



Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

T E S I S

Material arcilloso con plata como fuente de SiO_2 de sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}$ ($\text{R}=\text{BaO}$, CdO)

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA
MARISOL CARDENAS SANCHEZ

Tijuana, B. C.

Abril del 2008

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
E INGENIERÍA

FOLIO No. 241

Tijuana, B.C.
14 DE ABRIL DE 2008.

C. MARISOL CÁRDENAS SÁNCHEZ

Pasante de QUÍMICO INDUSTRIAL

Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su exámen profesional, en la

Opción TESIS

es propuesto, por el C. DR. GERARDO CÉSAR DIAZ TRUJILLO

quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al tema

***Material arcilloso con plata como fuente de SiO_2 de sistema
 SiO_2 - Al_2O_3 -R (R= BaO , CdO)***

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- OBJETIVO Y METAS
- IV.- MATERIAL Y MÉTODOS
- V.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN
- VIII.- REFERENCIAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA

M.C. RUBÉN GUILLERMO SEPÚLVEDA

MARQUÉS
Sub-Director Secretario

DR. GERARDO CÉSAR DIAZ TRUJILLO

Asesor

MC. MARÍA EUGENIA PÉREZ MORALES

Directora

INDICE

AGRADECIMIENTOS

1.INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Clasificación de los materiales	8
2.2 Materiales cerámicos	12
2.2.1 Clasificación de las cerámicas	13
2.2.1.1 Por su estructura cristalina	13
2.2.1.2 Por su permeabilidad	14
2.2.1.2.1 Materiales cerámicos porosos	14
2.2.1.2.2 Materiales cerámicos no porosos	15
2.2.1.3 Según la composición básica del material	16
2.2.2 Aplicaciones	17
2.3 Materiales Vitrocerámicos	23
2.3.1 Preparación de materiales vitrocerámicos	24
2.3.1.1 Fusión y conformación	25
2.3.1.2 Nucleación y cristalización controlada	27
2.3.2 Aplicaciones	29
3. OBJETIVOS Y METAS	31
3.1 Objetivo principal	31
3.2 Objetivos específicos	31
3.2.1 Objetivos inmediatos	31
3.2.2 En orden mediato	32
3.3 Metas	33
4. MATERIALES Y MÉTODOS	34
4.1 Materiales	34
4.1.1 Investigación de las formulaciones conforme a la identificación	34
4.1.2 Elaboración de serie de materiales	34
4.1.3 Preparación de materiales vitrocerámicos	34
4.2 Métodos	36
4.2.1 Caracterización mineralógica	36
4.2.1.1 Difracción de Rayos-X	36
4.2.1.2 Ley de Bragg	39
4.2.1.3 Preparación de las muestras	41
4.3 Análisis de la microestructura	41
4.3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	41
4.3.2 Microanálisis de Rayos-X por dispersión de Energías	42
4.3.3 Preparación de las muestras	44
4.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	47

5.1 Caracterización de material arcilloso	47
5.2 Materiales obtenidos	48
5.2.1 Fusión y primer tratamiento térmico	48
5.2.2 Segundo tratamiento térmico	48
5.3 Caracterización mineralógica	48
5.4 Caracterización microestructural	49
6. CONCLUSIONES	55
7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	56
8. REFERENCIAS	57

AGRADECIMIENTOS

Realizar esta tesis fue posible gracias a muchas personas que me apoyaron o que me encaminaron en ésta dirección. En primer término está mi papá y mamá ya a ellos les debo el haberme brindado dieciocho años de formación académica y 23 de formación personal; a mi papá en particular por ese gran esfuerzo realizado éstos últimos años y a mi mamá por estar presente, ahora comprendo que tu ausencia no significa abandono.

A mi familia, es especial a Julia y María por estar apoyándome en las situaciones más difíciles y hacerme saber que siempre estarían respaldándome, señalarme mis fallos y corregirme sin querer oprimirme.

A mis amigos por soportar mis crisis existenciales de fin de semana y por estar a mi lado

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero de la **Universidad Autónoma de Baja California a través de la Dirección de Investigación y Postgrado** mediante una **Beca**, dentro de programa de apoyo para investigación, específicamente en **10ma. Convocatoria** de UABC.; **“Materiales cerámicos y cerámicas-polímero utilizado como matriz de residuos industriales”** por lo cual se desea expresar agradecimiento.

Para lograr hacer efectivo el **Objetivo General**, plantearon una serie de objetivos específicos dentro de los cuales se encuentran:

- Dar **continuidad** en el ámbito regional la investigación dentro del área de aprovechamiento de residuos industriales para generar subproductos, a fin de disminuir el volumen de residuos destinados a confinamiento.
- **Promover** la colaboración entre instituciones educativas en el campo de la investigación,
- Generar grupo de investigadores multidisciplinarios dentro del **Cuerpo Académico de Química Aplicada** a fin de logran un avance mas acelerado en el proceso de caracterización aplicando técnicas utilizadas dentro del proceso de análisis de materiales.
- A la fecha, se cuenta con una **colaboración interinstitucional e internacional** donde participan; Argentina, Bolivia, Brasil, Cuba y España dentro de un **anteproyecto de Red** a presentarse en futuro mediato a programa de CYTED, y con la Unión Europea; España, Francia, Grecia, Inglaterra, Italia, Polonia y Portugal, dentro de las acciones del Cuerpo Académico de Química Aplicada, lo que viene a ratificar la continua colaboración existente, llevando su integración a un **anteproyecto de Red Nacional** con miembros del **Consortio de Universidades Mexicanas**.

A raíz de estos objetivos, se genera una serie de proyectos de tesis a nivel Licenciatura dentro del cual se encuentra uno en la carrera de Químico Industrial que lleva como título: **“Material arcilloso con plata como fuente de SiO₂ de sistema SiO₂-Al₂O₃-R**

(R=BaO, CdO)” que permite ofrecer el presente trabajo de investigación dentro de la **labor experimental** que se esta realizando en la Universidad Autónoma de Baja California en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, institución incluida dentro del grupo de colaboradores.

Se desea hacer patente el agradecimiento a **Ing. Leticia Baños López, Ing. Carlos Flores Morales y M.C. Omar Novelo Peralta** por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica y morfológica por medio de Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía Electrónica de Barrido.

1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales no es reciente, desde que surgió el hombre éste ha buscado la manera de facilitar la realización de sus actividades cotidianas. Lo hizo al principio con la fabricación de puntas de flechas rudimentarias y lo hace ahora con la búsqueda de nuevos materiales denominados “a la carta” porque se fabrican con las características para la actividad deseada.

Son materiales policristalinos por la cristalización controlada del vidrios y están compuestos de cristales orientados al azar con algún residuo de vidrio, típicamente entre 2 y 5 por ciento, sin huecos o porosidad”, son en parte cristalinos y por otro lado vítreos, los productos obtenidos tienen una porosidad muy baja cuando se utilizan las técnicas convencionales de conformación de vidrio.

El presente trabajo de investigación presenta estudios iniciales sobre los sistemas vitrocerámicos tradicionales: SiO₂-Al₂O₃-BaO, que material bajo condiciones óptimas, se caracteriza por tener una constante dieléctrica grande, las propiedades dependen considerablemente de la morfología, cantidad y tamaño de los cristales en la fase de separación. El sistema SiO₂-Al₂O₃-CdO conteniendo oro como agente nucleante exhibe alta absorción de neutrones y puede utilizarse en reactores nucleares. La variante de incluir como fuente de materia prima, material arcilloso que contiene dentro de su composición ión plata, pretende el elaborar en primera etapa vitrocerámicos estables desde el punto de vista mineralógico y morfológico, para posteriormente dirigir su aplicación hacia la industria de electrónica y paralelamente, el de buscar una alternativa en materia prima, el de dar opciones de aprovechamiento de un recurso natural; material arcilloso y elevar su valor agregado, incluyéndolo en sistemas en donde e aproveche el 100 %.

2. ANTECEDENTES

Los seres humanos a lo largo de la historia se han visto obligados a utilizar el ingenio para desarrollar herramientas que le faciliten las tareas cotidianas, ya sean creadas por él o adaptadas de elementos y formas presentes en la naturaleza para utilizarlas con un propósito definido.

Los elementos tangibles utilizados para la fabricación de dichas herramientas, los materiales, marcan una diferencia enorme en la manera de vivir del hombre, de ahí que haya una “*Edad de Piedra*”, *Edad de Bronce*”, etc. La relación entre el desarrollo de la civilización y los materiales no es unilateral, es decir, no sólo el descubrimiento de materias primas ha derivado en un cambio en la organización social y económica; también el cambio en las actividades productivas ha obligado al hombre a buscar nuevos materiales para poder fabricar mejores herramientas que se adapten a las necesidades emergentes. En la época primitiva, el hombre sólo tuvo acceso a una cantidad limitada de materiales y fueron los que estaban a su disposición en la naturaleza: arcilla, cuero, madera, piedra, entre otros. Después descubrió técnicas para modificar las propiedades de los materiales originales y las mejoró; como ejemplo podemos citar a la cerámica y los metales. También descubrió como el tratamiento térmico o la adición de otras sustancias puede modificar sus propiedades.

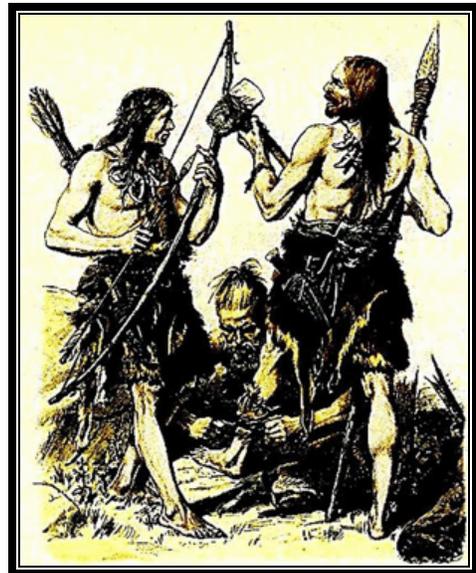
En ésta época un material era seleccionado en base a que se ajustará al uso deseado, es decir, no se buscaba la fabricación, adecuación o diseño de un material para una actividad específica si no que tomando en cuenta las características de la actividad a desarrollar; se buscaba el material que más se adecuara. Es hasta hace poco tiempo que los científicos lograron comprender la relación que existe entre elementos estructurales de los materiales y las propiedades. A continuación secuenciaré algunos de los adelantos e innovaciones más importantes desde la prehistoria hasta unos pocos años.



Figura 1. Ejemplo de punta fabricada en el Paleolítico.

Remontándonos a la aparición del *Homo sapiens*, encontramos la era del Paleolítico Superior, donde encontramos una destreza considerable en el uso del pedernal, madera y algunas fibras vegetales, estos se considera que fueron de los primeros materiales utilizados por el hombre. Es en ésta época donde también se empiezan a utilizar astas y marfiles, aprovechando sus propiedades para la fabricación de instrumentos de caza. Gracias a estos artefactos se pudo mejorar los niveles económicos y culturales, con esto también surge la necesidad de elaborar herramientas más específicas con el fin de trabajar los nuevos materiales.

Figura 2. Representación gráfica de elaboración de instrumentos de piedra. Paleolítico.



En el Paleolítico surgieron varios avances entre los que surge el uso del **Pedernal**, material que revolucionó la vida del hombre primitivo por las propiedades de dureza y fragilidad, es decir, la dificultad para rayarse y la facilidad para fracturar por medio de

un impacto que presenta. Posteriormente el hombre empezó a crear herramientas con más de un tipo de material. Los materiales fueron favorables particularmente para la búsqueda de alimentos para la supervivencia. El ser humano vivía de la pesca, recolección de plantas y frutos, y sobre todo de la caza, de cual se obtenía carne y grasa y además huesos, astas, pieles y tendones, por lo que, además de alimento conseguía materiales para combustible, vestido, tiendas. Después empezó a fabricar herramientas para cazar distintas especies, es decir, fue alterando los instrumentos originales para adaptarlos a las nuevas necesidades y para lograrlo necesitó desarrollar nuevos métodos y equipos especiales.

Las herramientas de los campesinos de la Europa Neolítica se limitaban a hoces, hachas y azadones que eran de pedernal u otra piedra afilada y pulimentada. En ésta época se alcanzó gran destreza, especialmente en el norte de Europa, en ésta época surge la cerámica en éste mismo continente. Cada grupo local logró tener su propio estilo de vasijas. Casi no había armamento porque las comunidades agrícolas vivían aisladas y eran prácticamente antárticas; el comercio se limitaba principalmente al pedernal u otras piedras de alta calidad y ocasionalmente a artículos de lujo. Después del tallado de la piedra, la siguiente destreza para manejar los materiales inorgánicos fue probablemente la selección y molienda de colores minerales para pigmentos utilizados con carácter decorativo o ceremonial.



Figura 3. Vasijas españolas de cerámica moldeadas a mano. Neolítico.

Los objetos metálicos más antiguos conformados artificialmente de los que se tengan noticia son unas cuentas de cobre encontradas en el norte de Irak; se calcula como fecha probable de su manufactura entre el octavo y noveno a. de n.e. También se tiene

información de que en la región de los Grandes Lagos en Estados Unidos los nativos utilizaron cobre natural alrededor del segundo milenio a. de n. e. Para separar el metal del mineral se requiere de temperaturas muy elevadas que no son fáciles de obtener directamente al fuego, mientras que el cocido del barro en las alfarerías se efectúa en hornos que tiene el fuego confinado, donde se alcanzan temperaturas un poco mayores que resultan ser lo suficientemente elevadas para trabajar los óxidos aunque no lo suficiente para fundir el cobre.



Figura 3. Moneda del siglo VI a. de C. en la región de Turquía

En la actualidad no es clara la manera en que el hombre empezó a servir de los metales. Gran cantidad de datos apuntan a que el hombre empezó golpeando y martillando el oro, el cobre y el hierro presente en los meteoritos. El primer metal industrial fue el cobre y su utilización produjo el descubrimiento del plomo, plata y estaño. No es fácil datar cronológicamente como el hombre empezó a dominar la metalurgia, pero se pueden distinguir cuatro etapas en desarrollo de la metalurgia.

- 1) Martilleo forjado en frío. Ésta técnica es característica de la Edad de Piedra, fue aplicada al cobre natural para la obtención de cuentas, agujas, o arillos de tamaño pequeño.
- 2) Recocido. Consiste en aplicar calor de manera moderada para facilitar el moldeo con el martilleo.
- 3) Fundición. Lograda gracias a que el hombre aprendió a “concentrar” el calor para alcanzar temperaturas mayores y poderlo pasar a fase líquida.
- 4) Moldeo. Surge a consecuencia directa de la etapa anterior con la finalidad de darle una forma al metal.

