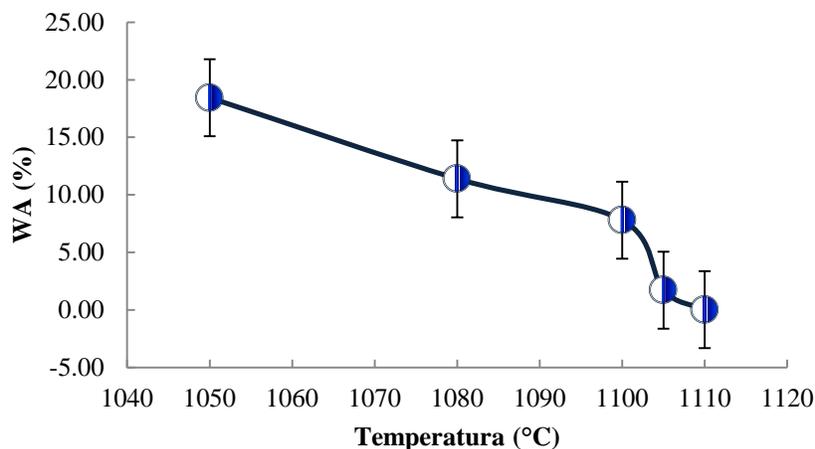


Figura 4.42. Absorción de agua en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento.

Tabla IV-20. Medidas numéricas descriptivas para los valores de absorción de agua.

Material	Promedio	Moda	Mediana	Media	Varianza	Desviación estándar
CEC 1050-5	18.44	---	18.36	18.44	0.04	0.19
CEC 1080-5	11.40	---	11.33	11.38	0.44	0.66
CEC 1100-5	7.80	---	6.31	7.30	11.84	3.44
CEC 1105-5	1.72	---	1.76	1.69	0.10	0.31
CEC 1110-5	0.02	---	0.02	0.02	0.00	0.00

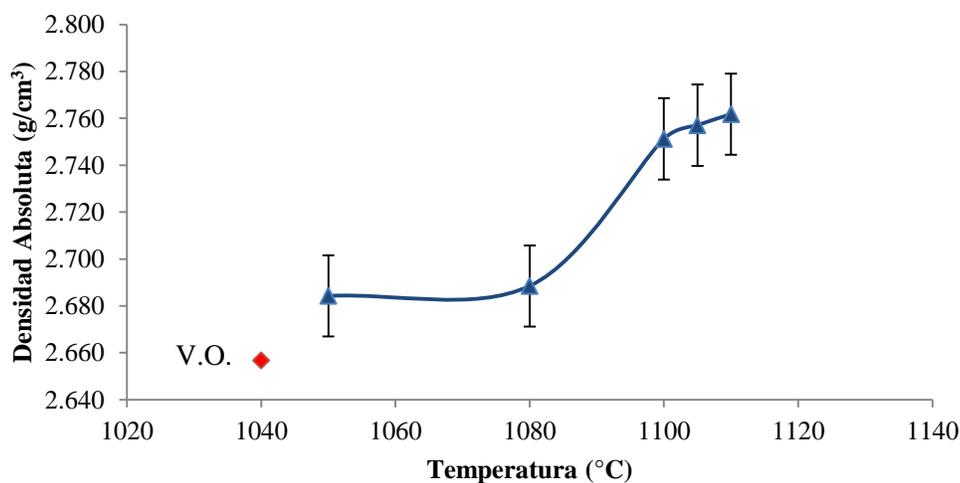


Figura 4.43. Densidad absoluta de los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento.

