

Universidad Autónoma de Baja California
Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería



T E S I S

***Incorporación de material arcilloso
con plata en sistema vitrocerámico***

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA

PAMELA LIZBETH REYES ROMERO

Tijuana, B. C.

Junio 2008

Universidad Autónoma de Baja California

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 268

Tijuana, B.C.

10 DE JUNIO DE 2008

C. PAMELA LIZBETH REYES ROMERO

Pasante de QUÍMICO INDUSTRIAL

Presente

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

Opción TESIS

es propuesto, por el C. DR. GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO Y M.C. EUGENIA GABRIELA CARRILLO CEDILLO

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

Incorporación de material arcilloso con plata en sistema vitrocerámico

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

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA

Carrillo Cedillo E.G.

M.C. EUGENIA GABRIELA CARRILLO
CEDILLO
ASESOR

M.C. RUBÉN GUILLERMO SEPÚLVEDA
MARQUÉS

Sub-Director Secretario

DR. GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO

Asesor

MC. MARÍA EUGENIA PÉREZ MORALES

Directora

INDICE

AGRADECIMIENTOS

1.INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Historia de la cerámica	3
2.1.1 Historia primitiva	3
2.2 Materiales	12
2.2.1 Materiales cerámicos	14
2.2.1.1 Clasificación de la cerámica	19
2.2.1.1.1.2 Aplicaciones	23
2.3 Materiales vitrocerámicos	24
2.3.1 Propiedades de los vitrocerámicos	29
2.3.2 Clasificación de los vitrocerámicos	30
2.4 Preparación de materiales vitrocerámicos	34
2.4.1 Materias primas y preparación	34
2.4.2 Fusión y conformación	40
2.4.3 Nucleación y cristalización controlada	41
2.4.3.1 Factores que controlan y determinan la estabilidad de los vitrocerámicos	44
2.4.4 Desvitrificación	46
2.4.5 Crecimiento de los cristales	48
3. Objetivos y Metas	52
3.1 Objetivo Principal	52
3.2 Objetivos específicos	52
3.2.1 Orden inmediato	52
3.2.2 Orden mediato	
3.3 Metas	53
4. MATERIALES Y MÉTODOS	55
4.1 Materiales	55
4.1.1 Investigación de las formulaciones conforme a la identificación	55
4.1.2 Elaboración de serie de materiales	55
4.1.3 Preparación de materiales vitrocerámicos	56
4.2 Métodos	57
4.2.1 Caracterización mineralógica	58
4.2.1.1 Difracción de Rayos-X	58
4.2.1.2 Ley de Bragg	60
4.2.1.3 Preparación de las muestras	60
4.3 Análisis de la microestructura	63
4.3.1 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	63
4.3.2 Microanálisis de Rayos-X por dispersión de Energías	65
4.3.3 Preparación de las muestras	65

4.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	67
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	72
5.1 Caracterización de material arcilloso	72
5.2 Materiales obtenidos	73
5.2.1 Caracterización microestructural	73
5.2.1.1 Fusión y primer tratamiento térmico	73
5.2.1.2 Segundo tratamiento térmico	78
5.3 Caracterización mineralógica	81
6. CONCLUSIONES	83
7. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	84
8. REFERENCIAS	85

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 lograr un avance más 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, 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: **“Incorporación de material arcilloso con plata en**

sistema vitrocerámico” 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 MC. 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.

Primeramente agradezco a Dios por haberme permitido cumplir una mas de las metas que me eh propuesto en la vida.

De igual forma manifiesto mi agradecimiento a mis padres y hermanos, ustedes me han acompañado a lo largo de este proceso, no me han dejado flaquear y siempre han estado ahí para apoyarme y alentarme a seguir adelante por eso gracias.

Igualmente hago extensivo este agradecimiento a mis asesores Dra. Pilar Haro Vázquez y Dr. Cesar Díaz Trujillo ya que sin sus consejos y ayuda este trabajo no se podría haber materializado gracias por su apoyo.

Por ultimo, gracias José por estar siempre conmigo apoyándome y ayudándome en todo lo que se podía a pesar de la distancia una vez más gracias por todo.

A todos ustedes mis mas sinceros agradecimientos porque por fin hemos logrado terminar un proceso que parecía interminable una vez mas MUCHAS GRACIAS

INTRODUCCION



Desde tiempos remotos, los seres humanos han utilizado recursos naturales a base de silicatos para su desarrollo, fragmentos de rocas o minerales medianamente trabajados como herramientas y armas; posteriormente, con el conocimiento de diversos procesos, inventaron la metalurgia, provocando con ello la contaminación de suelos por metales y metaloides.

Actualmente esta industria continúa siendo muy relevante, ya que en el año 2000 nuestro país se situó entre los 13 primeros productores mundiales de 18 minerales. Sin embargo, el desarrollo de la minería ha estado aunado a la producción de diferentes tipos de residuos que en su mayoría fueron depositados hasta la primera mitad del siglo pasado, sin considerar sus posibles afectaciones ambientales razón por la cual esta industria tiene un alto impacto ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera incluyendo suelos y cuerpos de agua.

Durante los procesos mineros se genera una gran cantidad de desechos sólidos, líquidos y gaseosos (gases, humos, partículas, aguas residuales, jales -colas y escorias). Algunas de las principales afectaciones al ambiente por las actividades mineras se relacionan con:

1. Destrucción de la capa de suelo, flora y fauna durante el descapote.
2. Formación de terreros y movimientos de sedimentos.
3. Oxidación de minerales insolubles y formación de sustancias solubles ácidas con alto contenido de metales.
4. Alto consumo de agua.
5. Descarga de lixiviados con presencia de iones metálicos y reactivos tóxicos.