Si consideramos que la metalurgia tal como la conocemos se basa en la fundición, lo más lógico es suponer que la Edad de Bronce precede a la Edad de Hierro alrededor de 4000 o 5000 años, esto considerando que el punto de fusión del hierro es mayor que el del cobre (p.f. Cu, 1083 °C; p.f. Fe 1537 °C). La Edad de Bronce abarcó todo el segundo y parte del primero a. de n. e. La importancia del cobre y del bronce, en gran parte se debe a la reorganización básica de la estructura social y económica que trajo consigo su utilización. Debido a la escasez del cobre, oro y estaño, se inició el comercio a gran escala de éstos materiales previo a la existencia de la industria del bronce. En el Neolítico, las comunidades campesinas aisladas continuaron con su manera de vivir; en la Edad de Bronce se establecieron contactos con comunidades vecinas o alejadas. Los grupos aislados dependieron del exterior para equiparse, y de organizaciones sociales poderosas para su seguridad. Debido al enriquecimiento de las zonas ricas en metales y las rutas de comercio, empezaron a existir zonas de gran control político y dentro de éstas se destacó la casta guerrera, en la cual radicaba la autoridad política.

Figura 4. Dagas de la Edad de Hierro



En la misma época las civilizaciones del Cercano Oriente ya habían desarrollado la manera de trabajar los metales, de modo que se introdujo a Europa con las culturas minoica y micénica. He aquí una explicación de la manera en que el hombre llegó a la Edad de Hierro. El hombre utilizaba carbón o madera para alimentar el fuego con el que trataba los distintos materiales de los que iba disponiendo, de tal manera que se favorecía la mezcla del mineral con la fuente de calentamiento. El resultado de esto fue que el mineral resultaba beneficiado o reducido.

El hierro aparece inicialmente como producto de la reducción de sus minerales, proceso que requiere de una temperatura menor que la del punto de fusión. El resultado es una esponja metálica que. Al ser martillada, se libera de sus escorias y permite formar una masa compacta y dúctil. El proceso de reducción por carbón consiste en el calentamiento en presencia de éste elemento, y sabemos que si al hierro se le da un tratamiento consistente en elevar la temperatura y en presencia de carbón, lo que se obtiene es justamente el acero. Es decir, es altamente probable que el hombre del siglo X a. de C. conoció y manipuló lo que conocemos como acero al carbón y no hierro.

En la época en que el acero empezó a producirse en cantidades industriales, surge también el desarrollo de la química orgánica, lo que condujo a la explotación del petróleo. De ésta época deriva la denominada "Edad del Plástico". Los orígenes más distantes de la química los observamos en la explotación de las salinas, la fabricación de colorantes y perfumes y la utilización de los fitofármacos.

Posteriormente se entra a la época de la alquimia, donde el objetivo era transmutar metales, curar enfermedades, rejuvenecer al individuo. Es hasta los experimentos de Joseph Black y Joseph Priestley cuando se puede hablar propiamente de química. El primero realizó un experimento para la fabricación de dióxido de carbono y el segundo para la obtención de oxígeno. Se pueden distinguir tres etapas en el desarrollo de la industria de los químicos. La química mineral, que se inicia cuando se fabrica el ácido sulfúrico concentrado y el carbonato sódico; la química orgánica, cuyo desarrollo histórico se halla en el siglo XIX; y en el siglo XX, la petroquímica, que consiste en el estudio sistemático del gas natural y del petróleo.

En la primera etapa se obtiene el ácido sulfúrico a nivel industrial, quemando azufre y nitrato de potasio. Paralelamente se desarrolló el vidrio, dando origen a la fabricación de vidrio para lentes, microscopios, etc., dando paso a la masificación del uso del vidrio.

La segunda etapa de la química orgánica nace a principios del siglo XIX, con el surgimiento de la industria del gas para alumbrado y cuyos subproductos fueron colorantes artificiales, fármacos y perfumes.

La tercera etapa se mezcla con el final de la segunda, mediante la sustitución progresiva de los compuestos derivados de la aplicación de la química orgánica a los derivados del petróleo, proceso en el cual éste último surge como combustible alrededor de 1859, y es a partir del siglo XX cuando surgen derivados provenientes de la destilación del petróleo, como lo son el propano. Para 1920 el petróleo sustituye al carbón como combustible.

2.1 Clasificación de los Materiales

Hay varias maneras de clasificar a los materiales sólidos, una basada en composición química y estructura atómica y la otra por estructura y propiedades.

Por su cristalinidad	{	- Cristalinos
		- Amorfos
Basado en composición y estructura	{	- Metales
		- Cerámicas
		- Polímeros
Basado en estructura y propiedades	{	- Metales
		- Cerámicas
		- Polímeros
		- Semiconductores
		- Compuestos

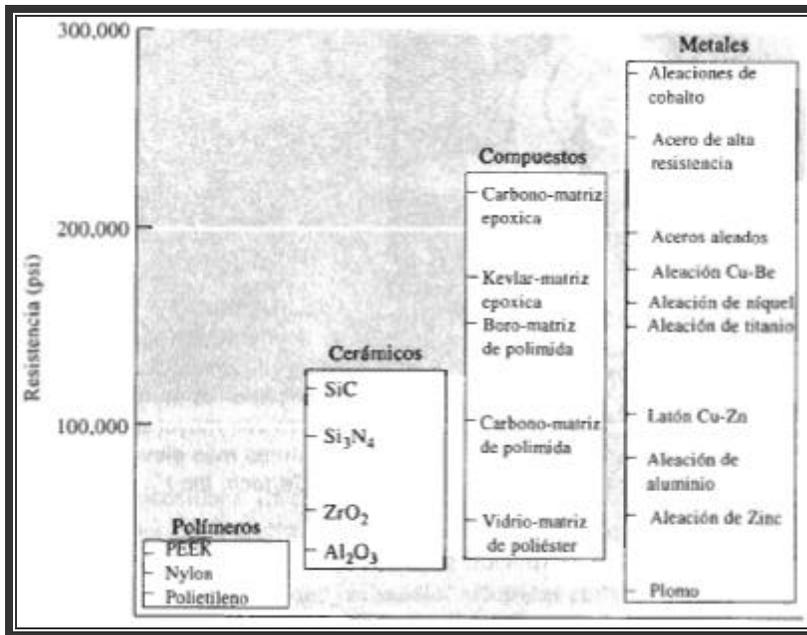


Figura 5. Resistencias representativas de diversos tipos de materiales.

Si no se consideran las imperfecciones que aparecen en los materiales, entonces se consideran tres niveles de arreglo atómico:

? Sin orden. Los átomos no tienen orden y llenan de manera aleatoria el espacio en el cual está confinada la materia, un ejemplo de esto son los gases.

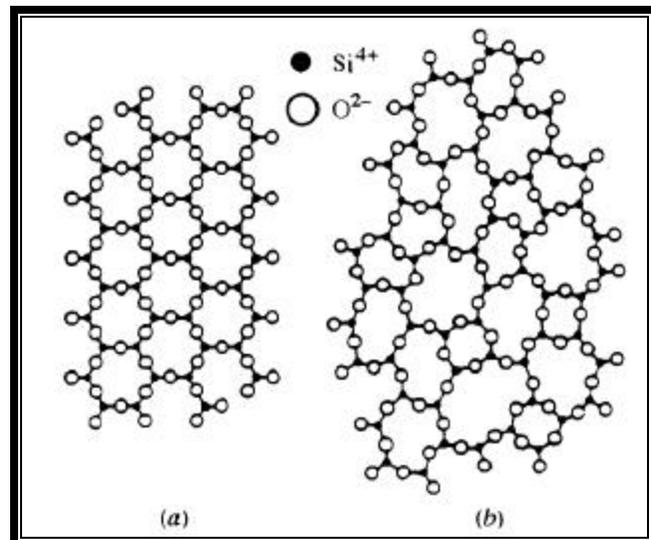
? Orden de corto alcance. Se dice que un material muestra orden de corto alcance si el arreglo espacial de los átomos se extiende sólo a los vecinos más cercanos de dicho átomo; es decir, carecen de un ordenamiento atómico sistemático y regular a distancias atómicas relativamente grandes. Las cerámicas y los polímeros que tienen este orden de corto alcance se les llama **amorfos** (sin forma) o **líquidos subenfriados**, puesto que la estructura atómica recuerda la de un líquido. Los vidrios que se forman en sistemas tanto cerámicos como poliméricos, son materiales amorfos y presentan propiedades físicas únicas. Unos cuantos materiales y semiconductores especialmente preparados también poseen sólo orden de poco alcance.

? Orden de largo alcance. Los metales, semiconductores, muchos de los materiales cerámicos y algunos pocos polímeros tienen una estructura cristalina en la cual los átomos muestran tanto un orden de corto como de largo alcance; el arreglo atómico

especial se extiende por todo el material. Al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado a su vecino más próximo. Los átomos forman un patrón repetitivo, regular, en forma de rejilla o de red. La red es un conjunto de puntos que están organizados siguiendo un patrón periódico de tal manera que el entorno de cada punto en la red es igual a los demás. Uno o más átomos están asociados a cada punto de la red.

La red difiere entre materiales en tamaño y forma, dependiendo del tamaño de los átomos que la compongan y el tipo de enlaces entre ellos. La estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, la forma y la organización atómica dentro de la red.

Figura 6. a) Orden de largo alcance, b) orden de corto alcance.



Algunas de las propiedades de los sólidos cristalinos dependen de la estructura cristalina del material. El que un sólido adquiera la forma cristalina o amorfa depende de la facilidad con que la estructura atómica al azar del líquido se pueda transformar en un estado ordenado durante la solidificación. El material amorfo se caracteriza por la relativamente compleja estructura atómica y molecular, que se puede ordenar con relativa dificultad. El enfriamiento rápido favorece la formación de sólidos no cristalinos, ya que el proceso de ordenación requiere de cierto tiempo. Normalmente los metales forman sólidos cristalinos. Algunos materiales cerámicos son cristalinos, mientras que otros, como los vidrios inorgánicos, son amorfos. Los polímeros pueden ser totalmente cristalinos, enteramente amorfos o una mezcla de ambos, algo similar pasa en las

cerámicas. La Figura muestra como la temperatura afecta el volumen específico de algunos materiales

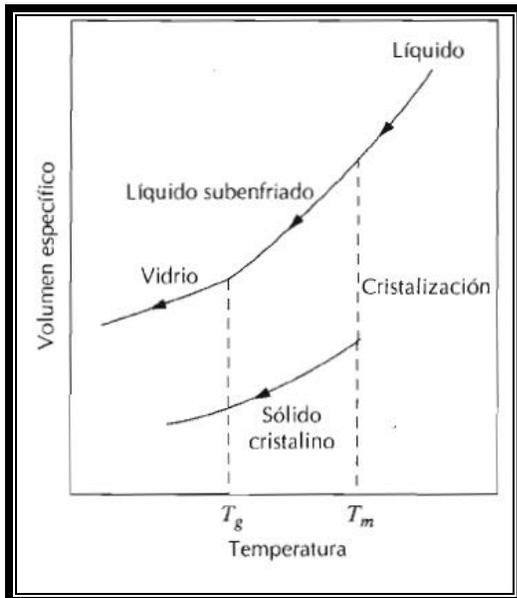


Figura 7. Comparación del volumen específico con la temperatura de materiales cristalinos y no cristalinos. Los materiales cristalinos solidifican a la temperatura de fusión. La temperatura de transición vítrea es característica del estado no cristalino.

Metales; Los materiales metálicos normalmente son combinaciones de elementos metálicos. Tienen gran cantidad de electrones deslocalizados, que no pertenecen a ningún átomo concreto. La mayoría de las propiedades de los metales se atribuyen a estos electrones. Los metales, generalmente tienen como característica una buena conductividad térmica y eléctrica, una resistencia relativamente alta, una alta rigidez, ductilidad o conformabilidad y resistencia al impacto, son opacos a la luz visible; la superficie metálica pulida presenta apariencia lustrosa. Además presentan la característica de ser muy resistentes a la vez de deformables, lo que contribuye a su utilización en aplicaciones estructurales o de carga. Aunque en ocasiones se utilizan metales puros, las combinaciones de metales (aleaciones) proporcionan mejoría en una propiedad particularmente deseable o permiten una mejor combinación de propiedades.

Polímeros; Son producidos por el proceso de polimerización (se crean grandes estructuras moleculares) a partir de moléculas orgánicas, basadas en el carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos. Tienen baja conductividad eléctrica y térmica, reducida resistencia, densidades bajas, extraordinaria flexibilidad y no son adecuados para utilizarse a temperaturas elevadas. Los polímeros denominados como

“termoplásticos” poseen largas cadenas moleculares conectadas de manera flexible, presentan buena ductilidad y conformabilidad; los “termoestables” son más resistentes y más frágiles, debido a que las cadenas moleculares están más fuertemente enlazadas. Los polímeros se utilizan en muchas aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos, adhesivos, pinturas, vestido, etc.

Materiales Compuestos; Se forman a partir de dos a más materiales, produciendo propiedades que no se encuentran en ninguno de los dos materiales de manera individual. El concreto y la fibra de vidrio son ejemplos sencillos de materiales compuestos. Con éste tipo de materiales se pueden dotar de fuerza, ligereza, resistencia a las altas temperaturas, ductilidad o bien producir herramientas de corte duras y que a la vez sean resistentes al impacto.

Semiconductores Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores radica en que son en extremo sensibles a la presencia de impurezas de átomos. Los semiconductores facilitan la fabricación de circuitos integrados, ya que la conductividad eléctrica de éstos materiales puede ser controlada.

Materiales Cerámicos; Las cerámicas y los vidrios representan algunos de los materiales para ingeniería más antiguos y durables ante el ambiente. También son los materiales que han desarrollado avances para la industria aeroespacial y electrónica. La etimología de la palabra “cerámica” proviene del griego “*keramikos*”, que significa “cosa quemada”, indicando de esta manera que las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura que se denomina cocción.

2.2. Materiales Cerámicos

“Sustancias inorgánicas formadas por elementos metálicos y no metálicos, enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes, lo que les da mucha dureza y estabilidad térmica.” Son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen

elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tiene baja conductividad eléctrica y térmica, altamente resistentes a alteraciones químicas y térmicas, además de elevada resistencia a la compresión. A temperaturas elevadas pueden conducir iónicamente, pero muy poco en comparación con los metales. Son generalmente aislantes.

2.2.1 Clasificación de las cerámicas

Hay varias maneras de clasificar a los materiales cerámicos según su composición, sus componentes, la estructura cristalina que presentan, el grado de compactación y por la aplicación que se les dé. Según su estructura cristalina se dividen en dos grupos:

? Cristalinos

? Amorfos

Según su aplicación y sus componentes se pueden dividir en:

? Cerámicos tradicionales

? Cerámicos avanzados

Según la permeabilidad del material:

? Porosos

? Compactos

Según la composición básica del material.

2.2.1.1 Por su estructura cristalina

La primera clasificación mencionada corresponde al acomodo de los átomos dentro del material. En el caso de los materiales cerámicos los arreglos atómicos son de corto y largo alcance. De corto alcance, en el caso de los materiales con una fase vítrea muy extendida y de largo alcance en el caso de los materiales opacos donde la fase cerámica cristalina está presente en mayor proporción.

El acomodo periódico de los átomos dentro de un material lleva a la formación de redes cristalinas como las que se mencionan a continuación.