4.8.3 Propiedades Mecánicas

En la Fig. 4.44 se muestra la evolución de la resistencia a flexión con la temperatura en los materiales obtenidos en el intervalo 1050 – 1110°C y tiempo de permanencia de 5 minutos. Los valores de resistencia obtenidos varían entre 14.27 y 71.28 MPa, siendo el material obtenido a 1110°C/5 minutos, el que mayor resistencia presenta lo que esta íntimamente relacionado con la menor porosidad obtenida. De esta manera, queda de manifiesto que las propiedades de los vitrocerámicos es dependiente de la temperatura de sinterización [69]. Leroy et al., [14] reportan la relación entre la precipitación de la fase nefelina con buenas resistencias a flexión en materiales vitrocerámicos. Los valores de resistencia a flexión obtenidos para el material obtenido a 1110°C/5 minutos son superiores a los reportados por otros autores, [14, 16, 87]. Sin embargo, resultados superiores de resistencia a flexión son reportados en la literatura [19], en donde se pretendió desde un inicio la precipitación de una cierta fase en particular, así como por otras investigaciones [23-78].

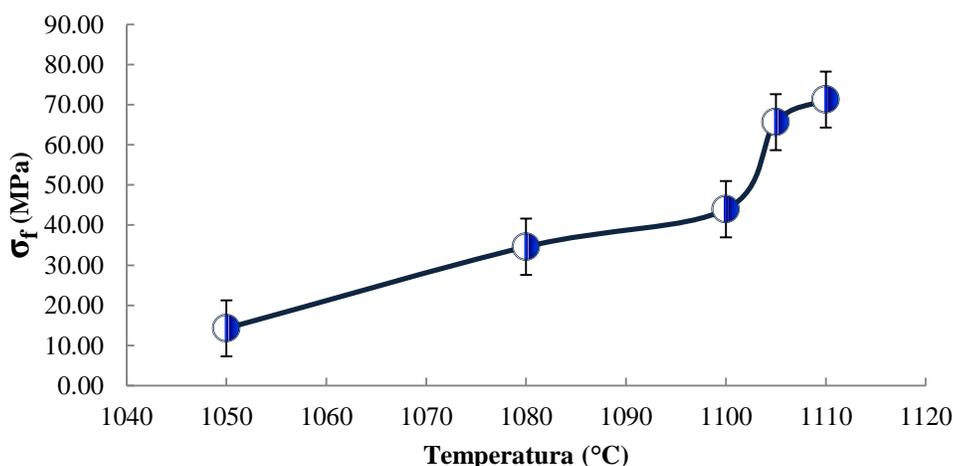


Figura 4.44. Resistencia a flexión en tres puntos en los materiales vitrocerámicos en función de la temperatura de tratamiento.

Tabla IV-21. Medidas numéricas descriptivas para los valores de resistencia a flexión en tres puntos.

Muestra	Promedio	Moda	Mediana	Media	Varianza	Desviación estándar
CEC 1050-5	14.27	---	14.70	14.12	5.30	2.30
CEC 1080-5	34.60	---	34.09	33.28	105.31	10.26
CEC 1100-5	43.95	---	41.01	42.51	157.26	12.54
CEC 1105-5	65.64	---	67.52	65.15	71.63	8.46
CEC 1110-5	71.28	---	70.63	71.21	13.40	3.66

Para la evaluación de la dureza del material, se realizaron ensayos de microdureza tipo Vickers, H_v , así como tipo Koop, H_k , para conocer el módulo de elasticidad, E , y de este modo obtener la tenacidad a la fractura K_{IC} de los materiales por medio de la ecuación (19). En la Tabla IV-22, se muestran los valores correspondientes. En el caso de los materiales CEC1100-5, 1080-5 y 1050-5, no fue posible su determinación debido a la gran porosidad que presentaban los materiales por lo que las mediciones de las longitudes de huellas y de grietas creadas durante la indentación Vickers y Knoop no eran confiables al ser detenidas por la porosidad adyacente.

El valor de la microdureza para el vitrocerámico CEC1110-5, es mayor en comparación al vidrio de ventanas (4.10 GPa), vidrio de silicio (4.68 GPa) [88] y de vitrocerámicos reportados a partir de ceniza volante [89-91] y escoria metalúrgicas [79].