Como es conocido por la mayoría Taxco Guerrero, es una de las ciudades de Latinoamérica que se encuentra localizado en una región volcánica rica en minerales.

En el proceso de formación de un material vitrocerámico, se introduce como apoyo para el proceso de cristalización agentes nucleantes en las

composiciones originales, sobre todo para aquellos sistemas que dan lugar a vidrios muy estables y, por lo tanto, presentan una baja tendencia a la desvitrificación, esto se justifica más, para el afinado de la microestructura y mejorar las propiedades que favorecen la nucleación. Estos aditivos, crean distintas discontinuidades en la red vítrea actuando como centros de la nucleación, para que sean realmente eficaces, deben de ser sustancias con una velocidad de nucleación elevada y fácilmente solubles en el vidrio a temperaturas altas, durante el enfriamiento, la solubilidad de éstas sustancias debe de disminuir para permitir la segregación y formar gérmenes de núcleos estables.

El objetivo de este trabajo es aprovechar los materiales arcillosos provenientes de Taxco, Guerrero (tierra que contiene plata) de manera directa, sin extracción de ión plata, en la elaboración de materiales Vitrocerámicos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ con fase cristalina espodumena, a fin de evaluar la actividad del ión plata en el proceso de nucleación y cristalización. Los materiales realizados se caracterizaron por: difracción de rayos X, microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica, a fin de evaluar el efecto de la plata durante el proceso de nucleación y crecimiento de cristales conforme al sistema estudiado.

Antes de comenzar a explicar con detalle el proceso para la obtención de estos materiales daremos una breve mirada a lo que es la historia de la cerámica para así comprender a grandes rasgos la necesidad del hombre en el uso y obtención de diferentes tipos de materiales cerámicos.



**A
N
T
E
C
E
D
E
N
T
E**

2.1 Historia de la Cerámica-

Cerámica del griego *keramike* es el arte de fabricar objetos de toda clase de formas, en barros de todas especies y de decorarlos con auxilio de la pintura , la plástica o de ambos medios¹.

El arte de cocer recipientes para endurecerlos por medio de la acción del fuego, es tan sencillo que parece inexplicable que no se descubran restos de cerámica en las estaciones prehistóricas habitada por razas que poseían una actividad industrial relativamente grande. Los hombres de aquella edad no usaban utensilios de arcilla cocida, como tampoco los fabricaban ni empleaban los habitantes de la tierra del fuego es por esto la ausencia total de vasijas cerámicas en las estaciones cuaternarias de la época del Reno.

2.1.1 Historia Primitiva.

Las primeras noticias que se tienen de la aparición de la cerámica es durante el período neolítico, alrededor del año 6,400 antes de nuestra era. Es una cerámica muy rudimentaria hecha a mano que imita la cestería. Durante la edad de los metales aparecen los cuencos y ollas ovoides y campaniformes. Su decoración consistía en las huellas de los dedos durante su confección. En esta época se descubrió que el barro perdía su plasticidad cuando se sometía al fuego y para su decoración se emplearon distintas tierras coloreadas.

La temática de su decoración era muy simple: elementos geométricos vegetales, formas de aves, componiendo un friso o cenefa.

Las regiones más ricas, en este tipo de cerámica, se han descubierto en Asia

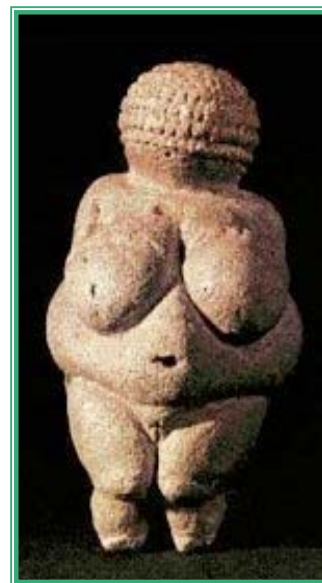


Figura 1. Cerámica primitiva

Menor, Mesopotamia y, el centro de Europa, en La Tène y Hallstat.

En este período se encuentran las primeras representaciones de la figura humana, las famosas "venus", representando la fecundidad, tanto humana como de la tierra.

La característica de la cerámica de la edad de bronce, es el desarrollo gradual de las asas, gracias a la mejor calidad de las materias empleadas y del perfeccionamiento en los medios de cocción; la decoración consiste en incisiones acanaladas, simétricamente ordenadas, horizontal o verticalmente. Hacia el fin de la edad de bronce, platos, tapaderas, tazas, biberones, y una gran cantidad de rodajas de huso y cuentas de collar.



Figura 2. Cerámica edad de bronce

La cerámica de los tiempos protohistóricos puede dividirse en tres grandes clases: la más antigua, parecida a la prehistórica, conservando el color de la arcilla o ennegrecida ésta por óxidos de hierro; es la que se halla en las capas más antiguas del solar troyano; las vasijas del segundo grupo, torneadas y con asas, pero de espesor exagerado, imitan con frecuencia las formas humanas. En Thera aparece el vaso con decoraciones inhábilmente pintadas, empleando colores mates.

Finalmente, la característica del tercer grupo, es el barniz lustroso que cubre las vasijas; estos grandes grupos se subdividen arbitrariamente en otros. En Micenas, el arte del alfarero produjo una cerámica cuya técnica permitía un progreso incesante, y sin duda por la larga duración de este modo de fabricación se extendió por todas las orillas del mar Egeo. A medida que se perfeccionan los elementos decorativos, aumenta la elegancia del gálibo o perfil, apareciendo

el ánfora y las vasijas llamadas de estribo en las que las asas se insertan en la parte superior del cuello.