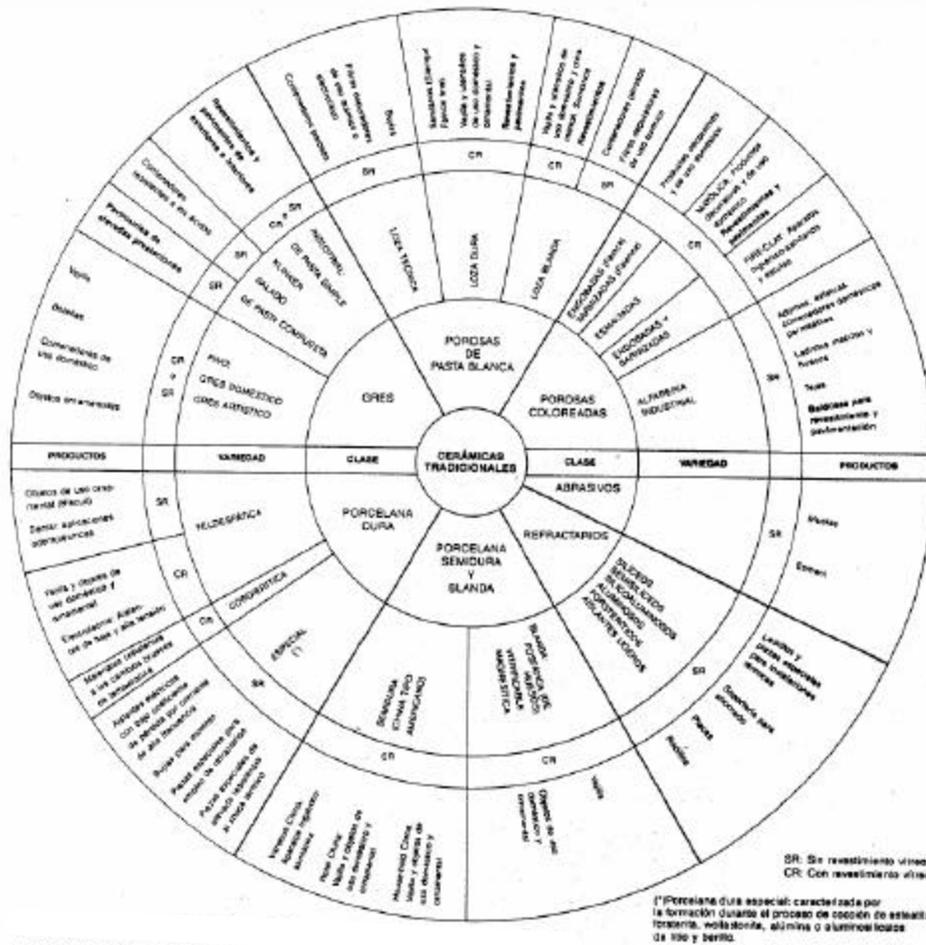


Figura 8. Diagrama de clasificación de materiales cerámicos.

2.2.1.2 Por su permeabilidad

2.2.1.2.1 Materiales Cerámicos Porosos.

Son aquellos que no han sufrido vitrificación, es decir, no llega a haber fundición del cuarzo con la arena. Al fracturarse presenta una consistencia terrosa. Es totalmente permeable a gases, líquidos y grasas. Por su importancia sobresalen:

Arcillas cocidas. Presentan una coloración rojiza debido a la existencia del óxido de hierro de las arcillas que la componen. La temperatura de cocción está en el rango de 700-1000 °C. Se fabrican: baldosas, ladrillos, tejas, jarrones, cazuelas, etc.

Loza italiana. Es fabricada con arcilla entre amarillenta y rojiza mezclada con arena, puede recubrirse de barniz transparente. La temperatura de cocción va de los 1050 a los 1070 °C.

Loza inglesa. Se fabrica de arcilla arenosa y se le agrega sílex (25-35%), yeso, feldespatos (bajando el punto de fusión de la mezcla) y caolín para mejorar la blancura de la pasta. La cocción se realiza en dos fases:

- 1) Es cocida entre los 1200 y 1300 °C.
- 2) Se extrae del horno y se cubre de esmalte. El resultado obtenido es similar a las porcelanas, pero difieren en que esta loza no es impermeable.

Refractarios. Son arcillas cocidas porosas en cuyo interior hay unas proporciones grandes de óxido de aluminio, torio, berilio y circonio. La cocción se lleva a cabo de 1300 a 1600°C. Para obtener éste tipo de material se debe de realizar un enfriamiento lento y progresivo para evitar la generación de agrietamientos y tensiones internas. Con este procedimiento se obtienen materiales que pueden resistir temperaturas de hasta 3000 °C. Los usos más comunes son:

- a) *Ladrillos refractarios*, cuya característica principal es la resistencia a altas temperaturas dentro de los hornos.
- b) *Electrocerámicas*.

2.2.1.2.2 Materiales Cerámicos No Porosos.

La característica de estos materiales radica en que se somete aq temperaturas bastante elevadas para que se lleve a cabo la vitrificación completa de la arena de cuarzo, obteniéndose de esta manera productos impermeables y más duros. Los más representativos son:

Gres cerámico común. Se obtiene a partir de arcillas ordinarias, sometidas a temperaturas de unos 1300°C.

Gres cerámico fino. Se consigue a partir de arcillas refractarias (conteniendo óxidos metálicos) a las que se le añade un fundente (feldespato) con objeto de rebajar el punto de fusión. Posteriormente se meten en un horno a unos 1300 °C. Cuando esta a punto de finalizar la cocción, se impregnan los objetos de sal marina. Ésta reacciona con la arcilla y forma una fina capa de silicoaluminato alcalino vitrificado que confiere al gres su vidriado característico.

Porcelana. Se produce con arcilla muy pura (caolín), a la que se le añade fundente (feldespato) y un desengrasante (cuarzo o sílex). Son materiales muy duros que suelen tener un espesor de 2-4mm; su color característico es el blanco o translúcido. Para que este material se considere porcelana debe de tener dos cocciones, la primera a temperaturas de entre 1000 y 1300 °C y otra arriba de los 1800 °C. Teniendo multitud de aplicaciones en el hogar (pilas de cocina, vajillas, etc.) y en la industria (toberas de reactores, aislantes en transformadores, etc.). Según la temperatura se distinguen dos tipos:

Porcelanas blandas. Son cocidas a unos 1000 °C, se sacan del horno y se les aplica esmalte para posteriormente se volverlas a introducir en el horno a una temperatura de 1250°C o más.

Porcelanas duras. Se cuecen a 1000° C, a continuación se sacan y se esmaltan, después se introducen de nuevo en el horno a unos 1400 °C o más.

2.2.1.3. Según la composición básica del material

Una segunda clasificación es según su composición básica, los materiales cerámicos se dividen en cinco grandes grupos, que se definen a continuación.

GRUPO I. Comprende los materiales constituidos principalmente por silicatos de aluminio (arcilla, caolín, etc.). Los más representativos son la porcelana y la loza vidriada.

GRUPO II. Está compuesto de los materiales en cuya composición se encuentran los silicatos magnésicos (talco) en gran proporción, el más representativo es la esteatita.

GRUPO III. Aquí se encuentran los materiales cerámicos con alta proporción de compuestos de titanio (principalmente, óxidos y silicatos). Los que tienen un uso más extendido son los que emplean el bióxido de titanio como material básico.

GRUPO IV. En este grupo están los materiales compuestos a base de mezclas que contienen sustancias arcillosas y esteatitas en proporciones adecuadas, para formar materiales con un coeficiente de dilatación muy pequeños.

GRUPO V. A diferencia de los grupos anteriores, los materiales de este material son porosos. Están constituidos a base de masas arcillosas o de silicatos de magnesio y se caracterizan por su gran resistencia al calor.

2.2.2 Aplicaciones

Los materiales cerámicos se utilizan en un amplia gama de tecnologías como refractarios, bujías, dieléctricos y capacitores, sensores, abrasivos, medios de grabación magnética. Los materiales cerámicos pueden aparecer en la naturaleza en forma de óxidos o como materiales cerámicos. Los materiales cerámicos se utilizan también como recubrimientos. Ahora voy a describir algunas de las aplicaciones y ejemplos de los cerámicos.

Aplicaciones de los productos de arcilla.- Los ladrillos y las losetas que se utilizan en la construcción se elaboran por construcción y extrusión, se secan y hornean para producir la unión cerámica.

La loza de barro es un producto de arcilla porosa horneada a temperaturas relativamente bajas. Hay poca vitrificación; la porosidad es muy alta e interconectada, y esta cerámica puede tener fugas. En consecuencia, estos productos deben recubrirse con un vidriado impermeable.

A temperaturas más elevadas de horneado, con más vitrificación y menos porosidad se produce la loza pétrea o gres. Esta loza, utilizada para las tuberías de drenaje de aguas negras, contiene una porosidad de sólo 2 a 4 por ciento. La porcelana necesita más temperaturas de horneado todavía superiores para obtener una completa vitrificación casi sin porosidades.

Materiales y aplicaciones avanzadas.- Los cerámicos avanzados incluyen los carburos, los boruros, los nitruros y los óxidos. Generalmente estos materiales se seleccionan tanto por sus propiedades mecánicas como físicas a alta temperatura. Las aplicaciones estructurales típicas incluyen el motor de automóvil “todo cerámica” y componentes para turborreactores y turbinas. Un extenso grupo de cerámicos se utiliza en aplicaciones no estructurales aprovechando sus únicas propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas, su buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, su capacidad de catalizador en reacciones químicas, su capacidad para servir como sensores, en la detección de gases peligrosos y por ser adecuados para dispositivos de prótesis. Algunos ejemplos de estos materiales son:

Figura 9. Componentes de un motor diesel con recubrimiento cerámico como barrera térmica. Estas superficies (que se ven blancas) son capaces de trabajar a temperaturas mucho más elevadas que los metales sin protección.



Materiales de *alúmina* (Al_2O_3), que son usados para contener material fundido o para operar a alta temperatura donde se requiera buena resistencia. También se usa como sustrato aislante para soporte para circuitos integrados. Se han descubierto algunas propiedades para uso dental y médico, incluyendo restauración de dientes, relleno de huesos e implantes ortopédicos. Cuando la alúmina contiene impurezas de cromo se utiliza como láser.

El *nitruro de aluminio* (AlN) proporciona un buen aislamiento eléctrico, pero tiene una alta conductividad térmica. Dado que su coeficiente de expansión térmica es similar al

del silicio el AlN es un buen sustituto de la alúmina como material de sustrato para los circuitos integrados. Se minimizan grietas, se obtiene el aislamiento eléctrico y, además el calor generado por el circuito eléctrico puede eliminarse con rapidez. También es más adecuado que muchos otros materiales que se usan en circuitos eléctricos que operan a alta frecuencia.

El *carburo de boro* (B₄C) es muy duro y ligero. Además de su utilización como blindaje nuclear, encuentra usos en aplicaciones que requieren excelente resistencia a la abrasión, como parte en placas blindadas, aunque tiene propiedades propias a la alta temperatura.

El *carburo de silicio* (SiC) tiene una resistencia a la oxidación. Además de su uso como blindaje nuclear, encuentra uso en aplicaciones que requieren excelente resistencia a la abrasión, como parte en placas blindadas, aunque tiene propiedades pobres a alta temperatura.

El *carburo de silicio* (SiC) tiene una resistencia a la oxidación extraordinaria a temperaturas por encima del punto de fusión al acero. A menudo el SiC se utiliza como recubrimiento para metales, para compuestos de carbono, y otros cerámicos, a fin de dar protección a esas temperaturas extremas. El SiC también se utiliza como partículas o fibras para reforzar la matriz metálica o matriz cerámica de materiales compuestos.

El *nitruro de silicio* (Si₃N₄) tiene propiedades similares al SiC, aunque su resistencia a la oxidación y la alta temperatura es algo menor. Tanto el nitruro de silicio como el carburo de silicio son candidatos para componentes de motores automotrices y de turbinas de gas, permitiendo temperaturas de operación más elevada. Y mejores eficiencias de combustible, con menor peso que los metales y aleaciones tradicionales.

El *sialón* se forma cuando el aluminio y el oxígeno reemplazan parcialmente al silicio y al nitrógeno en el nitruro de silicio. La fórmula general del material es Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}; cuando z=3, la fórmula es Si₃Al₃O₃N₅. Los cristales de sialón típicamente están

incrustados en una base vítrea basada en el Y₂O₃. Posteriormente, mediante un tratamiento térmico permite que la fase vítrea se desvitrifique. Se obtiene un producto relativamente ligero, con un coeficiente bajo de expansión térmica, una buena tenacidad a la fractura, y una resistencia superior a la de muchos de los demás cerámicos avanzados comunes. Se usa como componentes de motor y otras aplicaciones involucradas con altas temperaturas y condiciones severas de desgaste.

El *bióxido de titanio* (TiO₂) se usa en la fabricación de componentes electrónicos como el BaTiO₃; sin embargo, su uso más extenso es en forma de pigmento blanco para la fabricación de pinturas. El titanio se utiliza en ciertos materiales cerámicos como agente de nucleación. Se usan pequeñas partículas de TiO₂ para fabricar lociones bronceadoras que sirven de protección contra los rayos ultravioleta.

Materiales refractarios.- Son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios; en la construcción de hornos para tratamientos térmicos y en otros equipos de procesos a alta temperatura. Los refractarios deben de soportar altas temperaturas si corroerse o debilitarse por el entorno. Los refractarios típicos están compuestos por diversas partículas gruesas de óxido aglutinadas con un material refractario más fino. Este segundo material se funde al hornearse y proporciona la unión.

Los refractarios se dividen en tres grandes grupos, ácido, básico y neutro, en base a su comportamiento químico.

Los refractarios ácidos comunes incluyen las arcillas de sílice, de alúmina y refractarios de arcilla. La sílice impura a veces se utiliza para contener metal derretido. En algunas aplicaciones, la sílice impura puede ser aglutinada con pequeñas cantidades de óxido de boro, que se funde y produce la unión cerámica. Cuando a la sílice se le agrega una pequeña cantidad de alúmina, el refractario contiene un microconstituyente eutéctico con un punto de fusión muy bajo, y no es adecuado para aplicaciones refractarias por encima de los 1600 ° C, temperatura que frecuentemente se requiere para fabricar

aceros. Cuando se le agregan mayores cantidades de alúmina, la microestructura contiene cantidades crecientes de mullita, $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, con una alta temperatura de fusión. Estos refractarios de arcilla por lo general son relativamente débiles, pero poco costos. Contenidos de alúmina por arriba del 50% constituyen los refractarios de alta alúmina.

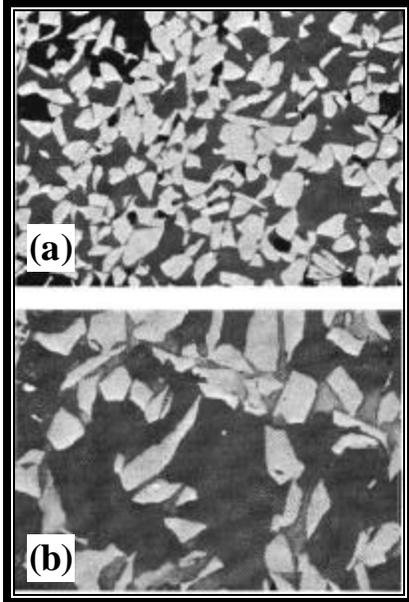


Figura 10. Micrografías de a) carburo de silicio (x 50) y b) óxido de aluminio (x 100). En ambas las regiones claras son los granos de el material abrasivos; las partes grises son la fase ligante y la oscura la porosidad.