Tabla IV-22. Microdureza Vickers H_v , Módulo de elasticidad, E , e Intensidad de esfuerzos K_{IC} de los materiales vitrocerámicos.

Muestra	H_v (Mpa)	E (Gpa)	K_{IC} (Mpa\sqrt{m})
CEC 1110	5.03	62.48	2.60
CEC 1105	1.08	26.07	2.49
CEC 1100	---	---	---
CEC 1080	---	---	---
CEC 1050	---	---	---

La Tabla IV-23, muestra un resumen de las propiedades que presentaron los materiales vitrocerámicos tratados en el intervalo de temperatura de 1050-1110°C para un tiempo de 5 minutos de permanencia a la máxima temperatura de tratamiento. Se observa que las mejores propiedades son las obtenidas para el material CEC1110-5. En la Tabla IV-24, se hace una comparación con un material vitrocerámico comercial, Neopariés®, así como rocas naturales, mármol y granito. Los valores de densidad y absorción de agua son prácticamente los mismos para el caso del vitrocerámico CEC1110-5 y el Neopariés®. Sin embargo, los valores de resistencia a flexión del material CEC1110-5 son muy superiores a los tres materiales restantes, lo cual puede ser utilizado como losetas para piso.

Tabla IV-23. Resumen de las propiedades obtenida para los materiales vitrocerámicos.

Material	Absorción de agua, WA, (%)	Densidad absoluta, AD, (g/cm ³)	Porosidad abierta, P, (%)	Porosidad total, T, (%)	Porosidad cerrada, C, (%)	Contracción lineal, Ls, (%)	Resistencia (MPa)	H _v (Gpa)	E (Gpa)	K _{IC} (Mpa√m)
CEC1050-5	18.439	2.684	34.253	34.253	0.000	3.390	14.270	---	---	---
CEC1080-5	11.399	2.689	24.389	24.389	0.000	7.300	34.600	---	---	---
CEC1100-5	7.805	2.751	17.548	17.548	0.000	9.670	43.950	---	---	---
CEC1105-5	1.718	2.757	4.325	8.619	4.293	12.640	65.640	4.32	26.07	2.49
CEC1110-5	0.021	2.762	0.055	7.899	7.844	13.080	71.280	5.03	62.48	2.60

Tabla IV-24. Comparación de un material vitrocerámico comercial, rocas naturales y el vitrocerámico CEC1110-5.

Material	Absorción de agua, WA, (%)	Densidad absoluta, AD, (g/cm ³)	Resistencia a flexión, (MPa)
Neopariés®	0.00	2.70	41.00
Mármol	0.30	2.70	11.00
Granito	0.40	2.70	14.00
CEC1110-5	0.02	2.76	71.00

4.9 Clasificación de los materiales vitrocerámico de acuerdo a la norma UNE-EN 14411.

De acuerdo a los requisitos para baldosas cerámicas prensadas en seco con baja absorción de agua de la norma europea UNE-EN 14411, los materiales son clasificados de acuerdo al método de fabricación con una subdivisión de acuerdo al porcentaje de absorción de agua en 3 grupos, Grupo I, Grupo II y Grupo III. Los materiales vitrocerámicos elaborados se clasifican como baldosas prensadas en seco, método B. En la Tabla IV-25, se recogen los requisitos de acuerdo a la norma y el grupo al que pertenecen los materiales vitrocerámicos elaborados.

Tabla IV-25. Requisitos y clasificación de los materiales vitrocerámicos de acuerdo a UNE-EN 14411.

Grupo	Absorción de agua (%)	Resistencia mínima (MPa)	Muestra
BI _a	< 0.5	35	CEC 1110-5 CEC 1105-5
BI _b	$0.5 < WA \leq 3.0$	30	----
BII _a	$3.0 < WA \leq 6.0$	22	----
BII _b	$6.0 < WA \leq 10.0$	18	CEC 1100-5
BIII	Media > 10.0	No aplica	CEC 1080-5

Capítulo V

5. Conclusiones

Finalmente, una vez analizados los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las materias primas, el vidrio original y los materiales vitrocerámicos, se enumeran las siguientes conclusiones.