Figura 3. Cerámica egipcia

Egipto.- Desde la época neolítica, los alfareros egipcios aprovecharon la excelente arcilla que les brindaba el lodo del Nilo; los ceramistas egipcios sabían cubrir pequeños objetos con una capa de esmalte; además fabricaban las vasijas sin barniz, cuyo uso continuó hasta las épocas más recientes de la civilización egipcia; la más antigua era roja o negra, según la posición de la vasija en el horno y el grado de reducción de los óxidos de hierro; las formas eran notablemente esbeltas, sobre todo

teniendo en cuenta que no se obtenían usando la rueda de alfarero, habiéndose hallada en Creta vasijas semejantes a las egipcias¹. La rueda o torno de alfarero comenzó a usarse en Egipto durante el reinado de IV dinastía (4240 a 3950 a. de C.). Las vasijas vidriadas con barniz cobrizo eran de uso corriente bajo la XII dinastía y este esmalte variaba desde el blanco azulado al verde malaquita; algo más tarde apareció un esmalte azul característico, con adornos negros, empleado para endurecer las estatuillas y vasijas de piedra.

Las excavaciones revelan la importancia de la cerámica importada en el antiguo Egipto, siendo frecuentes los hallazgos de vasos de Creta, Chipre y Micenas, además de los de este estilo fabricados en el país; los vasos de la XIX dinastía afectan la forma de la flor de lotus estilizada, se manifiesta la influencia griega, como después los coptos imitaron la cerámica aretina de los romanos. El hecho más importante en la historia de la cerámica egipcia es la antigüedad de las tierras vidriadas, que algunas veces se mantenían sin gran cohesión dentro de la capa vítrea; en algunas figurillas fúnebres la proporción de arena, arcilla y vidrio de color constituye una verdadera porcelana vítrea.

Asiria, Babilonia y Persia.- La cerámica asiria, babilónica y persa ofrece la particularidad de su aplicación ornamental por medio de los ladrillos, uno de cuyos lados menores tenía un alveolo que se llenaba de esmaltes; los colores empleados en los esmaltes vítreos eran el azul turquesa, amarillo, verde, azul franco y púrpura impuro, y la imperfección de la cochura es evidente por el gran número de burbujas de aire aprisionadas en la masa o estalladas en la superficie.

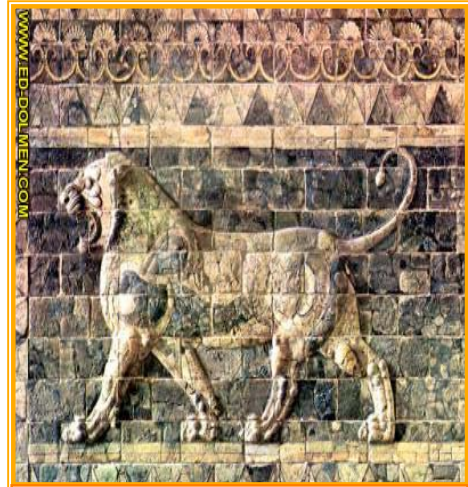


Figura 4. Friso de los leones

Una parte importantísima de la cerámica mesopotámica antigua es la de las tabletas, prismas y cilindros en los que se grababan los caracteres cuneiformes secando y cociendo el barro, procedimiento que nos ha legado un inmenso caudal escrito de tan remota civilización. Los monumentos más notables de la cerámica persa son; el friso de los leones descubierto en las ruinas del palacio Artajerjes Mnenón en Suiza, y el de los arqueros que decoraba el de Darío.

Creta.- Centro del mundo homérico, era esta isla uno de los puntos de unión quizá el más importante entre las corrientes orientales y las greco-pelasgicas; esta situación excepcional, el descubrimiento del silabario anterior al de los fenicios, los bronceos de monte Ida y otras razones artístico-arqueológicas de gran peso han inclinado a muchos sabios a creer que la civilización micénica procedía de Creta.

Las tablas cretenses estaban secadas al sol, escribiéndose sobre el barro endurecido con un estilete; en estas condiciones, nada se hubiera conservado de la verdadera biblioteca de Cnosos enterrada bajo la tierra húmeda, a no mediar el incendio que arrasó el palacio y que coció gran parte de las tablillas.

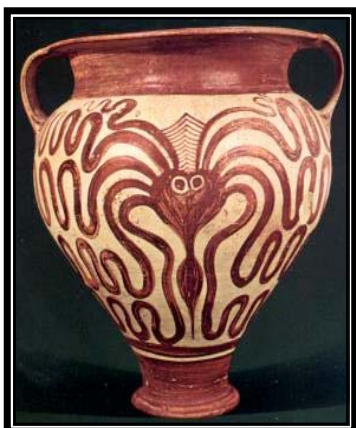


Figura 5. Cerámica micénica

Cerámica micénica.- Las vasijas con pintura mate y color aplicado directamente encima de la arcilla, forman la transición entre la cerámica de troya y el apogeo de la alfarería artística micénica; su decorado es geométrico curvilíneo o floral, siendo raras las representaciones de animales; la estructura es sumamente diversa y corresponde a los siglos XIV o XV a. de C. Los dibujos curvilíneos predominan, y como

los espirales y volutas son la característica de un gran número de objetos hallados en todo el centro de Europa, muchos arqueólogos han procurado formular deducciones haciéndolas derivar de Egipto, importadas por los fenicios o por los egeos al regresar del norte de Europa.

Ática.- La cerámica ática primitiva llamase cerámica de Dipylon por haberse hallado los mejores ejemplares de esta serie en el cementerio de suburbio de cerámica, a la entrada de Atenas; en realidad comprende todos los vasos griegos de estilo geométrico rectilíneo, posteriores a la invasión dórica¹. Como en los demás centros de cultura primitiva, como en Creta, Hissarlik y Chipre, la cerámica ática fue en sus comienzos un obra de alfarería grosera, trabajada a mano y sin decoración pictórica.