Refractarios básicos. Varios refractarios se basan en MgO (magnesia o periclasa. El MgO puro tiene un punto de fusión alto, buena refractariedad y buena resistencia al ataque por parte de los entornos que a menudo se encuentran en los procesos de fabricación de acero. Los refractarios de olivita frecuente contienen forsterita o Mg_2SiO_4 , también con altos puntos de fusión. Otros refractarios de periclasa pudieran contener CaO o carbono. Típicamente, los refractarios básicos son más costosos que los refractarios ácidos.

Refractarios neutros. Estos refractarios, que normalmente incluyen la cromita y la cromita-magnesita, pueden ser utilizados para separa refractarios ácidos de los básicos, impidiendo que uno ataque al otro.

Refractarios especiales. El carbono, en forma de grafito, es utilizado en muchas aplicaciones refractarias, en especial cuando no hay oxígeno fácilmente disponible. Otros materiales incluyen la circonia (ZrO_2), el circón ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) y diversidad de nitruros, carburos y boruros. La mayor parte de los carburos, el TiC y el ZrC no resisten

bien la oxidación y sus aplicaciones a alta temperatura son más adecuadas para situaciones de reducción. Pero hay una excepción, el carburo de silicio, cuando se oxida el SiC a alta temperatura, se forma en la superficie una capa delgada de SiO₂, protegiéndolos contra oxidación adicional hasta aproximadamente los 1500°C. Los nitruros y los boruros también tienen temperaturas de fusión altas y son menos susceptibles a la oxidación. Algunos de los óxidos y los nitruros son candidatos para ser usados en turborreactores.

Cementos.- En el proceso de cementación, las materias primas cerámicas se unen utilizando un aglutinante que no requiere un horneado o sinterizado. Una reacción química convierte una resina líquida en un sólido que une las partículas. Uno de los usos más importantes es la construcción de los muros en los edificios.

La reacción de cementación más común e importante ocurre en el cemento Pórtland, utilizado para producir concreto.

Recubrimientos.- Con frecuencia los productos cerámicos se utilizan como recubrimientos protectores de otros materiales. Los recubrimientos comerciales comunes incluyen los vidriados y los esmaltados. Los vidriados se aplican sobre la superficie de un material cerámico para sellar un cuerpo de arcilla permeable, para dar protección y decorar. O para fines especiales. Los esmaltados se aplican sobre superficies metálicas. Los esmaltados y los vidriados son productos de arcilla que se vitrifican fácilmente durante el horneado. Una composición común es el CaO·Al₂O₃·2SiO₂. Mediante la adición de otros minerales se pueden producir en los vidriados y los esmaltados colores especiales. Por ejemplo, el silicato de circonio da un vidriado blanco; el óxido de cobalto, azul; el óxido de cromo, verde; el óxido de plomo, amarillo; y si se utiliza una mezcla de sulfuro de selenio y cadmio se obtiene un vidriado rojo.

Fibras.- Se producen a partir de materiales cerámicos y son utilizadas como refuerzo de materiales compuestos, para ser tejidas en telas o para su uso en sistemas de fibras

ópticas. Las fibras de vidrio de borosilicato, las más comunes, proporcionan resistencia y rigidez a la fibra de vidrio. También se pueden producir fibras con una diversidad de materiales cerámicos, incluyendo alúmina, carburo de silicio y carburo de boro.

Un tipo especial de material fibroso es la loseta de sílice utilizada en el sistema de protección térmica del transbordador espacial. Las fibras de sílice están unidas por polvo de sílice para producir una loseta excepcionalmente ligera. Esta loseta está cubierta con vidriados especiales de alta emisividad para conseguir protección hasta los 1300°C.

Cerámicas abrasivas: Se utilizan para desgastar o cortar o otros materiales más blandos. Las características de éstas cerámicas son su dureza, que tengan un alto grado de tenacidad para evitar que las partículas no se fracturen con facilidad y también es deseable que posean refractividad. Los más comunes son el carburo de silicio, el carburo de tungsteno, el óxido de aluminio y la arena de sílice.

Blindajes cerámicos.- Unos tipos de cerámicas avanzadas se utilizan en los sistemas de blindaje con el fin de proteger de los proyectiles balísticos. Se utiliza una o más placas cerámicas juntas que combina con una placa dúctil y más blanda para brindar soporte. El objetivo es tener una placa dura que sea capaz de fracturar el proyectil de alta velocidad.

Empaquetamiento electrónico.- Se utilizan materiales capaces de disipar muy bien el calor y que posean una constante dieléctrica baja para poder montar los circuitos integrados. El sustrato estándar utilizado es el óxido de aluminio.

2.3. Materiales Vitrocerámicos

“Los materiales vitrocerámicos son una importante variedad de cerámicos que han sido comercializados con gran éxito. Son materiales policristalinos por la cristalización controlada del vidrios y están compuestos de cristales orientados al azar con algún residuo de vidrio, típicamente entre 2 y 5 por ciento, sin huecos o porosidad.” Los

vitrocerámicos son en parte cristalinos y en parte vítreos. Los productos obtenidos tienen una porosidad muy baja cuando se utilizan las técnicas convencionales de conformación de vidrio.

2.3.1. Preparación de materiales vitrocerámicos

Para preparar un material vitrocerámico se requiere preparar la “cochura” de vidrio, fusionar el vidrio y formado. Estos procesos son similares o idénticos a los procesos a los que se utilizan en la producción del vidrio. La diferencia radica en el proceso subsiguiente al conformado, que es llevar a cabo la cristalización controlada que se lleva a cabo específicamente en los materiales vitrocerámicos.

Materias primas y preparación

La pureza del material vitrocerámico requerida determina la pureza necesaria de la materia prima. Las especificaciones de calidad de la materia prima pueden variar según el uso que se le vaya a dar al material. Siempre deben de considerarse las impurezas y aditivos, ya que pueden actuar como catalizadores de la nucleación. Aun pequeñas cantidades de impurezas pueden tener efecto considerable en el curso de la cristalización y en las propiedades finales del producto. Las materias primas naturales se utilizan frecuentemente en especial para introducir LiO₂ usando petalita natural o espomudeno ya que pueden simplificar la fundición y son con frecuencia ventajosos económicamente. Algunos materiales útiles en su forma natural son: basalto, tufa y granito. Los materiales de desecho también se usan para producir materiales vitrocerámicos, como escoria procedente de procesos metalúrgicos, como es en éste caso que utilizamos tierra con contenido de plata procedente del proceso de extracción de la misma, también cenizas por su contenido de TiO₂.

La preparación consta básicamente de cuatro pasos:

1.- Mezclado y fusión. En ésta etapa se mezcla el cuarzo, feldespato, dolomita y espomudeno con los agentes nucleantes, usualmente TiO₂ o ZrO₂ y se fusionan.

2.- Conformación. Básicamente se hace utilizando las mismas técnicas que en vidrio sin embargo para que material vitrocerámico la velocidad de enfriamiento debe de ser mas rápida para evitar la cristalización o el crecimiento de cristales.

3.- Nucleación. Una vez que se forma, el cuerpo de vidrio se calienta a una temperatura alta suficiente para obtener un coeficiente de nucleación alto. Para que el proceso sea exitoso debe de haber una nucleación eficiente. La nucleación es heterogénea, el crecimiento de los cristales se va a dar sobre las partículas del agente nucleante.

4.- Crecimiento. El paso posterior es la nucleación, la temperatura es incrementada hasta el punto en el que la el crecimiento de los (crystallites) ocurra inmediatamente. Una vez que se obtiene la estructura deseada se enfría. El cuerpo se contrae ligeramente durante esta etapa entre un 1 a 5 porciento.

En el preparado de la cochura de vitrocerámicos se deben de seguir principios similares que en la de vidrio común. Las partes no homogenizadas en el vidrio tienen efectos desfavorables en el producto final ya que éstas se observan más marcadas óptimamente en el material cristalizado que en el vidrio original.

2.3.1.1. Fusión Y Conformación

Fusión

Algunos hornos de los utilizados en la industria del vidrio pueden usarse en la preparación de materiales vitrocerámicos. La velocidad y temperatura de fusión depende de la calidad de la cochura de vidrio, de la construcción del horno, el sistema de calefacción y principalmente de la composición de los óxidos utilizados en la mezcla del vidrio fundido. Para las composiciones comunes de los sistemas vitrocerámicos, El contenido de SiO₂ y el Al₂O₃ son especialmente importantes junto con la proporción de éstos, que determina la temperatura de fusión. Si la suma del contenido de SiO₂ y el Al₂O₃ son altos, la temperatura de fusión aumenta. Entre más alcalina es una composición más refractario tendrá que ser el horno utilizado debido a que éstas composiciones tienen una temperatura de fusión más alta.

Conformación

En la producción de materiales vitrocerámicos se utilizan todas las técnicas de moldeo utilizadas en la industria del vidrio, como el vertido, soplado, arrastre, o enrollado. El

vertido en moldes se utiliza en piezas grandes, como los espejos astronómicos. El arrastre es usado en la producción de tubos. Los vitrocerámicos planos son producidos por un laminado continuo pero también puede utilizarse el vertido sobre una placa de metal. El soplado o prensado es sacado manual o automáticamente para la producción de muchos objetos de aplicación técnica o utensilios caseros. Cada tipo de moldeo requiere cierto grado de viscosidad en el vidrio y temperatura de trabajo, independientemente de la composición del vidrio. La temperatura de trabajo debe de estar arriba de la temperatura de la temperatura del vidrio líquido (las temperaturas más adecuadas son arriba de los 80 a 120°C) para prevenir la cristalización no deseada en los ductos de alimentación. Este requerimiento tiene especial importancia en los materiales vitrocerámicos debido a que puede ocurrir una cristalización repentina debido a la alta velocidad de cristalización, comparada con los vidrios comunes.

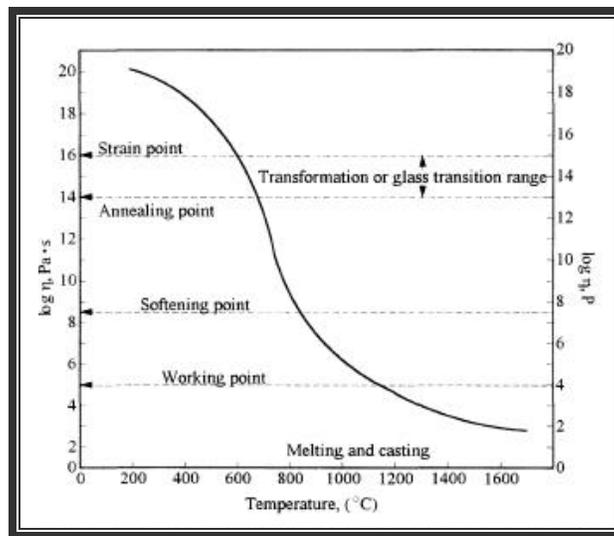


Figura 11. Dependencia funcional de la viscosidad sobre temperatura

Otro principio importante a considerar durante el moldeo y la alimentación es la prevención de recalentamiento del vidrio en la región de crecimiento de cristal observable, si el vidrio fue previamente enfriado por debajo de la temperatura crítica de nucleación, por debajo de la temperatura donde la nucleación en masa es medible. Enfriar el vidrio por debajo de la temperatura crítica de nucleación puede causar de nuevo la nucleación y recalentamiento que puede a su vez llevar a una cristalización

parcial que derivaría en grietas en el producto. La formación de cristales durante el recalentamiento depende de la velocidad de crecimiento cristalino en la región que está por encima de la temperatura crítica de nucleación.

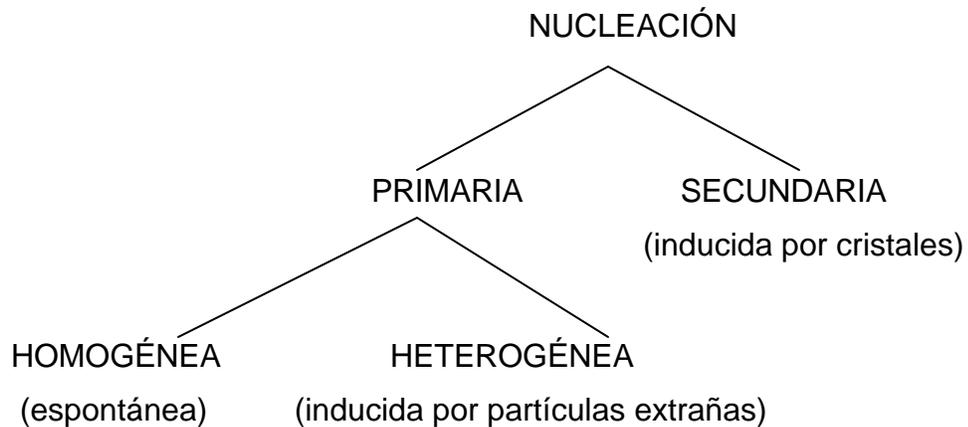
2.3.1.2. Nucleación y cristalización controlada

Nucleación

La condición de supersaturación o superenfriamiento por sí mismas no son suficiente causa para que un sistema empiece a cristalizar. Antes de que los cristales se muestren deben de estar presentes en la solución un número de cuerpos sólidos, embriones, núcleos o semillas, que actúan como centros de cristalización, La cristalización puede presentarse de manera natural o ser inducida de manera artificial. No siempre es posible, sin embargo, decidir si un sistema ha nucleado por si mismo p bajo la influencia de estímulo externo. Frecuentemente la nucleación puede ser inducida por agitación, impacto mecánico, fricción y presiones extremas dentro de las soluciones y mezclas.

Burbujas o partículas en un líquido subenfriado pueden causar nucleación, se ha demostrado que la nucleación se presenta cuando una cavidad colapsa, en lugar de hacerlo cuando se expande. Presiones muy altas pueden ser generadas por el colapso de la cavidad; el cambio en la presión baja la temperatura de cristalización de líquido y los resultados de la nucleación. Se sugiere incluso que la nucleación causada por raspar las paredes del contenedor pueden ser resultado de los efectos de la cavitación.

En el presente no se tiene un acuerdo general en la nomenclatura de la nucleación pero contrastando las fuentes podemos considerar que la *nucleación primaria* es aquella en la que el sistema no contiene material cristalino. Por otro lado, los núcleos o embriones son con frecuencia generados en las inmediaciones de los cristales presentes en un sistema supersaturado; este comportamiento se considera como *nucleación secundaria*. Para clarificar este tenemos el siguiente diagrama:



En el caso particular de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$, se lleva a cabo una nucleación heterogénea ya que utilizamos óxido de titanio y tierra con plata para que éste tenga efecto.

Crecimiento de cristales

Tan pronto como los núcleos se ha formado en el sistema supersaturado o súper enfriado, empiezan a crecer como cristales de tamaño visible. A continuación los voy a mencionar a grandes rasgos. La teoría de la energía de superficie está basada en el postulado de que la forma que el cristal en crecimiento asume es aquella que tiene menor energía de superficie. Esta aproximación ha caído en desuso. La teoría de la difusión asume la materia es depositada de manera continua en una cara del cristal a una velocidad proporcional a la diferencia de la concentración entre el punto de deposición y el volumen de la solución. El análisis matemático de la operación es similar al que se usa para otros procesos de difusión y transferencia. La sugerencia de Volmer de que el proceso de crecimiento del cristal es discontinuo, llevándose a cabo por la adsorción, capa por capa, sobre la superficie del cristal lleva a la teoría de la adsorción por capas, a la cual se le han hecho notables modificaciones en los últimos años.