5.1 Respecto a las materias primas y el vidrio

- 1.- Una vez terminada la caracterización física y química de la ceniza volante procedente de la carboeléctrica de Petacalco Guerrero, México, se puede decir que la ceniza volante, por si sola como materia prima, no es apta para su vitrificación por su alto punto de fusión.
- 2.- Sin la modificación de la composición química de la ceniza no sería posible la obtención de un fundido para, posteriormente, llevar a cabo su cristalización.
- 3.- Se logro formular un vidrio a partir de la composición; 58.5 % en peso de ceniza volante, 31.5% de escoria metalúrgica y 10% de óxido de sodio, (vidrio CEC653510).
- 4.- La adición de escoria metalúrgica de tipo BOF, junto con la ceniza volante, es viable para la formulación de vidrios y sus posteriores tratamientos para la obtención de materiales vitrocerámicos.
- 5.- El aspecto que presenta el vidrio CEC653510 es estéticamente muy atractivo, por ende, su utilización en la producción de elementos decorativos de estilo ornamental y/o inclusive como cubiertas resulta interesante.
- 6.- De acuerdo a los resultados de microscopia de calefacción, el vidrio presenta una facilidad para desvitrificar.
- 7.- Por el pequeño intervalo de moldeo, el vidrio CEC653510 resultó ser un “vidrio corto”.

5.2 Respecto a los materiales vitrocerámicos

- 8.- Respecto a la idoneidad del vidrio original para la formación de materiales vitrocerámico a partir del análisis teórico de los diagramas de Ginsberg y

Lebedeva es posible decir que es adecuado para la obtención de un material vitrocerámico.

- 9.- El principal mecanismo de cristalización en los materiales vitrocerámicos es de tipo superficial.
- 10.- Existen dos tipos de nucleación en los materiales vitrocerámicos, a) heterogénea no estable y b) heterogénea estable.
- 11.- El vidrio CEC653510 se adapta completamente a un proceso de cocción rápida industrial de baldosa cerámicas, conocido como (fast firing), y que da lugar a un material vitrocerámico con las fases principales nefelina, gehlenita y augita.
- 12.- A partir del diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación se observó que la tendencia del vidrio CEC653510 a cristalizar es muy alta.
- 13.- En el intervalo de temperatura de 1000°C a 1110°C con un tiempo de permanencia de 5 minutos, generó las mejores propiedades de los materiales vitrocerámicos formados en esta investigación.
- 14.- Las mejores propiedades físicas y mecánicas del material vitrocerámico estudiado en este trabajo, formado a partir de la mezcla de ceniza volante-escoria metalúrgica- Na_2O , son las siguientes:
 - * Absorción de agua, $WA = 0.02 \%$.
 - * Densidad en volumen, $B = 2.54 \text{ g/cm}^3$.
 - * Porosidad abierta, $PA = 0.06 \%$
 - * Porosidad cerrada, $PC = 7.84 \%$
 - * Porosidad total, $PT = 7.90 \%$
 - * Contracción lineal, $LS = 13.12 \%$.
 - * Resistencia a flexión, $BS = 71.28 \text{ MPa}$.
 - * Microdureza tipo Vickers, $Hv = 5.03 \text{ MPa}$.
 - * Módulo de elasticidad, $E = 62.48 \text{ GPa}$.
 - * Tenacidad a la fractura $K_{IC} = 2.6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

De acuerdo con algunos requisitos de la norma europea UNE-EN 14411, los materiales vitrocerámicos diseñados en este proyecto (a excepción del CEC1050-5), son adecuados para su uso como baldosas cerámicas en revestimientos de suelos y paredes.