Las vasijas de Dipylon aparecen modeladas con la rueda, pero en cuanto a la variedad de formas, no ostentan la riqueza de la cerámica micénica, siendo las principales el ánfora, el oenoco, como util transvasador, el Skyphos o vaso para beber, y el Pixis como caja o cofrecillo; en todos hay una tendencia a la estructura cilíndrica. La cerámica de Dipylon aumenta la solidez y las dimensiones de sus productos; el color empleado para la decoración es el negro lustroso (no brillante) y hacia el fin de la época que cultivó este estilo, se añaden algunos trazos blancos. La ornamentación geométrica abandona el desarrollo

de motivos curvilíneos para adoptar combinaciones casi exclusivamente rectilíneas pero de un modo geométrico.



Figura 6. Cerámica Chipre

Chipre.- La cerámica es más fina y pura que la de Hissarlik de la misma época; el mayor merito de los ceramistas chipriotas, consiste en haber recubierto la arcilla con una capa protectora (llamada engalva) que aviva los colores porque evita su absorción. Al finalizar este primer periodo aparecen las vasijas micénas,

demostrando las relaciones comerciales de Chipre con Rodas y Creta. El segundo periodo abarca desde el siglo XI al VIII a. de C. Las vasijas son mayores y se aproximan a las formas que se usaran durante la época clásica, durante el tercer periodo la decoración geométrica tiene de base una serie de círculos concéntricos y las figuras acusan influencias egipcias y asirias. El último periodo alcanza desde el siglo V a la época grecoromana; la cerámica chipriota pierde toda originalidad para ir adoptando el gusto ático abandonando, por falta de artistas y de medios; los ceramistas de la isla producen un gran número de estatuillas variadas de gran perfección que contrasta con los vasos que adornaran con un anticuado ornamento geométrico.

Thera.- Las vasijas torneadas ya no presentan incisiones decorativas ni formas antropomórficas; la engalva o cubierta gris esta adornada con dibujos blancos, negros y rojos, los motivos ornamentales se inspiran en el reino vegetal en abierta posición con las tendencias geométricas de Troya y Chipre, anticipándose en su tendencia naturalista a las bellezas del arte micénico o según últimos descubrimientos al de Creta.



Figura 7. Cerámica Thera

México. - El periodo de la cerámica sin esmalte abarca desde 2,000 años a.C. aproximadamente, hasta 1521 d.C. Luego de 1521 a 1960 aparece la cerámica esmaltada, a partir de esta última fecha se inicia la cerámica de alta temperatura, denominada también gres de gran fuego, stoneware, stainware y seki toki^{1,5}.



Figura 8. Loza de talavera

Se puede decir que la cerámica ha pasado por tres evoluciones, la primera desde su nacimiento mismo, que debe situarse entre el paleolítico y el mesolítico, y que trajo consigo importantes cambios en la vida y en la organización social del hombre primitivo cuando pudo disponer de objetos para conservar en mejor forma los alimentos que recolectaba. La cerámica fue indudablemente un avance muy positivo que superó a la cestería en la protección de granos y permitió almacenarlos durante mas tiempo, esto transformo la organización social y preparo las condiciones para el gran cambio y crecimiento que se da en el neolítico, o sea cuando el hombre primitivo rebasa la etapa cazadora y recolectora para convertirse en sedentario y agricultor, gracias a la cerámica que aseguro su capacidad de almacenaje y les dio un mayor horizonte a sus posibilidades alimentarias.

En esta etapa no se conocen los hornos, las quemas se hacen a ras del suelo en forma de fogata o pira, que los alfareros llaman a “cielo abierto”, como consecuencia, solo pueden quemar cuando las condiciones del clima lo permiten, de lo contrario se perdían gran número de piezas a causa del descontrol de la temperatura, la única mejora para este problema es cubrir un poco con cacharros la fogata y concentrar el calor, ésta forma de trabajo se prolonga durante mucho tiempo con otras mejoras que consisten en el mejor bruñido, en la adopción de variadas decoraciones a base de engobes o sea el uso de materiales de colores contrastados que no vitrifican, así como el “pastillaje” una especie de ornato.

El segundo cambio básico se inicia con el descubrimiento y utilización de esmaltes que permitieron cubrir los objetos con una capa que logra mayor impermeabilización, mayor dureza y resistencia al deterioro por el uso, los esmaltes primitivos son aquellos que se hacen a base de plomo y sílice, que son los más comunes, la presencia de otros elementos como el hierro rojo, el cobre o el manganeso, pueden dar a la base del plomo coloraciones rojas, verdes o negras respectivamente.

Para lograr el uso de esmaltes, el alfarero debe dominar el uso de hornos, desde los más primitivos, hasta los más sofisticados. Los primeros hornos eran generalmente de adobe, tienen una cámara de combustión en la parte inferior preparada para utilizar leña, esta cámara hecha a base de arcos sostiene las piezas que se van a quemar, las cuales están aisladas del medio ambiente por las paredes, estos hornos concentran y controlan mejor el calor y ahorran combustible.



Figura 9. Cerámica baja temperatura

La cerámica llamada de “baja temperatura” actualmente, o sea la que su temperatura de cocción se encuentra entre los 600 a 850 grados centígrados⁵. La cerámica vidriada requiere de dos quemas, una para endurecer el barro o pasta cerámica y la otra para fijar el esmalte o decoración. Los hornos que los árabes introdujeron a España, en forma de botella, fueron lo más novedoso

tecnológicamente de su tiempo.