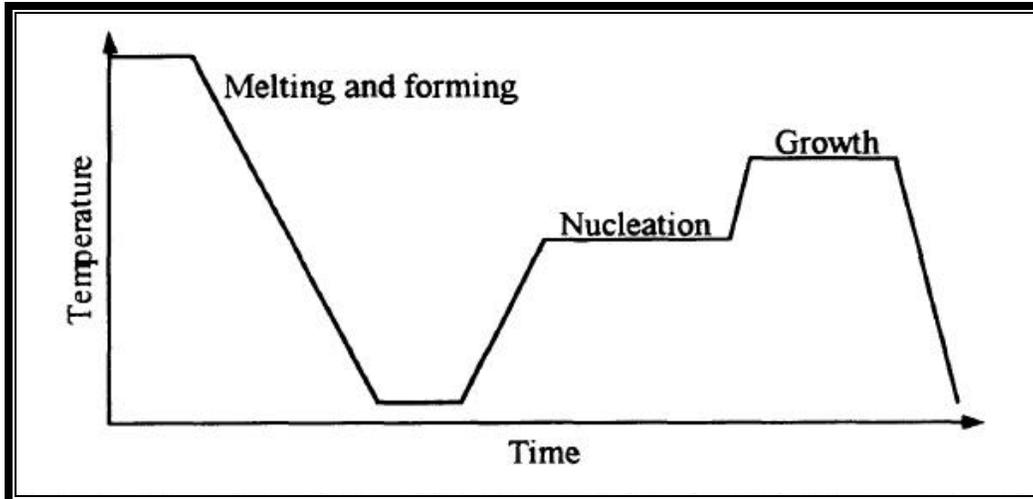


Figura 12. Temperatura versus ciclo de tiempo para la cristalización controlada de un cuerpo vitrocerámico

2.3.2. Aplicaciones

A causa de sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, los materiales vitrocerámicos pueden funcionar tan bien como un material tradicional, en algunos casos funcionan mejor. Estas ventajas se incrementan debido a las buenas propiedades ópticas y la alta resistencia química. Especialmente es ese amplio rango de combinaciones de propiedades posibles lo que hace que se utilicen en prácticamente todos los campos de la industria, laboratorios, tecnología, cuidados médico y que también sean utilizados como utensilios domésticos o que se busque mejorar los materiales existentes.

Los materiales vitrocerámicos basados en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ con alto contenido de TiO_2 (12-32 %p) contienen BaTiO_3 en la fase cristalina principal que posee propiedades ferroeléctricas. Este material se caracteriza por tener una constante dieléctrica grande y pérdida dieléctrica baja. Las propiedades dependen considerablemente de la morfología, cantidad y tamaño de los cristales en la fase de separación.

Los vitrocerámicos basados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ conteniendo oro como agente nucleante exhibe alta absorción de neutrones y puede utilizarse en reactores nucleares.

A continuación hay una relación entre las propiedades del material y el tipo de uso que se le puede dar:

PROPIEDADES	EJEMPLOS DE USO
<i>Resistencia mecánica a altas temperaturas, resistencia al choque térmico (transmisión de espectro específico en la región visible de infrarrojo.</i>	Intercambiadores de calor, aditamentos de cocina, aditamentos de laboratorio, ventanas de hornos y elementos estructurales para equipamiento de alta temperatura.
<i>Resistencia mecánica, resistencia a la erosión por lluvia, resistencia al choque térmico, propiedades eléctricas.</i>	Misiles guiados, aislantes eléctricos cubiertas de radiolocalizadores, equipo de vacío.
<i>Resistencia mecánica y química, resistencia al impacto y a la erosión</i>	Materiales de construcción (azulejos para paredes, pisos y productos sanitarios), envases para metales y sales, partes para bombas para químicos corrosivos, entubados y pipas para la industria petroquímica, desagües.
<i>Manejabilidad mecánica o química, propiedades dieléctricas, sellado al vacío, estabilidad a elevadas temperaturas</i>	Partes de aislantes eléctricos de forma complicada, en miniatura y versiones precisas, moldes, modelos, equipo de compresión, moldes para plásticos, hule, metales y resinas.
<i>Dureza, fuerza mecánica</i>	Válvulas, partes de máquinas textiles, bordes de navajas, cubierta de mesas de trabajo.
<i>Cero expansiones térmicas, transmisión de la luz, excelente capacidad de pulirse.</i>	Instrumentos ópticos, astronómicos, espejos telescópicos, dispositivos láser.
<i>Propiedades eléctricas especiales (propiedades dieléctricas), posible combinación con otros materiales y aplicación en capas, expansión térmica variable.</i>	Microelectrónicas, sustratos para circuitos híbridos, base para conectores planos.
<i>Biocompatibilidad, resistencia a la abrasión, fuerza mecánica.</i>	Biocerámicos (prótesis dentales y rellenos, reemplazo de hueso).
<i>Ferros o ferromagnetismo baja conductividad eléctrica.</i>	Aplicaciones de tecnología de alta frecuencia.

3. OBJETIVOS Y METAS

3.1. Objetivo Principal

El presente trabajo de investigación pretende poner a punto la formulación de materiales vítreos de los sistemas vitrocerámicos tradicionales: SiO₂-Al₂O₃-BaO, este, material, bajo condiciones óptimas, se caracteriza por tener una constante dieléctrica grande. Las propiedades dependen considerablemente de la morfología, cantidad y tamaño de los cristales en la fase de separación. El sistema SiO₂-Al₂O₃-CdO conteniendo oro como agente nucleante exhibe alta absorción de neutrones y puede utilizarse en reactores nucleares. La variante de incluir como fuente de materia prima, material arcilloso que contiene dentro de su composición plata, pretende el buscar una alternativa en materia prima para la elaboración de materiales que puedan ser aplicados ya sea como materiales vitrocerámicos de un mayor valor agregado para su uso en recubrimiento de cerámicas, aplicaciones en la industria de electrónica, o en si de un material sólido que, con la inclusión de la Plata, se evalúe la actividad como agente nucleante y posteriormente el que sirva de antecedente para realizar estudios y aprovechar la actividad antimicrobiana del ión Plata.

3.2. Objetivos específicos.

3.2.1. En orden inmediato:

- a) Llevar a cabo la identificación y caracterización cualitativa de elementos presentes en el material arcillos de donde se extrae Plata, localizada en la ciudad de Taxco, Guerrero.
- b) Investigar y diseñar formulaciones de los sistemas SiO₂-Al₂O₃-BaO y SiO₂-Al₂O₃-CdO.
- c) Preparación de materiales muestra utilizando como fuente de materia prima de grado reactivo Al₂O₃, BaO y CdO y el material arcilloso como materia prima alterna de SiO₂.

- d) Caracterización de los materiales obtenidos a nivel mineralógico y microestructural de las zonas generadas.
- e) Considerar que la presencia de “impurezas” en el material arcilloso puede apoyar el efecto de cristalización o fusión.
- f) Proponer la posible aplicación tecnológica de los materiales obtenidos.
- g) Presentar una alternativa de uso de este material arcilloso como fuente de materia prima ya sea de manera directa para generar un material cristalino que permita incluirlo como opción para elaborar materiales que incluyan plata en su estructura y considerar en futuro mediano su aplicación como material con propiedad bactericida.

3.2.2. En orden mediano:

- a) Procediendo con los objetivos mediantes, se tiene el de presentar alternativas para su industrialización ya sea en materia prima o el proyecto en sí, de tipo tecnológico.
- b) Dentro del campo de investigación, se abren las puertas para el estudio de los materiales Vitrocerámicos con actividad bactericida y promover su aplicación en recubrimientos de cerámicos de uso en hospitales y en general en áreas donde se requiera control microbiano.

3.3. Metas

- a) Obtener una variedad de productos Vitrocerámicos de los sistemas SiO₂-Al₂O₃-BaO y SiO₂-Al₂O₃-CdO.
- b) Continuar la investigación realizada a partir de 1999 que se inició en la Universidad Autónoma de Baja California en el laboratorio de desarrollo de materiales en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, ahora incluido dentro del Cuerpo Académico de Química Aplicada.
- c) Posteriormente, se fortalece la investigación realizada hasta hoy, promoviendo la investigación como una opción de formación terminal de estudiantes de licenciatura.
- d) Seguir difundiendo la investigación a nivel nacional e internacional con publicaciones y participaciones en congresos.
- e) Formación de recursos humanos que permitan promover la investigación dentro de las acciones del Cuerpo Académico de Química Aplicada mediante la colaboración estrecha de sus integrantes.
- f) Fortalecer la propuesta de Red a nivel nacional dentro de acciones del Consorcio de Universidades Mexicanas (CUMex) y a nivel iberoamericana dentro del programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo de Iberoamérica (CYTED).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Materiales.

4.1.1. Investigación de formulaciones conforme a la identificación.

Conforme a la identificación cualitativa, se procede a realizar la investigación bibliográfica sobre las posibles formulaciones de materiales vitrocerámicos a utilizar, de tal forma que fuera posible obtener una o varias estructuras cristalinas, logrando seleccionar una serie de formulaciones que involucraran los sistemas; SiO₂-Al₂O₃-BaO y SiO₂-Al₂O₃-CdO.

4.1.2. Elaboración de serie de materiales.

Se han seleccionado una formulación basados en composiciones de materiales vitrocerámicos comerciales a base de SiO₂-Al₂O₃-BaO y SiO₂-Al₂O₃-BaO, en donde se utiliza material arcilloso con presencia de ión plata y se incluye este material como fuente de SiO₂. En la Tabla 1, se ofrecen las respectivas composiciones químicas investigadas, en donde las cantidades de Al₂O₃, BaO y CdO son de reactivo grado industrial.

Tabla 1. Composiciones Químicas (%P).

Material	SiO₂	Al₂O₃	BaO	CdO	TiO	Arcilla
M-1	26.0	26.0	34.57	--	8.67	4.76
M-2	42.57	21.24	21.24	--	10.19	4.76
M-3	45.9	16.76	--	20.86	11.71	4.76

4.1.3. Preparación de materiales vitrocerámicos.

Se inicia la elaboración aplicando un proceso térmico habitual en la fusión y desvitrificación de este tipo de materiales, se ha utilizando como recipiente un crisol de alta alúmina por ser un material refractario y resistente a la corrosión. El proceso aplicado, se puede apreciar en el diagrama que se presenta en la Figura 13.



Figura 13. Diagrama de flujo del proceso para elaborar el material vitrocerámico.

Siguiendo paso a paso el diagrama de flujo, en primer lugar, el homogeneizado se realizó en medio acuoso y se lleva a fundir en crisoles de alta alúmina de la casa comercial Coors, ya que presentaban menor efecto corrosivo en su superficie. Se aplica un tratamiento con temperatura de fusión de $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 60 minutos con una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto en un Horno Termoline de alta temperatura ($1700\text{ }^{\circ}\text{C}$) equipado con un controlador automático. El enfriamiento de la masa vítrea se realizó a velocidad de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta llegar a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se estabiliza por espacio de 240 min. Posteriormente el material obtenido se trata nuevamente a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 240 min.

4.2. Métodos

La determinación de las propiedades Químicas, Físicas y Tecnológicas de los materiales tanto cerámicos como vítreos, resulta esencial para interpretar el comportamiento y delimitar las aplicaciones de dichos materiales. El disponer de una caracterización microestructural completa requiere de múltiples y variados aspectos, como son: el tipo de elementos de que está constituido el material, el estado de oxidación, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el grado de orientación reticular, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, el nivel de homogeneidades químicas y la distribución de los distintos componentes, el estado de la superficie y sus posibles alteraciones, el tamaño de grano, temperaturas de fusión y/o de sinterización lo más exacto posible, etc.

Dado que no existe un método específico para estudiar los materiales del tipo vítreo, vitrocerámico y cerámico que pueda aportar esta serie de datos simultáneamente, es necesario recurrir a un conjunto de técnicas instrumentales que permitan obtener resultados para hacer un análisis y posterior evaluación del material elaborado. En este caso el campo de investigación es amplio y variado, para una caracterización más completa de los materiales obtenidos para evaluar la calidad y aplicaciones de estos materiales se han determinado:

- a) Caracterización Mineralógica ,
- b) Caracterización Microestructural.

4.2.1 Caracterización Mineralógica.

4.2.1.1. Difracción de Rayos-X

Los rayos-X son radiaciones en el espectro electromagnético de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de la espectroscopía de rayos-X convencional abarca la región de aproximadamente 0,1 Å a 25 Å. Los rayos-X para usos en experimentos de difracción se obtienen de varias maneras, la fuente más usual de rayos-X es el tubo de rayos-X (algunas veces llamado tubo de Coolidge) Figura 14, en donde se produce una

colisión de un haz de electrones con un blanco metálico (cobre), y cuando el voltaje alcanza un determinado valor (potencial crítico, que depende del elemento del ánodo), al haz de electrones en los orbitales internos de los átomos.

Las fuentes de rayos-X, producen un espectro continuo y otro discontinuo (líneas de rayos característicos). La radiación continua se llama también radiación blanca o frecuentemente "Bremsstrahlung", que proviene del alemán *strahlung* (que significa radiación), y *brems* (que significa frenar, es decir, desacelerar), la cual según el nombre se interpreta como: radiación que proviene de la desaceleración de partículas. La radiación continua es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz incidente y los átomos del material del blanco. En cada colisión, el electrón se desacelera y la energía que pierde el electrón aparece en forma de radiación como un fotón de energía de rayos-X siendo muchos de los fotones discretos cuyas longitudes de onda varían desde λ_{min} hasta λ_{max} correspondiendo a las diferentes pérdidas de energía en los choques individuales.

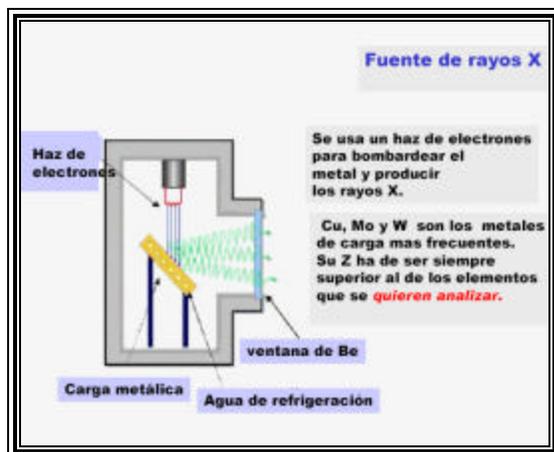


Figura 14. Esquema de un tubo de Rayos-X.