A partir de las conclusiones anteriores se puede decir que los materiales vitrocerámicos elaborados en esta investigación, son potencialmente aptos para su uso como materiales dentro de la industria de la construcción.

Capítulo VI

6. Bibliografía

- [1] Erol M, Genç A, Öveçoğlu ML, Yücelen E, Küçükbayrak S, Taptik Y, Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2209–2214. 2000.
- [2] Iyer RS, Scott JA, Power station fly ash-a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 31, 217–228. 2001.
- [3] Chancey RT, Stutzman P, Juenger MCG, Fowler DW. Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a class F fly ash. *Cement and Concrete Research* 40, 146–156. 2010.
- [4] Chao Li, Yu Li, Henghu Sun, Longtu Li. The Composition of Fly Ash Glass Phase and Its Dissolution Properties Applying to Geopolymeric Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (6), 1773–1778. 2011.
- [5] Helmuth, R. Fly Ash in Cement and Concrete. *Portland Cement Association*, p. 203. 1987.
- [6] Xinghua Fu, Zhi Wang, Wenhong Tao, Chunxia Yang, Wenping Hou, Youjun Dong, Xuequan Wu, Studies on blended cement with a large amount of fly ash, *Journal of Cement and Concrete Research*, 32, 1153–1159. 2002.
- [7] Niyazi Ugur Kockal, Turan Ozturan. Characteristics of lightweight fly ash aggregates produced with different binders and heat treatments. *Cement and Concrete Composites*, 33, 61–67. 2011.
- [8] Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A, Characterization of sintered coal fly ashes, *Fuel*, 87, 1334–1340. 2008.
- [9] Olgun A, Erdogan Y. Ayhan Y, Zeybek B, Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste, *Journal of Ceramic International*, 31, 153–158. 2005.
- [10] Mukhopadhyay TK, Ghosh S, Ghosh J, Ghatak S, Maiti HS, Effect of fly ash on the physico-chemical and mechanical properties of a porcelain composition, *Journal of Ceramic International*, 36, 1055–1062. 2010.

- [11] Cultrone G, Sebastian E, Fly ash addition in clayey materials to improve the quality of solid bricks, *Journal of Construction and Building Materials*, 23, 1178–1184. 2009.
- [12] Chindaprasirt P, P. Pimraksa P. A study of fly ash–lime granule unfired brick. *Powder Technology*, 182, 33–41. 2008.
- [13] Benavidez E, Grasselli C, Quaranta N. Densification of ashes from a thermal power plant. *Ceramics International*, 29, 61–68. 2003.
- [14] Leroy C, Ferro MC, M.C. Monteiro MC, Fernandes MHV, Production of glass-ceramics from coal ashes. *Journal of the European Ceramic Society*, 21,195-202. 2001.
- [15] Barbieri L, Lancellotti I, Manfredini T, Queralt I, Rincón JMa, Romero M. Design, obtainment and properties of glasses and glass–ceramics from coal fly ash. *Fuel*, 78. 271–276. 1999.
- [16] Zhang J, Dong W, Li J, Qiao L, Zheng J, Sheng J, Utilization of coal fly ash in the glass–ceramic production, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 523–526. 2007.
- [17] Peng F, Liang K-m, Hu A-m. Nano-crystal glass–ceramics obtained from high alumina coal fly ash. *Fuel* 84, 341–346. 2005.
- [18] Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A. Comparison of the properties of glass, glass–ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 418–425. 2008.
- [19] Shao H, Liang K, Zhou F, Wang G, Peng F. Characterization of cordierite-based glass-ceramics produced from fly ash. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337, 157–160. 2004.
- [20] Ahmaruzzaman M, A review on the utilization of fly ash. *Journal of Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327–363. 2010.
- [21] Boccacini, AR, Bücker M, Bossrt J, Glass and glass-ceramic from coal fly-ash and waste glass. *Journal of Tile and Brick International*, 12 (6), 515-518. 1996.
- [22] Yoon S-D, Yun Y-H, An advanced technique for recycling fly ash and waste glass, *Journal of Materials Processing Technology*, 168, 56–61. 2005.