La tercera evolución es el descubrimiento de la cerámica de “alta temperatura”, llamada así porque utiliza temperaturas superiores a los 1,200 grados centígrados, requiere de pastas cerámicas con altos contenidos de sílice, feldespatos y caolines, que endurecen, sin fundir, a estas temperaturas, alcanzando un grado de dureza increíble⁵, superior al acero, en el caso de estar esmaltadas estas piezas de alta temperatura se encuentran perfectamente

vitrificadas y sus esmaltes de gran dureza son altamente resistentes a la abrasión, resistentes a la acción de ácidos, absolutamente impermeables al agua y a las grasas. Para lograr este tipo de piezas hubo necesidad de perfeccionar los hornos, estudiar y dominar a fondo las pastas cerámicas y lograr un alto dominio técnico en todos los procesos.



Figura 10. Cerámica europea

A partir de 1521, México recibe la aportación de la cerámica europea, principalmente de la española se caracteriza, en el siglo XVI, por el dominio que los peninsulares habían alcanzado en la aplicación de esmaltes a base de plomo y los de la mezcla de plomo y estaño. Este tipo de cerámica había recorrido, para llegar a España, una larga ruta que se inicia en el medio oriente, prosigue por Roma y es

llevada por los romanos a España, pero también por la vía de los árabes cuya influencia dura 700 años.

Al mismo tiempo que se consuma la reconquista y expulsión de los restos del dominio árabe en España, se inician los grandes descubrimientos geográficos y la conquista de América. Para entonces los alfareros españoles habían asimilado y hecho suya, tanto la tradición alfarera romana como la árabe y existía ya, con personalidad muy propia, la alfarería castellana, la mallorquina, la valenciana y la alicantina, por solo citar algunos.



Figura 11. Cerámica española

Conocían y tenían gran dominio sobre los hornos, de los cuales el horno que todavía se conoce como “árabe” es un buen ejemplo de eficacia y economía en la quema, sabían construirlos y operarlos, conocían variados esmaltes a base de

plomo y sabían usar los pigmentos que leudaban colores, los rojos y negros que fueron la base de los colores del Barrio de la Luz en Puebla, que se dan a base de óxido de hierro rojo y negro, y manganeso; los verdes que se adoptaron en muchos lugares de México y que se dan a base de plomo y cobre; los amarillos claros y subidos y los lechosos, hechos a base de plomo y estaño que caracterizan las piezas



Figura 12. Cerámica mexicana

cerámicas que en México toman en la actualidad el nombre de “mayólicas” o “loza de Talavera” y que corresponden a los lugares de más prosapia alfarería como Puebla, Guanajuato y Aguascalientes. Los esmaltes de cuerpo lechoso surgen en Europa tratando de obtener algo semejante a la porcelana china, cuya técnica de elaboración no se conoció en Alemania hasta mediados del siglo XVIII. La envidia al no poder hacer porcelanas, llevo a los alfareros europeos en general a crear , en busca de algo parecido, algo distinto. Este es el antecedente de la cerámica que en la Colonia forma una de las ramas más importantes del quehacer alfarero del México colonial.

2.2 MATERIALES

Los materiales se clasifican en cinco grupos: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos⁹. Los materiales de cada uno de éstos grupos poseen estructuras y propiedades distintas.

Metales.- Los metales y sus aleaciones, incluyendo acero, aluminio, magnesio, zinc, hierro fundido, titanio, cobre y níquel, generalmente tienen como característica una buena conductividad eléctrica y térmica, una resistencia



Figura 13. Aplicaciones materiales metalicos

relativamente alta, una alta rigidez, ductilidad o conformabilidad y resistencia al impacto. Aunque en ocasiones se utilizan metales puros, las combinaciones de metales conocidas como aleaciones mejoraría en alguna propiedad deseable o permiten una mejor combinación de propiedades.



Figura 14. Materiales poliméricos

Polímeros.- Producidos mediante un proceso conocido como polimerización, es decir, creando grandes estructuras moleculares a partir de moléculas orgánicas, los polímeros incluyen el hule, plásticos y adhesivos. Los polímeros de baja conductividad eléctrica o térmica, reducida resistencia y no son adecuados para utilizarse a temperaturas elevadas.

Los polímeros termoplásticos, en los cuales las largas cadenas moleculares no están conectadas de manera rígida, tienen buena ductilidad y conformabilidad, los polímeros termoestables son más resistentes, aunque más frágiles porque las cadenas moleculares están fuertemente enlazadas. Los polímeros se utilizan en muchas aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos.

Semiconductores.- Aunque el silicio, el germanio y una variedad de compuestos como el Ga, As son muy frágiles, resultan esenciales para aplicaciones electrónicas, de computadoras y de comunicaciones. La conductividad eléctrica de estos materiales puede controlarse para su uso en dispositivos electrónicos como transistores, diodos y circuitos integrados.



Figura 15. Semiconductores

Materiales compuestos.- Se forman a partir de dos o más materiales, produciendo propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de manera individual. Con éste tipo de materiales podemos producir materiales ligeros, fuerte, dúctiles, resistentes al impacto entre otros.



Figura 16. Aplicaciones materiales compuestos.



Figura 17. Materiales cerámicos

Cerámicos.- El ladrillo, la porcelana, los refractarios y los abrasivos tiene baja conductividad eléctrica y térmica, y a menudo son utilizados como aislantes. Los cerámicos son fuerte y duros, aunque también muy frágiles o quebradizos. Las nuevas técnicas de procesamiento han conseguido que los cerámicos sean lo suficientemente resistentes a la fractura.

2.2.1 Materiales Cerámicos.

Se entiende por cerámica el arte de trabajar las arcillas, fabricando con ellas toda suerte de objetos¹⁶. En castellano se suele dar el nombre de alfarería a la elaboración de objetos de barro cocido, y se reserva el de cerámica a la fabricación de loza y porcelana.