La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Esto se calcula mediante la siguiente expresión:

$$h\nu = K - K' = eV$$

En donde:

K = energía cinética inicial del electrón

K' = energía cinética final del electrón

también se puede escribir como :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = eV$$

y la longitud de onda para el fotón es:

$$\lambda = \frac{hc}{eV}$$

En donde:

h: cte. de Planck = 6.62×10^{-27} erg/seg

c: velocidad de la luz = 3×10^{10} cm/seg

e: carga del electrón = 1.6029×10^{-29} Coulomb

V: potencial de aceleración

Sustituyendo los valores numéricos, la ecuación queda:

$$\lambda = 12398 / V$$

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación-X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como

destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

El método usado en este estudio se conoce con el nombre de difracción de rayos-X de polvo cristalino, el cual es el único método analítico que es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

En este método, la muestra cristalina se tritura hasta obtener un polvo fino homogéneo. Esto trae consigo, que el enorme número de pequeños cristales presenten orientaciones en todas las direcciones posibles; y por consecuencia, cuando un haz de rayos-X atraviesa el material, se esperaría que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles.

4.2.1.2. Ley de Bragg

En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos-X mediante el uso de cristales, mostrando que cada uno de los planos atómicos (capas) compuestos en los cristales, reflejan la radiación en la misma forma como la luz es reflejada por un espejo. De esta forma cuando un rayo-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una fracción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La fracción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una parte es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa, (Figura 15).

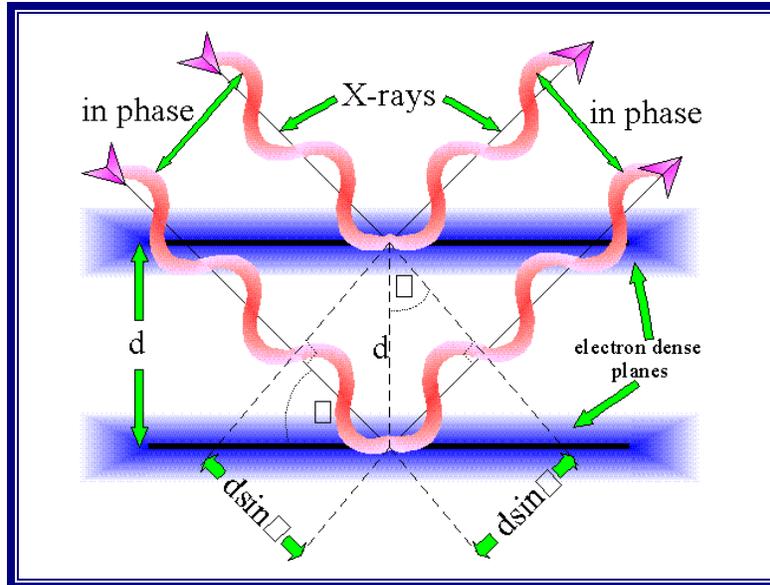


Figura 15. Difracción de rayos X por un cristal.

Si la distancia:

$$AP + PC = n?$$

En donde:

n = número entero

Y el valor de :

$$AP = PC = d \text{ Sen } ?$$

Entonces:

Y tendremos:

$$d \text{ Sen } ? + d \text{ Sen } ? = n?$$

?

$$2d \text{ Sen } ? = n?$$

Ecuación de Bragg

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Hay que señalar que los rayos-X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia corresponden con los ángulos de Bragg, para que el haz reflejado esté en fase y nos dirija a una interferencia constructiva, se debe satisfacer la ley de Bragg. Las condiciones para la difracción de rayos-X consiste en 2 puntos: que la distancia entre capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de forma muy ordenada (Figura 16).

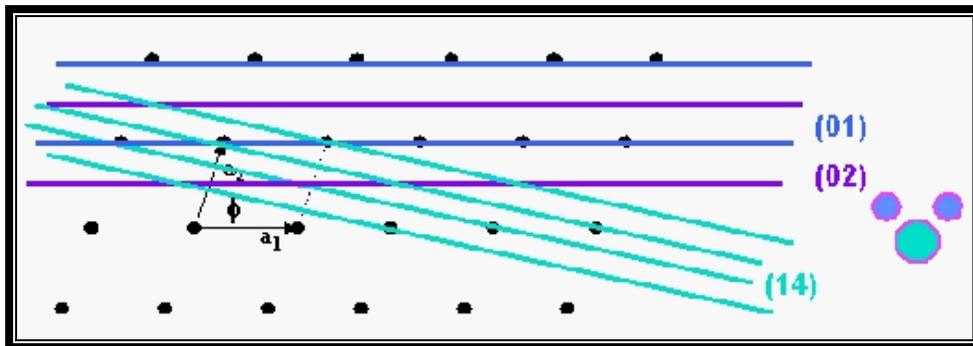


Figura 16. Difracción de rayos-X por un cristal.

4.2.1.3. Preparación de las muestras

La muestra cristalina se tritura en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo, procediendo a extender la muestra en una placa plana (porta muestra) con un área de 1.5 cm y un espesor de 0.5 mm.

4.3. Análisis de la microestructura

4.3.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo

cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 Volts.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

4.3.2. Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y entre los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al " chocar " contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos-X, electrones Auger, etc. Para poder ver cada uno de estos "productos", se necesita un detector apropiado. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Si el laboratorio cuenta con suficientes recursos, se puede adquirir un detector que "vea" electrones rebotados (llamados retrodispersados). Se puede adquirir también un detector de rayos-X, y aprovechar la característica de que los rayos-X tienen la "firma" del elemento que los produjo, y por lo tanto podemos hacer un análisis químico en áreas de la resolución del instrumento, esto es, del orden de 1 nm; además, con la ventaja de no tener que deshacer la muestra.

En el método de formación de imagen, como ya se mencionó, se hace barrer el haz sobre la muestra. Para ejemplificar el método, se supone que se comienza con la esquina superior izquierda, esto define la posición x, y ; al mismo tiempo, nos fijamos en cuántos electrones secundarios recibe nuestro detector, y esto se registra como intensidad. Por lo tanto, en un tubo de rayos catódicos (monitor), "escribimos" en la esquina superior izquierda la intensidad que nos dio el detector. Ahora movemos el haz un poco hacia la derecha del primer punto, y se lee cuánta "intensidad" da el detector, esto lo "escribe" el monitor como intensidad en la posición derecha de la anterior. Así sucesivamente se barre toda el área de interés punto por punto y se escriben las intensidades, también punto por punto en el monitor de despliegue de imagen.

Cuando se termina el proceso, se vuelve a empezar, así podemos estar generando imágenes continuamente. La calidad de imagen que obtengamos va a depender de varios factores, entre ellos la rapidez con que hagamos el barrido, no damos tiempo a que haya una buena producción de electrones secundarios y por lo tanto la razón de señal a ruido es baja (esto es, poca señal en comparación al ruido); si por el contrario se hace el barrido muy lentamente, damos tiempo a que haya una buena cantidad de señal, y por lo tanto tenemos una imagen de mejor calidad.

La amplificación de la imagen en estos casos va a estar dada simplemente por la razón entre el tamaño de la imagen (en el monitor, o en la placa fotográfica) y el tamaño del área barrida en la muestra. En los microscopios modernos, también existe la facilidad de guardar imágenes en memoria de circuitos integrados (memoria RAM), y por lo tanto, desplegarla y reproducirla a voluntad. Para aplicaciones más específicas, también se pueden guardar imágenes en discos flexibles, discos compactos, cinta, etc. De cualquier manera, siempre debe existir algún medio de reproducirlas en papel (como polaroid, impresión basada en negativo, etc.) para su eventual publicación.

El hecho de que la muestra a observar esté al vacío (para que los electrones no se pierdan por colisiones con las moléculas del aire), y además sea barrida con electrones nos limita a que las mismas deban estar secas y ser buenas conductoras de la

electricidad. Lo anterior no es crítico cuando se observan metales, pero cuando se observan materiales aislantes o biológicos es necesario, a veces, cubrirlos con una capa conductora (por ejemplo de oro), si se desea tener imágenes de mejor calidad.

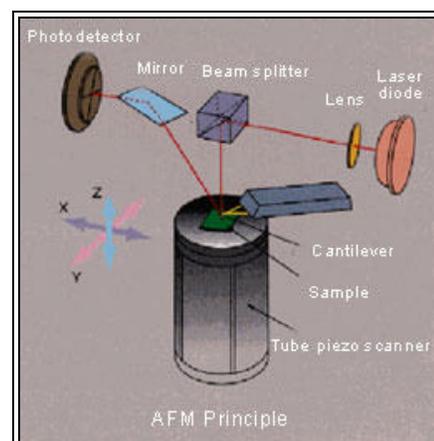
4.3.3. Preparación de las muestras

La muestra se corta con disco aro de diamante y se lleva a un proceso de pulido utilizando paño de fibra con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μ m de tamaño de grano, por espacio de 15 minutos en cada una de ellas. Posteriormente, se lleva a un ataque con HF al 3 % v por 5 minutos a fin de eliminar la fase vítrea presente en la superficie. Finalmente se lleva a un tratamiento en Evaporador de Alto Vacío a fin de aplicar una capa de Oro y se coloca sobre una cinta adhesiva de grafito. Para el presente proceso de caracterización, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5300 con resolución máxima de 4 nm. A un voltaje de 15 kV y una distancia de 15 mm. Acoplado un con detector para analizar elementos a partir del Carbono.

4.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica.

La Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) es una técnica relativamente nueva dentro del campo de caracterización de materiales cerámicos, su principio se basa en proceso mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento de un *cantilever* (una pequeña punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro con un sensible terminado en una punta) sobre la superficie de la muestra y midiendo luego la fuerza atómica entre ambas. Permite visualizar con gran detalle las características de la superficie (Figura 17).

Figura 17. Principio de microscopio de Fuerza Atómica



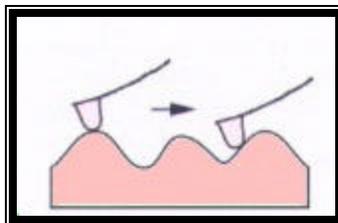
La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es de 200 µm, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora.

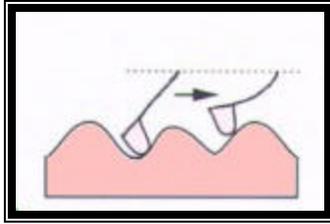
La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

Hay varias técnicas de trabajo posibles:

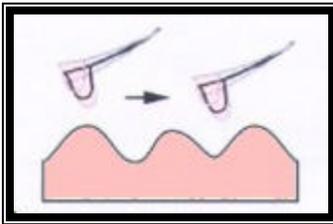
- a) Técnica de contacto : Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantilever y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido.



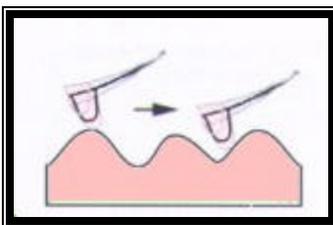
- b) Técnica de altura constante : En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantilever. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.



- c) Técnica sin contacto : Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantilever y la muestra.



- d) Técnica dinámico: Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.



Se pueden observar metales, semiconductores, cerámicos, materiales orgánicos, polímeros de alto Peso Molecular muestras biológicas sin necesidad de un revestimiento previo, y la imagen de la superficie se puede obtener con una magnificación de varios millones de veces. La resolución es de menos de 1 nm en los tres ejes.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterización de material arcilloso

Por principio se llevó a cabo la identificación semicuantitativa por medio de Fluorescencia de Rayos del material arcilloso de los elementos presentes sobre una muestra de residuo previamente pulverizado y libre de humedad. En la Tabla 2 se presenta la relación de compuestos determinados y en la Tabla 3, la relación de elementos trazas.

Como se puede apreciar, se tiene de manera marcada una composición de SiO₂ y Fe₂O₃ y el S se cuantifica como Oxido que durante el proceso térmico, tiene la característica de actuar como agente nucleante.

Tabla 2. Composición Química por FRX (% p/p)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	As ₂ O ₃	SO ₃	Sb ₂ O ₅	PC	Suma
49.70	0.658	14.50	0.283	0.458	0.060	0.967	20.10	0151	13	99.88

Tabla 3. Elementos traza por FRX (ppm)

Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
5	15	10	1	2	<0.7	9	41	<0.3	1	51	<0.5	9	41

Por medio de Difracción de Rayos X, se lleva a cabo la identificación de tres fases predominantes; Cuarzo [SiO₂] cuantificado previamente, Argentopirita [AgFe₂S₃] y Lanarkita [PbSO₅], estas dos fases cristalinas, siendo la fuente de Azufre determinado como SO₃, parte de Fe₂O₃, así como la forma de introducción de la Plata y Plomo. Es pertinente mencionar que debido a la presencia en bajas concentraciones de Plata, es posible el que no se pueda cuantificar por FRX.

5.2. Materiales obtenidos

5.2.1. Fusión y 1er. Tratamiento térmico.

Se obtuvieron tres materiales (M-1, M-2, M-3), todos ellos presentaron una relativa homogeneidad, no se apreció zona sin reaccionar, en todos los casos su aspecto tiende a presentar una serie de poros que son producto generado por burbujas generadas durante el proceso de fusión/nucleación/cristalización. El tratamiento térmico que recibieron las muestras a la par fue el siguiente: 900 °C/60 min. + 1450 °C/45 min. + 900 °C/240 min. A una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C.

5.2.2. 2do. Tratamiento térmico.

Una vez obtenido el material, se lleva nuevamente a aplicar tratamiento térmico con el propósito de observar el cambio del material ya que se pretende incrementar el volumen o número de cristales y disminuir la fase vítrea restante es su máximo nivel.

En el tratamiento de las muestras, se aplicaron un tiempo adicional a 900 °C; 240 minutos en cada ocasión originando 480 minutos en total de segundo tratamiento. Se observó que no se presentó cambio alguno en lo que respecta a aspecto visual, tienden a presentar las mismas características tanto en el primer tratamiento como en el segundo.

5.3. Caracterización mineralógica

Con el apoyo de la Difracción de Rayos-X, se llevó a cabo la identificación de las fases generadas en el material obtenido, en donde predomina el Bario en forma de Silicato de Aluminio [Ba(Al₂Si₂O₈)] y como dicho silicato con adición de agua unida químicamente; Cimrita [Ba(Al₂So₂O₈)H₂O], de igual forma se identifica presencia de Ortoclasa alcalina; K(AlSi₃O₈). En la Figura 1, se ofrece el difractograma correspondiente al material del sistema SiO₂-Al₂O₃-BaO.

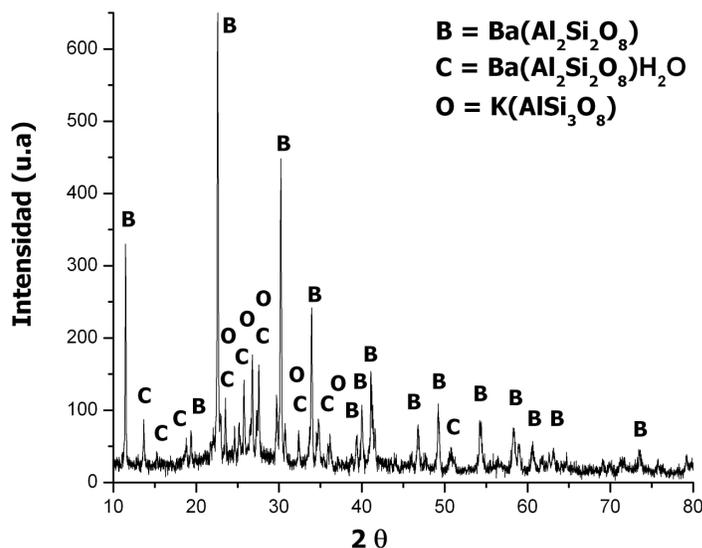


Figura 18. Difractograma (DRX) de material del sistema SiO₂-Al₂O₃-BaO

Analizando el respectivo difractograma, se puede apreciar la presencia ligera de fase vítrea, la cual se atribuye por la banda que se encuentra ubicado entre 20 y 30 ° en el difractograma. En lo relacionado al sistema SiO₂-Al₂O₃-CdO se identifica, la presencia de fases de Silicato de Aluminio y Cadmio.