- [23] Kim JM, Kim HS, Processing and properties of a glass-ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2825–2833. 2004.
- [24] Barbieri L, Ferrari AM, Lancellotti I, Cristina Leonelli C, Rincón JMa, Romero M, Crystallization of (Na₂O–MgO)–CaO–Al₂O₃–SiO₂ Glassy Systems Formulated from Waste Products, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (10) 2515–20. 2000
- [25] Barbieri L, Lancellotti I, Manfredini T, Pellacani GC, Rincón JMa, Romero M, Nucleation and Crystallization of New Glasses from Fly Ash Originating from Thermal Power Plants, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (8) 1851–58. 2001.
- [26] Administración de la carboeléctrica de Petacalco, CFE. 2011.
- [27] Fernández, J. M., *El Vidrio*. 3er ed. Madrid. 2003.
- [28] Shelby J.E., *Introduction to glass science and technology*. 2nd ed. United Kingdom. 2005.
- [29] Zachariassen, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemistry Society*, 54, 3841-3851. 1932.
- [30] Zachariassen, W. H. Die Struktur der Gläser. *Glastech. Ber.* 11, 120-123. 1933.
- [31] Tamman, G. Der Glaszustand. Edit. L. Voss. Leipzig 1933.
- [32] Rincón J. Ma. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. *Journal of Polymer-Plastic Technology Engineering*, 31, 309-357. 1992.
- [33] Emerging ceramics and glass technology. *Bulletin of the American Ceramic Society*, 89 (8). 2010.
- [34] Höland W, Beall G, *Glass-Ceramic Technology*, The American Ceramic Society, Westernville, Ohio, 2002.
- [35] Casasola R, Rincón JMa, Romero M. Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, 47, 553–582. 2012.

- [36] Rawlings RD, Wu JP, Boccaccini AR, Glass-ceramics: Their production from wastes- A review, *Journal of Materials Science*, 41, 733-761. 2006.
- [37] McMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. 2nd ed. Non-Metallic Solids, ed. J.P. Roberts. London: Academic Press Inc. 1979.
- [38] Hölland, W., AND Beall, G., *Glass-Ceramic Technology*. The American Ceramic Society, Westerville, OH, (2002).
- [39] Strnad, Z., *Glass-Ceramic Materials*. Elsevier, Amsterdam. 1986.
- [40] Pannhorst, W. Glass-ceramics: State of the art. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219, 198-204. 1997.
- [41] Moisescu C, Jana C, Habelitz S, Carl G, Rüssel, C. Oriented Fluoroapatite Glass-Ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248, 176-182. 1999.
- [42] Atkinson DI, McMillan PW. Glass-ceramics with random and oriented microstructures, Parts I-III, *Journal of Materials Science*, 10, 1975, *Journal of Materials Science*, 11, 989-1002. 1976, *Journal of Materials Science*, 12, 443-450. 1977.
- [43] Yue Y, Keding, R, Rüssel, C. Oriented Calcium Metaphosphate Glass-Ceramics, *Journal of Material Resources*, 14, 3983-3987. 1999.
- [44] Rawlings, RD. *Production and Properties of Silceram Glass Ceramics, in Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications*. Mucchi Editore: Modena, Italy. 1997.
- [45] Romero M, and Rincón J. Ma. Surface and Bulk Crystallisation of Glass-ceramic in the $\text{Na}_2\text{O-CaO-ZnO-PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}$ System Derived from a Goethite Waste, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 1313-1317. 1999.
- [46] Francis AA, Rawlings RD, Boccaccini AR. Glass-ceramics from Mixtures of Coal Ash and Soda-Lime Glass by the Petrurgic Method, *Journal of Materials Science Letters*, 21, 975-978. 2002.