La fabricación de objetos de cerámica se funda en la plasticidad de la arcilla y en la dureza que adquiere por la cocción. Por efecto de esta última, la arcilla sola se contrae, deforma y agrieta; además, resulta porosa y permeable a los líquidos. Por esto conviene añadir a la arcilla materias que disminuyan su contractilidad, y recubrirla de una capa impermeable, llamada esmalte, barniz, cubierta o lustre. Para lo primero se emplea sílice, feldespato, creta, huesos calcinados, baritina, yeso, etc; para lo segundo, feldespato, piedra pómez, sal común álcalis, ácido bórico, sulfuro de plomo, etc.

Las propiedades más importantes en los materiales cerámicos son:

- ◆ **Color y aspecto:** el color depende de las impurezas (óxido de hierro) y de los aditivos que se empleen con la finalidad de ornamentar en la construcción.
- ◆ **Densidad y porosidad:** son en todo análogas en lo definido para piedras naturales. La densidad real es del orden de 2g/cm³.
- ◆ **Absorción:** recibe el nombre de absorción específica al % en peso de agua absorbida respecto de una pieza seca. Con ella está relacionada la permeabilidad.
- ◆ **Heladicidad:** es la capacidad de recibir las bajas temperaturas sin sufrir deterioros en las caras expuestas al frío.
- ◆ **Resistencia mecánica:** usualmente la exigencia se refiere a la resistencia a compresión y módulo de elasticidad, magnitudes muy relacionadas con la porosidad. Cabe así mismo señalar la aceptable resistencia a tracción del material cerámico.

Algunos materiales cerámicos pueden soportar temperaturas extremadamente altas sin perder su solidez. Son los denominados materiales refractarios. Generalmente tienen baja conductividad térmica por lo que son empleados como aislantes. Por ejemplo, partes de los cohetes espaciales son construidos de

azulejos cerámicos que protegen la nave de las altas temperaturas causadas durante la entrada a la atmósfera.

Los requisitos principales para considerar a un material refractario como bueno son que no se ablande o derrita y que se mantenga sin reacciones bajo las temperaturas de uso. El último requisito se relaciona con los mencionados anteriormente: la auto descomposición y reacción a otros componentes que podrían presentarse, incluso aquellos que podrían ser perjudiciales.

La porosidad toma una importancia adicional en la cerámica refractaria. Mientras ésta reduce la resistencia, la capacidad de carga y la resistencia ambiental se incrementan a medida que la densidad del material aumenta. Sin embargo, mientras la densidad incrementa la resistencia al shock térmico (quebraduras como resultado del rápido cambio de temperatura), las características de aislamiento se reducen.

Muchos materiales son usados en estados muy porosos y es frecuente encontrar materiales combinados: una capa porosa con buenas propiedades de aislamiento combinada con una delgada chaqueta de material más denso que provee resistencia.

Los materiales cerámicos son generalmente iónicos o vidriosos. Casi siempre se fracturan ante esfuerzos de tensión y presentan poca elasticidad, dado que tienden a ser materiales porosos. Los poros y otras imperfecciones microscópicas actúan como entallas o concentradores de esfuerzo, reduciendo la resistencia a los esfuerzos mencionados.

Estos materiales muestran deformaciones plásticas. Sin embargo, debido a la rigidez de la estructura de los componentes cristalinos hay pocos sistemas de deslizamientos para dislocaciones de movimiento y la deformación ocurre de forma muy lenta. Con los materiales no cristalinos (vidriosos), la fluidez viscosa es la principal causa de la deformación plástica, y también es muy lenta. Aún así, es omitido en muchas aplicaciones de materiales cerámicos. Tienen elevada resistencia a la compresión y son capaces de operar en temperaturas altas. Su

gran dureza los hace un material ampliamente utilizado como abrasivo y como puntas cortantes de herramientas.

Una de las áreas de mayores progresos de la cerámica es su aplicación a situaciones eléctricas, donde pueden desplegar un sorprendente conjunto de propiedades.

La mayoría de los materiales cerámicos no son conductores de cargas móviles, por lo que no son conductores de electricidad. Cuando son combinados con fuerza, permite usarlos en la generación de energía y transmisión.

Las líneas de alta tensión son generalmente sostenidas por torres de transmisión que contienen discos de porcelana, los cuales son lo suficientemente aislantes como para resistir rayos y tienen la resistencia mecánica apropiada como para sostener los cables. Una sub-categoría del comportamiento aislante es el dieléctrico. Un material dieléctrico mantiene el campo magnético a través de él, sin inducir pérdida de energía. Esto es muy importante en la construcción de condensadores eléctricos.

La cerámica dieléctrica es usada en dos áreas principales: la primera es la pérdida progresiva de dielectricidad de alta frecuencia, usada en aplicaciones tales como microondas y radio transmisores; la segunda, son los materiales con alta dielectricidad constante (ferroeléctricos). Aunque la cerámica dieléctrica es inferior frente a otras opciones para la mayoría de los propósitos, generalmente ocupa estos dos nichos muy bien.

Bajo ciertas condiciones, tales como temperaturas extremadamente bajas, algunas cerámicas muestran superconductividad. La razón exacta de este fenómeno no es conocida, aunque se diferencian dos conjuntos de cerámica superconductora. El compuesto estequiométrico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, generalmente abreviado YBCO 0 123, es particularmente muy conocido porque es fácil de hacer, su manufactura no requiere ningún material particularmente peligroso y tiene una transición de temperatura de 90 K (lo que es superior a la temperatura del nitrógeno líquido, 77 K). La x de la fórmula se refiere al hecho que debe ser ligeramente deficiente en oxígeno, con un x por lo general cercano a 0.3.