5.4. Caracterización microestructural

En lo concerniente al análisis microestructural, se aplicaron dos técnicas para localizar las diferentes zonas del material : Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para identificar la composición cualitativa el análisis por Emisión de Rayos X (EDX) acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

Cualitativamente, se identifica la presencia de Silicio, Titanio, Aluminio y Cadmio en grado mayoritario que se aprecia por la altura de intensidad del pico presente en la serie de espectros MEB/EDS, en un análisis general del par de muestras elaboradas del sistema de SiO₂-Al₂O₃-CdO , aplicando análisis puntual en zonas; vítrea los mismos elementos y en zona de cristales en donde se excluye el Titanio, incluyendo los elementos propios

del Silicato de Aluminio y Cadmio. Ambos materiales del sistema, presenta un efecto similar como se puede apreciar en el par de espectros que se ofrecen en la Figura 19.

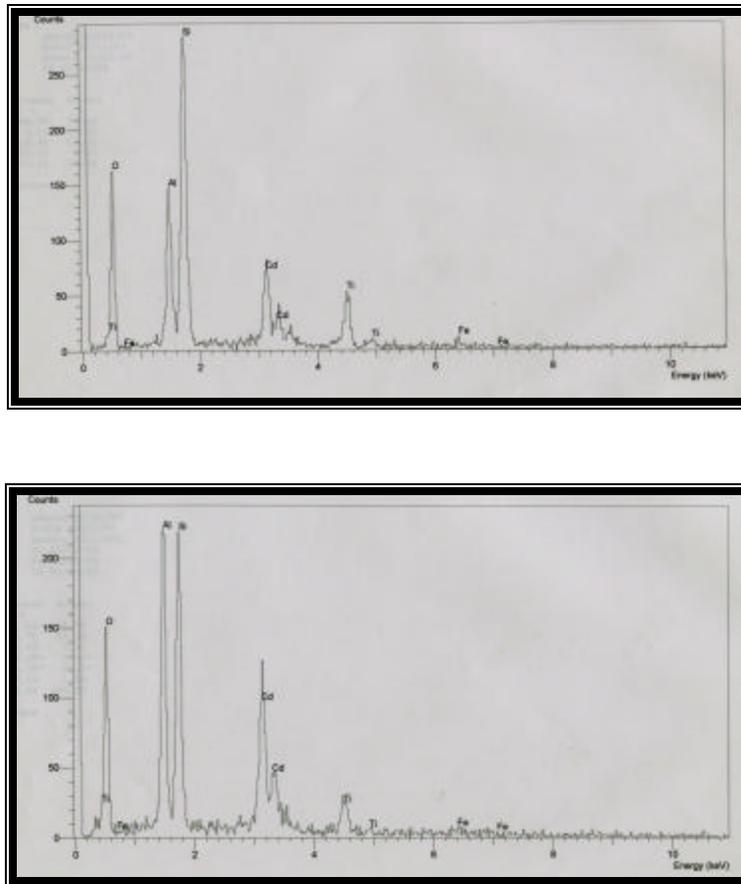


Figura 19. Espectros MEB/EDS materiales M-1 y M-2 del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$

En lo que respecta a Análisis morfológico aplicando MFA, es posible observar la conformación del material, en donde predominan cristales de hábito que tiende a ser circular, distribuidos de manera homogénea en donde se puede estimar que dichos cristales tiene una longitud promedio de 25 nm y que se presentan en forma de aglomerado, generando cristales de forma elipsoidal. En la Figura 20 se presenta un diagrama que se obtiene por tratamiento de imagen de software permite estimar el promedio de tamaño de partícula, correspondiendo a material del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdO}$ (M-1).

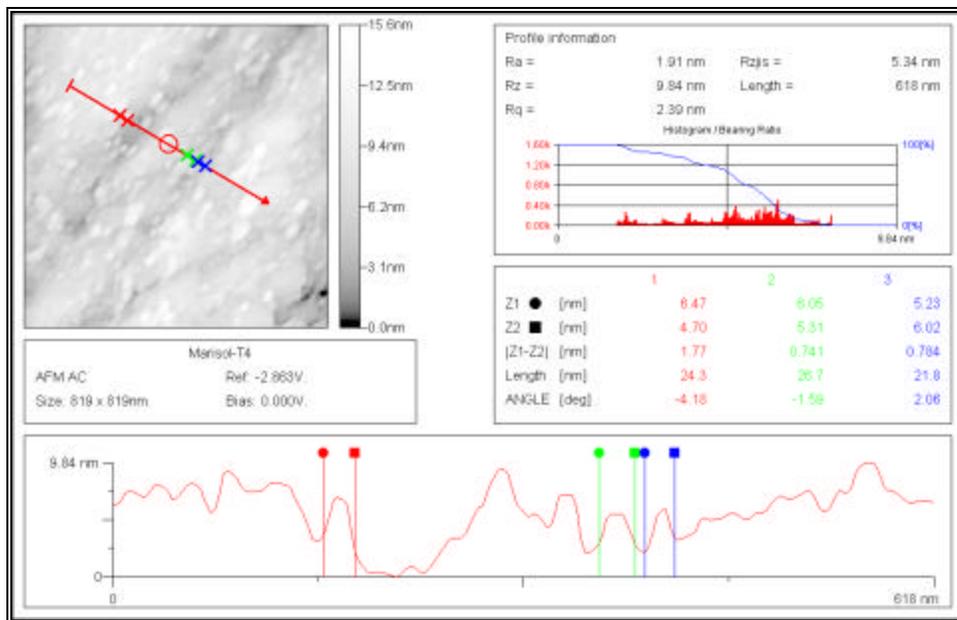
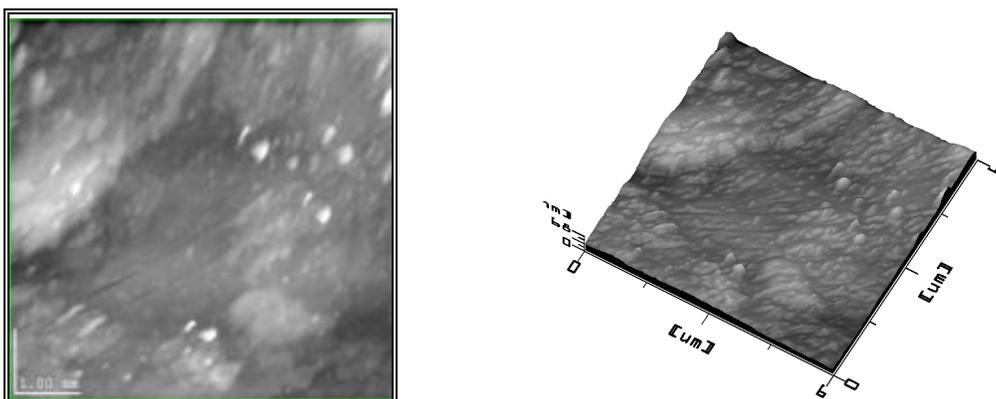


Figura 20. Análisis de tamaño de partícula de material M-1

En la Figura 21, se ofrecen una serie de micrografías de análisis superficial de los materiales en dos dimensiones con su respectivo tratamiento para realizar un giro y analizar la superficie en movimiento tridimensional, en cada caso tendiendo a ir incrementando el acercamiento en diferentes zonas de los materiales, en donde se puede dar seguimiento a la presencia de los cristales siendo mas definidas las zonas y las fronteras de granos a mayores aumentos.



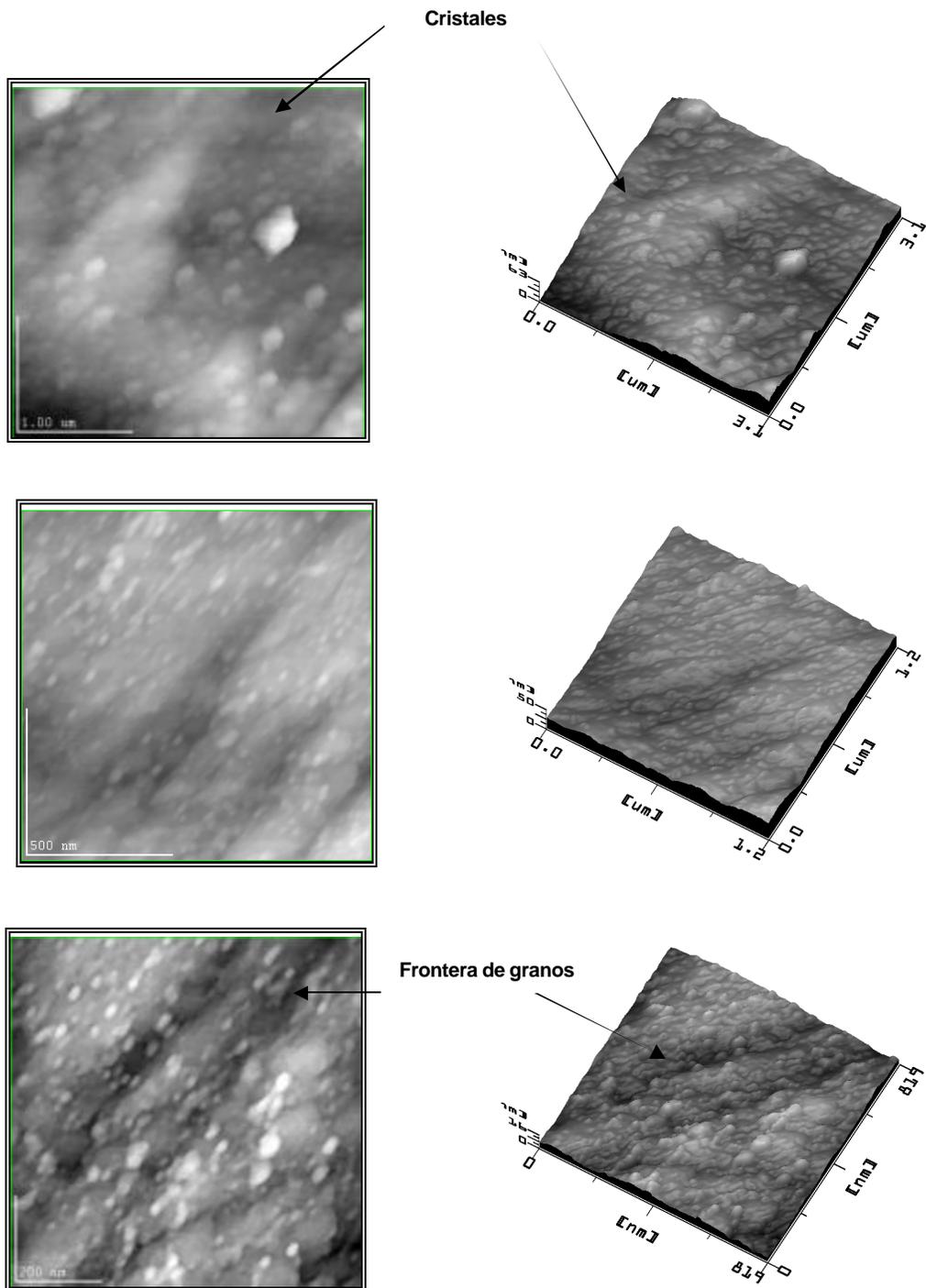


Figura 22. Micrografías por MFA de material M-1

Prosiguiendo la caracterización morfológica, en la Figura 23, se presenta una par de micrografía y su correspondiente análisis de tamaño de cristal a una escala de 100 nm., del material M-2, observándose un comportamiento similar al material M-1, en lo que respecta a hábito de cristal y tamaño.

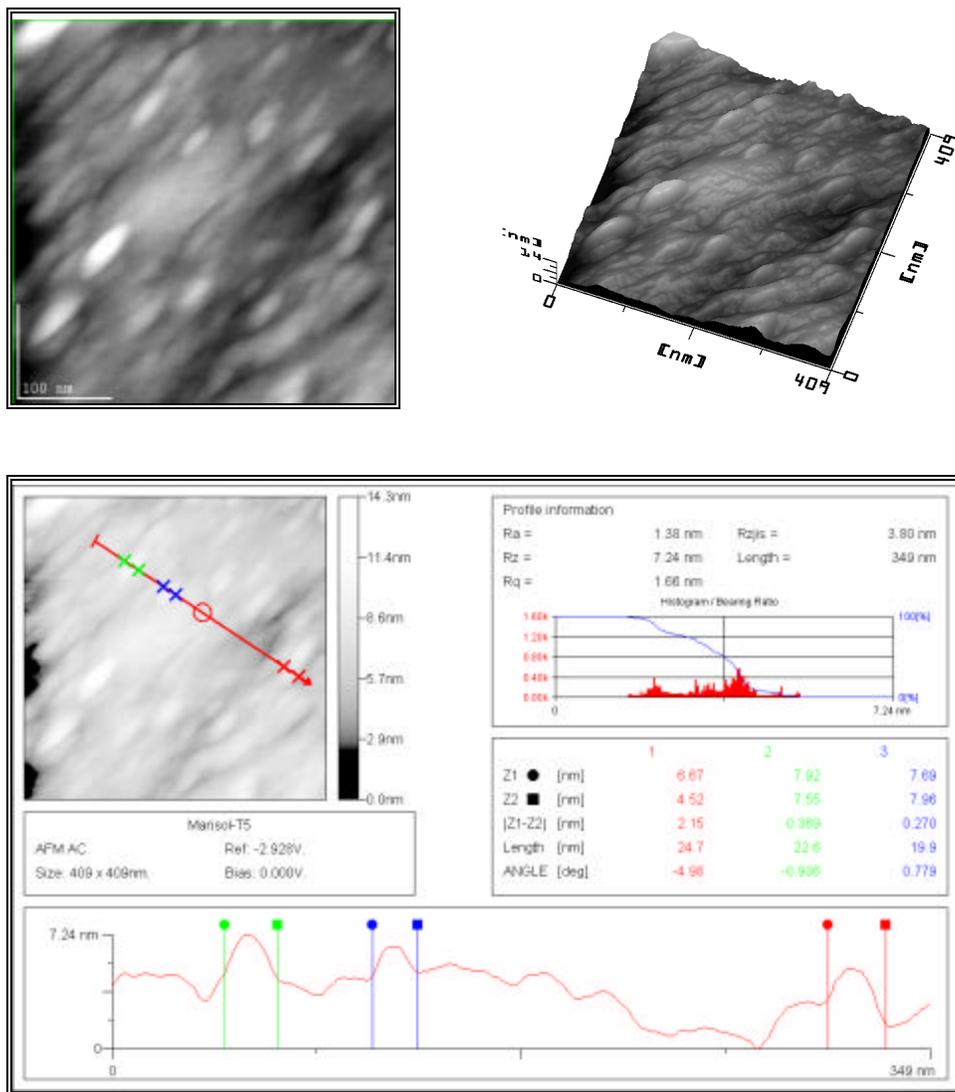


Figura 23. Micrografías y Análisis de tamaño de partícula de material M-2

Finalmente, en lo que concierne a la caracterización morfológica del material vitrocerámicos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, se aprecia que presenta un hábito similar a las correspondientes a los sistemas que contiene CdO , la diferencia notable es el que en este sistema se presenta una mayor unión de partículas que hace difícil el poder

comparar las fronteras de grano. En la Figura 24, se presenta una serie de micrografías que permite apreciar el ordenamiento intergranular, se pueden apreciar partículas de un promedio de 15 a 50 nm, este material es el que presenta menores tamaños de partículas, tienden a ser mas homogéneas y superficialmente menor rugosidad.