- [47] Hing P, Sinha V, Ling PB. The Effect of Some Processing Parameters on the Sinterability, Microstructures and Properties of Sintered Cordierite Glass Ceramics, *Journal of Materials Processing and Technology*, 63, 604-609. 1997.
- [48] Lambrinou K, Van der Biest O, Boccaccini AR, Taplin DMR. Densification and Crystallization Behaviour of Barium-Magnesium Aluminosilicate Glass Powder Compacts, *Journal of the European Ceramic Society*, 16, 1237-1244. 1996.
- [49] Tummala, RR. Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 895-908. 1991.
- [50] Rabinovich EM. *Advances in Ceramics*. The American Ceramic Society, Columbus. 1982.
- [51] Liu W, Li S, Zhang Z. Sintered Mosaic Glass from Ground Waste Glass. *Glass Technology*, 32, 24-27. 1991.
- [52] Scherer GW. Sintering of Low-Density Glasses. Part I. Theory, *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 239-243. 1977.
- [53] Boccaccini AR, Stumpfe W, Taplin DMR, Ponton CB. Densification and Crystallization of Glass Powder Compacts during Constant Heating Rate Sintering, *Materials Science Engineering*, A219, 26-31. 1996.
- [54] Zanotto ED, Prado MO. Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles. Part I, *Physics and Chemistry in Glasses*, 42, 191-198. 2001.
- [55] Müller R. On the kinetics of sintering and crystallisation of glass powders, *Glastech. Ber. Glass Science and Technology*, 67C, 93-98. 1994.
- [56] Gutzow I, Pascova R, Karamanov A, Schmelzer J. The Kinetics of Surface Induced Sinter Crystallisation and the Formation of Glass-Ceramic Materials, *Journal of Materials Science*, 33, 5265-5273. 1998.

- [57] Clark TJ, Reed JS. Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallisation of Glass Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 837-846. 1986.
- [58] Boccaccini AR, Rawlings RD. Glass and Glass-ceramic Matrix Composites: Academic Curiosity or Useful Materials? *Glass Technology*, 43C, 191-201. 2002.
- [59] Boccaccini A R. Glass and Glass-Ceramic Matrix Composite Materials: A Review. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 109 (7), S99-S109. 2001.
- [60] Rodríguez-Cuartas R. Cálculo teórico de propiedades del vidrio: viscosidad, parámetros térmicos y parámetros de desvitrificación, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 23 (2). 105-111. 1984.
- [61] García-Verduch A. Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. Ed. Sección de Ciencia Básica de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio de la Universidad de Oviedo. *Jornadas científicas sobre Cerámica y Vidrio*. Oviedo, 1980.
- [62] Levedeva GA. 1979: [citado en (11), pp 120-151]
- [63] Raschin GA, Tschetveritkov SD. Método petroquímico para evaluar materias primas petrólicas. (En ruso). *Izvetzia. Rev. Inv. Geol. Prospec.*, 9, 71-79. 1964.
- [64] Shelby JE. *Introduction to glass science and technology*. 2nd Ed. The Royal Society of Chemistry. United Kingdom. 2005.
- [65] Instituto de Cerámica y Vidrio de España. <http://www.icv.csic.es/en/node/36>
- [66] Kothiyal GP, Ananthanarayanan A, Dey GK. *Glass and Glass-Ceramics*. Elsevier. Functional Materials. 2012.
- [67] Gdoutos EE. *Fracture mechanics; an introduction*. 2nd ed. Netherlands: Springer 2005.
- [68] Erol M, Genç A, Öveçoğlu ML, Yücelen E, Küçübayrak S, Taptök Y. Characterization of a glass-ceramic produced from thermal plant fly ashes. *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2209-2214. 2000.