El otro conjunto de cerámicas superconductoras es el diboruro de magnesio. Sus propiedades no son particularmente destacables, pero son químicamente muy distintos a cualquier otro superconductor en que no es un complejo de óxido de cobre ni un metal. Debido a esta diferencia se espera que el estudio de este material conduzca a la interiorización del fenómeno de la superconductividad. Hay cierto número de cerámicas que son semiconductoras. La mayoría de ellas son óxidos de metales de transición que son semiconductores de tipos II-IV, como el óxido de zinc.

La cerámica semiconductora es empleada como sensor de gas. Cuando varios gases son pasados a través de una cerámica policristalina, su resistencia eléctrica cambia. Ajustando las posibles mezclas de gas, se pueden construir sensores de gas sin demasiada costa.

Un material ferroeléctrico es aquel que espontáneamente posee una polarización eléctrica cuyo sentido se puede invertir mediante aplicación de un campo eléctrico externo suficientemente alto (histéresis ferroeléctrica).

Estos materiales exhiben múltiples propiedades derivadas de su polarización espontánea, en ausencia de un campo eléctrico externo, y de la posibilidad de su inversión (memorias de ordenador). La polarización espontánea puede modificarse mediante campos eléctricos (electrostricción) o de tensiones mecánicas (piezoelectricidad) externos y mediante variaciones de la temperatura (piroelectricidad). La polarización espontánea y su capacidad de modificación es también el origen de la alta constante dieléctrica o permitividad de los ferroeléctricos, que tiene aplicación en condensadores.

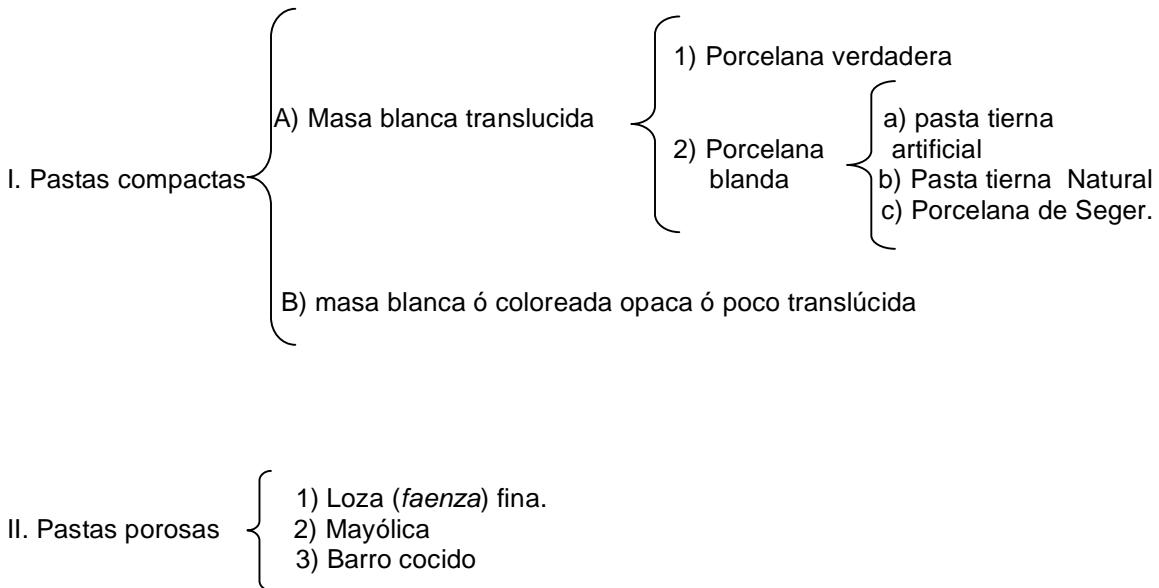
Un material piezoeléctrico es aquel que, debido a poseer una polarización espontánea, genera un voltaje cuando se le aplica presión o, inversamente, se deforma bajo la acción de un campo eléctrico. Cuando el campo eléctrico aplicado es alterno, este produce una vibración del piezoeléctrico. Estos materiales encuentran un rango amplio de aplicaciones, principalmente como sensores -para convertir un movimiento en una señal eléctrica o viceversa-.

Están presentes en micrófonos, generadores de ultrasonido y medidores de presión. Todos los ferroeléctricos son piezoeléctricos, pero hay muchos piezoeléctricos cuya polarización espontánea puede variar pero no es invertible y, en consecuencia, no son ferroeléctricos.

Un material piroeléctrico desarrolla un campo eléctrico cuando se calienta. Algunas cerámicas piroeléctricas son tan sensibles que pueden detectar cambios de temperatura causados por el ingreso de una persona a un cuarto (aproximadamente 40 microkelvin). Tales dispositivos no pueden medir temperaturas absolutas, sino variaciones de temperatura y se utilizan en visión nocturna y detectores de movimiento.

2.2.1.1 Clasificación de la cerámica.

Atendiendo a la estructura interna de la pasta que forma los objetos de cerámica, se pueden formar dos grupos: *pastas compactas* y *pastas porosas*¹⁶, que a su vez, se subdividen en otros:



I.- Pastas Compactas.

Comprende este grupo las masas que en su fractura aparecen compactas, no porosas, como si hubiesen sufrido un principio de fusión y que no se adhieren a la lengua.

A.-Masa blanca translúcida.

1) Porcelana verdadera. Llámese también *porcelana dura*, *porcelana de feldespato*, que es silicato de alúmina, feldespato y cuarzo como fundentes. A veces se añade arcilla plástica blanda para aumentar la plasticidad.

La contracción y la tendencia a agrietarse que de ella deriva se disminuyen con la adición de una gran proporción de arena molida semifina ó polvo de cachos de porcelana calcinados y en algunos casos algo de cal.

2) Porcelana blanda.