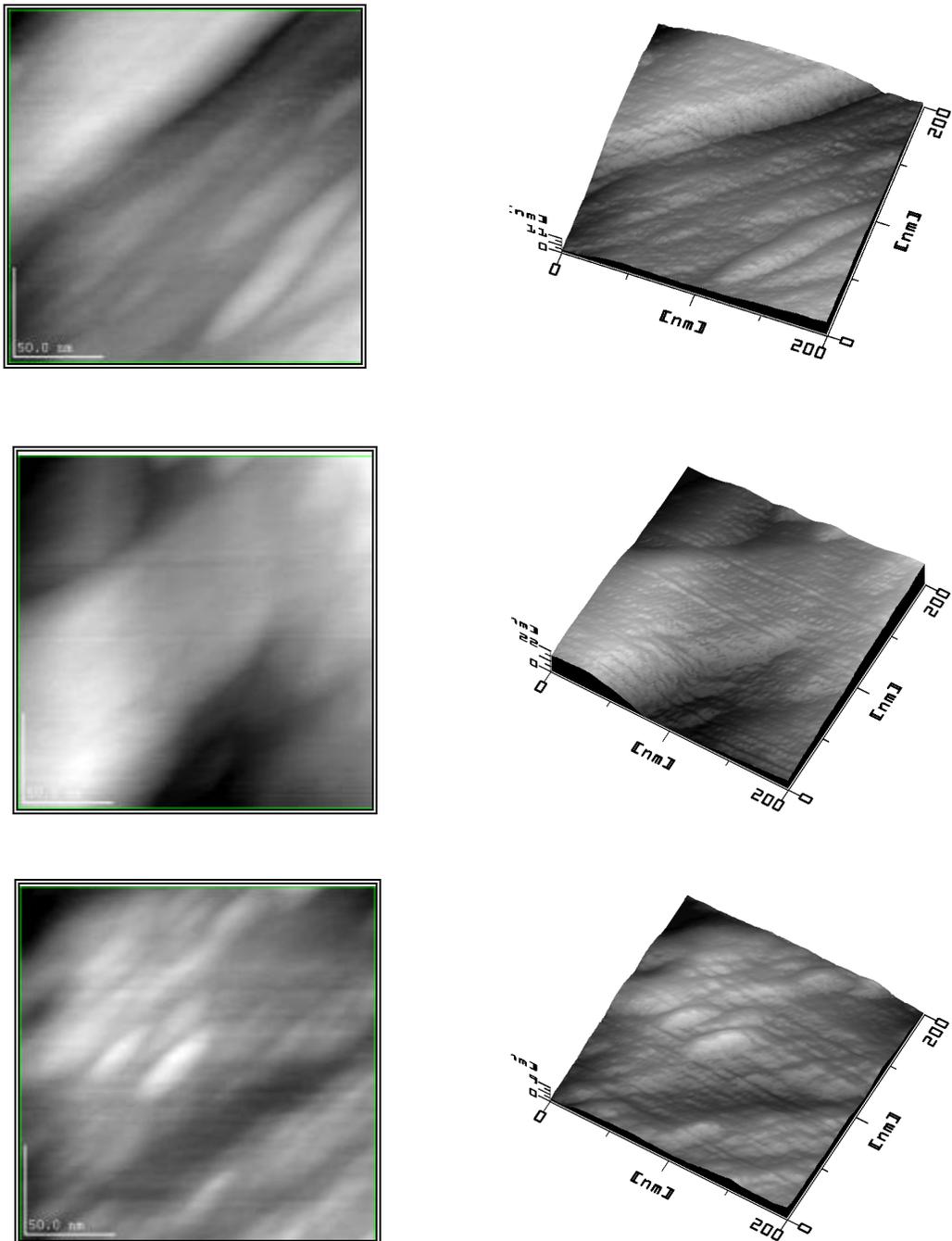


Figura 24. Micrografías por MFA de material M-3

6. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en esta investigación en donde se involucra una formulación de material vitrocerámicos de los sistemas; SiO₂-Al₂O₃-BaO y SiO₂-Al₂O₃-CdO, utilizando como una fuente alterna de materia prima un material arcilloso con plata, permite el poder concluir que es factible el promover el uso de dicha fuente de materia prima como una alternativa de sustitución de SiO₂.

Es pertinente mencionar que en la actualidad, dicho material arcillos es utilizado por los artesanos del estado de Taxco, Guerrero (México) como materia prima de donde extraen la Plata, generando, una vez obtenido el elemento deseado, un residuo arcilloso que tiende a ser depositado a cielo abierto en la ciudad y que, dadas las condiciones de proceso de extracción generan un residuo arcilloso con alto grado de acidez.

El material arcilloso, presenta la existencia de Plata en forma del mineral Argentopirita [AgFe₂S₃], así como Cuarzo [SiO₂] y Lanarkita [PbSO₅], de tal forma que una vez extraída la Plata, predomina el SiO₂, Hierro y Plomo, estando este último en baja cantidad inicialmente (41 ppm).

Se obtuvo en todos los casos, material vitrocerámico, se aprecia una clara cristalización por medio de Análisis mineralógico, se obtiene las fases respectivas de silicatos de aluminio con Bario o Cadmio, conforme al sistema analizado.

Mediante el análisis morfológico, se aprecia una mayor reactividad en el material correspondiente al sistema que contiene CdO; menor presencia de fase vítrea, cristales mas definidos no obstante que se encuentran mas aglomerados, lo cual se debe a que durante el proceso térmico se lleva a cabo una mayor compactación de los mismos, por las condiciones en que se encuentran.

7. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

Durante el proceso de búsqueda bibliográfica, experimentación y análisis de resultados, se generan nuevas ideas las cuales van desde nuevas formulaciones, variación en proceso de cristalización, etc.

Conforme a los resultados obtenidos, básicamente en lo que se refiere a material vitrocerámico utilizando material arcilloso que contiene Plata dentro de su composición elemental, permite el poder considerar el dar continuidad a la investigación, ahora dirigiéndose hacia la evaluación antimicrobiana que puede presentar el material dado que se encuentra plata que tiene, bajo condiciones determinadas, actividad bactericida.

De igual forma, el optimizar el proceso térmico en ambos sistemas a fin de obtener el mayor grado de cristalización y aplicar ensayos que permitan analizar las principales propiedad tecnológicas (físicas, mecánicas y térmicas) del material a fin de dar una aplicación directa en los proceso productivos de la industria de cerámica y vidrio.

Finalmente, que el presente proyecto de investigación es producto de una continuidad a la línea que se ha llevado a partir de 1989 en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y que ha permitido el poder incrementar el grado de introducción de estudiantes de licenciatura y posgrado a proceso de investigación, ahora incluido dentro de los Objetivos Específicos de Cuerpo Académico de reciente creación: Química Aplicada, con la mejor intención de que se de continuidad a la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento, de tal forma que pueda tener una introducción para promover un desarrollo de nuevas alternativas de disminución de residuos de origen industrial y de esta forma mejorar el medio ambiente.

8. REFERENCIAS

1. Enciclopedia didáctica Kirt-Otmer.
2. Eduardo A. Mari : Los Materiales Cerámicos, Ed. Alsina, Buenos Aires-Argentina .
3. Perry: Manual del ingeniero químico.
4. Fernandez Navarro , J. M^º.: El Vidrio, Ed. Consejo Superior De Investigaciones Científicas, (2^a edición), Madrid.
5. Mc, Millan, P. W.: Glass-ceramics. Ed. Academic Press, (2^a edición), (1979). New York, London.
6. Stookey, S. D.: History of the development of Pyroceram. Resarch Manag., (1958) 1, 155-163.
7. Strnad, Z: Glass-Ceramics Materials. Ed. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, (1986) 167-174.
8. Tamman, G. Y Hesse, W.: Die abhangigkeit der viskositat vonder temperatur bei unterkuhlten flussigkeiten. Z . anorg. allog. chem., (1958) 1, 155-163.
9. Garcia Verduch, A.: Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. Jornadas cientıficas sobre Ceramica y Vidrio. Ed. Secci3n de Ciencia Basica de la Soc. Esp. Ceram. Vidr. y Universidad de Oviedo. (1980), Oviedo.
10. Wastaff, F. E.: crystallization and kinetics of cristobalite. J. Amer. Cer. Soc., (1969) 52, 650-654.
11. Jacodine, R. I.: Study of devitrification of lithium glass. J. Amer. Cer. Soc., (1961) 44, 472-475.
12. Chick, L. A.; Lokken, R. O. Y Thomas, L. E.: Basalt glass-ceramic for the immobilization of transuranic nuclear waste. Cer. Bull, (1983) 62,4, 505-516.
13. Rincon, J Ma.: Glasses and glass-ceramic for nuclear waste management. Ed. SECV, 2^a edici3n, (1991).
14. Strachan, D. M.: Effect of flow rate on the leaching of nuclear waste glass. En advances in Ceramics, vo. 8: Nuclear waste Management. Ed. Am. Ceram. Soc., (1984), pp 312-317. Columbus, Ohio.
15. Clark, D. E.; Christensen, H. & Werme, L.: Effects of flow on corrosion and surface film formation on an alkali borosilicate glass. Advances in Ceramics, vol. 8: Nuclear waste Management. Ed. Am. Cer. Soc., (1984), pp 19-29. Columbus, Ohio.

16. Hayward, P. J. Y Cecchetto, E. V.: Development of sphene-bases Glass-ceramics tailored for Canadian Waste Disposal Conditions. Scientific Basics for nuclear Waste Management. Ed. S. V. Topp, Elsevir, (1981), 91-98. New York.
17. Jurado-Egea, J. R.; Owen, H. L: Basalt glass-ceramic correlation with magnetite crystallization. J. Mat. Sci., (1987) 22, 3602-3606.
18. M. Pelino, C. Cantalini, J. Ma. Rincon, Preparation and properties of glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste, J. Mat. Sci. (1997), 32, 4655-4660.
19. M. Romero, J. Ma. Rincon, Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial waste, J. European Ceramic Society, (1998), 18, 153-160.
20. M. Romero, J. Ma. Rinco, M. Esparza y C. Gonzalez-Oliver, Propiedades magnéticas de vidrios obtenidos por reciclado de residuos industriales de goethita (FeOOH), Anales de Física, (1997), 93[7], 10-14.
21. M. Romero, J. Ma. Rincon, Surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the Na₂O-CaO-ZnO-PbO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ System derived from a goethite waste, J. Am. Ceram. Soc.,(1999), 82 [5], 1313-17.
22. M. Romero, J.M. Rincon, S. Musik, W. Koshukharov, Caracterización estructural de vidrios con altos contenidos de oxido de hierro obtenidos a partir de un residuo de la hidrometalurgia del zinc, Rev. Metal. Madrid,(1997), 33[5], 317-323.
23. C. Diaz, Formulation of zircon refractory using silicic residue from a geothermal power plant as intergranular cement, Engineering Materials (1997), 132-136, Francia, pp. 2284-2288.
24. J.M. Rincon, M. Romero, C.Diaz, V. Balek and Z. Malek, Thermal Behaviour of silica waste from a geothermal power plant and derived silica ceramics, J. Thermal Analysis and Calorimetry, 56 (1999), Bulgaria, 1261-1269.
25. C. Diaz, F.J. Valle-Fuentes, M.E Zayas, M. Avalos-Borja, Cordierite Glass-Ceramic from geothermic waste, Am. Ceram. Soc. Bull., 78 [3] (1999), USA, pp. 62-64.
26. C. Diaz, F. J. Valle-Fuentes, Use of silicon residue in ceramic and glass, Am. Ceram. Soc. Bull. 78[8] (1999), pp. 112-115.

27. Diaz, C. Torres, L. M., Avalos, M.-Borja, Rincon, J. M.: Glasses and Glass Ceramics, Amer. Ceram. Soc. Bull. (1993) 72-10, 81-82.
28. C. Diaz, H. Gracia, M.E. Zayas, F.J. Espinoza, F.J. Valle-Fuentes, Producing optical glass with geothermal waste, Am Ceram. Soc. Bull., 79[3] (2000), pp. 57-59.
29. M. Romero, R.D. Rawlings, J. M. Rincon, Development of a New Glass-Ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic waste from urban incineration. J. European Ceramic Society, (1999), 19, 2049-2058.
30. M. Romero, J. Ma. Rincon, S. Musik, V. Kozhukharov, Mossbauer effect and X-Ray distribution function analysis in complex Na₂O-CaO-ZnO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glasses and glass-ceramics, Material Research Bull., (1999), 34 [7], 1107-1115.
31. L. Barbieri, I. Lancelloni, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincon, M. Romero, Desing, obtainment and properties of glasses and glass-ceramic from coal fly ash, Fuel-Elsevier 78, (1999), 271-276.
32. L. Barbieri, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincon, M. Romero, Vitrification of fly ash from thermal power stations, Glass. Technol., (1997), 38 [5], 165-70.
33. Mullin, J.W.; CRISTALLIZATION; Ed. Butterworth-Heinemann (4th Edition); Oxford 2001.
34. Barsoum, Michael, W; FUNDAMENTALS OF CERAMICS, Series in Materials Science and Engineering; IOP Ltd; United Kingdom, 2003.
35. Callister William, D.; INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES; Ed. Reverté (3ra. Edición) Mexico DF, 1995.
36. Askeland, Donald, R.; CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES; Ed. International Thomson Editores (3ra. Edición) Mexico DF, 1998.
37. Aguilar Sahagún Guillermo; EL HOMBRE Y LOS MATERIALES; Fondo de Cultura Económica, Segunda edición; México, D.F. 1997
38. Martínez Ana, López Tessa; EL MUNDO MÁGICO DEL VIDRIO; Fondo de Cultura Económica, Segunda edición; México, D.F. 1997.
39. www.xenciclopedia.com/post/bety.html
40. www.britannica.com/eb/art-89105
41. <http://www.arteespana.com/pstpaleolitico.htm>
42. http://es.wikipedia.org/wiki/Imagen:BMC_06.

43. Rodríguez Ruíz M.A., "Incorporación de material particulado proveniente de residuos industriales de composición inorgánica en sistema vitrocerámico" Tesis Licenciatura, 2002.
44. Sánchez Peña M. A., "Caracterización Química y Microestructural de material particulado suspendido en una área de la ciudad de Tijuana, B. C." ,Tesis Licenciatura, 2002.