- [69] Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A. Characterization of sintered coal fly ashes. *Fuel*, 87, 1334–1340. 2008.
- [70] Ferreira EB, Zanotto ED, Scudeller LAM. Glass and glass-ceramic from basic oxygen furnace (BOF) slag, *Glass Science and Technology*, 75(2), 75-86. 2002.
- [71] Sheng J. Vitrification of borate waste from nuclear power plant using coal fly ash (I) glass formulation development. *Fuel*, 80 (10), 1365-1369. 2001.
- [72] Rainho-Teixeira S, Romero M, Rincón JMa. Crystallization of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ glass using sugarcane Bagasse ash as silica source. *Journal of the American Ceramic Society*, 93 [2] 450–455. 2010.
- [73] Romero M, Kovacova M, Rincón JMa. Effect of particle size on kinetics crystallization of an iron-rich glass. *Journal of Materials Science*, 43, 4135-4142. 2008.
- [74] Romero M, Rawlings RD, Rincón. Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallization of inorganic wastes from urban incineration. *Journal of the European Ceramic Society* 19, 2049-2058. 1999.
- [75] Martín M. I, Rincón J. Ma, Andreola F, Barbieri L, Bondioli F, Lancellotti I, Romero M. Materiales vitrocerámicos del sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir de ceniza de cáscara de arroz. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50 (4), 201-206. 2011.
- [76] Romero M, Rincón J. Ma, Rawlings RD, Boccaccini AR. Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics. *Materials Research Bulletin*, 36, 383–395. 2001.
- [77] Hernández-Crespo Ma. S, Romero M, Rincón, J. Ma. Nucleation and crystal growth of glasses produced by a generic plasma arc-process. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1679–1685. 2006.
- [78] Myung Kim J, Sun Kim H. Temperature–Time–Mechanical properties of glass–ceramics produced from coal fly ash. *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (5) 1227–1232. 2005.

- [79] Rozenstrauha I, Cimdins R, Berzina L, Bajare D, Bossert J, Boccaccini AR. Sintered glass-ceramic matrix composites made from Latvian silicate wastes, *Glass Science and Technology*, 75, 132-139. 2002.
- [80] Ferreira EB, Zanotto ED, Scudeller LAM. Glass and glass-ceramic from basic oxygen furnace (BOF) slag, *Glass Science and Technology*, 75(2), 75-86. 2002.
- [81] Rincón J. Ma, Callejas P, Capel F. Fractografía de vidrios y materiales vitrocerámicos, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 28 (4), 257-267. 1989.
- [82] Rincón J. Ma., and Duran A., Separación de fases en vidrios, el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Arganda del Rey, Madrid: Sociedad Española de Cerámica y Vidrios, 1982.
- [83] Deer WA., Howie R.A., AND Zussman J.. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. London: ELBS and Longman, 1966.
- [84] Hernández-Crespo MaS, Rincón JMa. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International*, 27, 713-720. 2001.
- [85] Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A. Comparison of the properties of glass, glass-ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 418-425. 2008.
- [86] Canavos GC. Probabilidad y estadística, aplicaciones y métodos. McGraw-Hill: México. 1986.
- [87] Ferro MC, Leroy C, Monteiro RCC, Fernandes MHV. Fine-grained glass-ceramics obtained by crystallisation of vitrified coal ashes, *Key Engineering Materials*, 230-232, 408-411. 2002.
- [88] Bansal N.P., AND Doremus R.H. *Handbook of glass properties*. Academic Press: New York. 1985.
- [89] DeGuire EJ, Risbud SH. Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash, *Journal of Materials Science*, 19, 1760-1766. 1984.

[90] Erol M, Demirler U, Küçükbayrak S, Ersoy-Meriçboyu A, Öveçoglu ML. Characterization investigations of glass-ceramics developed from Seyitömer thermal power plant fly ash, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 757-763. 2003.

[91] Boccaccini AR, Bucker M, Bossert J, Marszalek K. Glass Matrix Composites from Coal Flyash and Waste Glass, *Waste Management*, 17, 39-45. 1997.