A) Pasta tierna artificial o porcelana tierna francesa.- Apenas merece el nombre de porcelana, teniendo en cuenta su composición. Desde 1695 se obtienen en Francia a partir de una mezcla, calentada hasta principio de fusión, de nitro, sal común, sosa, yeso y arena. Se da plasticidad a la masa añadiendo jabón blando y cola o goma arabiga. Generalmente se moldea con auxilio de aire comprimido. Como cubierta se emplea un vidrio de plomo, que se aplicó a baja temperatura. Los objetos obtenidos con esta porcelana son translúcidos, de fractura de grano fino, de hermoso aspecto, pero muy sensibles a los cambios de temperatura.

B) Porcelana tierna natural o porcelana tierna inglesa.- Se obtiene con una arcilla calcárea de Cornwall (pegmatita descompuesta) caolín y fosfato de cal (huesos incinerados y fosforita). El último de estos componentes hace que la masa sea fácilmente fusible. En la primera cochura esta porcelana

sufre casi un principio de fusión, y se le da la segunda con una cubierta muy fusible de cornish stone, creta, pedernal, bórax y óxido de plomo.

La porcelana tierna inglesa se trabaja bien, se puede moldear por coladura y es posible obtener objetos muy delgados.

Es una porcelana muy translúcida, blanca y ligera; sirve principalmente para la fabricación de objetos decorativos y de lujo.

C) Porcelana de Seger.- Se asemeja a la porcelana japonesa, y se fabrica con arcilla plástica, caolín, cuarzo y feldespato. La masa contiene 25% de arcilla y caolín, 40% de cuarzo y 30% de feldespato; es muy plástica se cuece a temperatura baja hasta principio de fusión, según la naturaleza de los gases de combustión, es de color amarillento de marfil o algo azul grisáceo. Su cubierta contiene más alcali y menos ácido silícico que la de la porcelana dura. Son características para esta porcelana las cubiertas coloreadas con urano y con óxido cuproso. Para la decoración se emplean mezclas de silicatos y boratos.

B.- Masa blanca ó coloreada, opaca ó poco translúcida (gres).

Comprende esta sección el *gres cerámico*. La pasta del gres es sonora, compacta, de grano fino, impermeable á los líquidos sin necesidad de cubierta, semivitrificada como la porcelana y tampoco se pega a la lengua. Sus principales variedades son el *gres fino* y el *gres común*. El gres fino se diferencia poco de la porcelana, pues esencialmente solo se distingue de ella en que es opaco, suele ser blanco o casi blanco, o bien coloreado por engalba.

El gres común es de color gris claro, amarillo ó pardo amarillento. Para la fabricación del gres se emplean arcillas que generalmente se hallan sobre la creta en las formaciones carboníferas; son arcillas muy plásticas, bastante resistentes al fuego y con la cochura toman color que varía del blanco amarillento al pardo según su calidad. A veces se añade feldespato ó cuarzo y también gres molido.

Frecuentemente se da al gres una cubierta a base de sal; como cubierta se emplean con frecuencia colores de cobalto, óxido de hierro; a veces se utilizan colores que se aplican sobre la pasta, se da una cubierta fácilmente fusible y luego se cuece hasta principio de vitrificación. También se emplean cubiertas de feldespatos y silicato de plomo o de borosilicatos de barita.

II.- Pastas Porosas.

Comprendí este grupo las masas de aspecto térreo, porosas, nada vitrificadas que se adhieren a la lengua.

- 1) Loza fina, loza inglesa, faenza fina.- Es de pasta blanca, dura, sonora y de fractura de aspecto térreo. Se prepara con arcilla grasa, plástica, adicionada de pedernal ó cuarzo finamente molido (también feldespatos y creta). Una vez formada la pieza se cuece a temperatura bastante elevada (de 1300 a 1450°) luego se decora y se barniza.
- 2) Loza basta ó italiana, faenza ordinaria, mayólica.- Es de pasta blanda, térrea, que se raya con el cuchillo; se suele preparar con arcilla calcárea de alfareros. A la arcilla levigada se le añade la cal necesaria y arena o bien se mezcla la arcilla con marga. Se forman los objetos, se desecan, se cuecen a la temperatura de fusión de la plata, se les aplica el barniz y vuelven a cocerse a la misma temperatura. Para decorar se emplean los colores propios de la porcelana, añadiéndoles compuestos de estaño para que sean menos fusibles.
- 3) Alfarería común, cacharrería.- Comprende gran número de utensilios caseros, especialmente los de cocina. Se elaboran estos objetos con arcillas muy diversas y también con margas arcillosas. La cochura se efectúa a temperaturas que varían desde la del rojo oscuro hasta la del rojo claro. En consecuencia la pasta queda porosa y solamente con el *vidriado* se vuelve superficialmente impermeable al agua. El vidriado ó

barniz casi siempre es plumbífero. Corresponden también á este grupo los *barros cocidos, ladrillos, tejas, etc.*

2.2.1.1.2 Aplicaciones

El hecho de que los productos cerámicos más comunes sean los de alfarería, vajilla, ladrillos y baldosas explica que popularmente se identifiquen con ellos el significado de la palabra cerámica. Existen, sin embargo, muchos otros productos tan auténticamente cerámicos y tan importantes como los citados, como los materiales refractarios utilizados en el revestimiento de los hornos metalúrgicos y de instalaciones motrices, tan importantes que la industria moderna no podría existir sin ellos. Los motores a reacción y turbinas de gas dependen cada vez más de los revestimientos cerámicos termorresistentes a medida que aumentan las temperaturas de funcionamiento. Uno de esos revestimientos es el del esmalte de porcelana; otro, mas reciente, el formado por el depósito de óxidos refractarios, como alúmina, circonio o titanio, sobre superficies preparadas con soluciones de los mismo oxidados. Aún puede obtenerse mayor protección contra el calor y la calcinación mediante revestimientos formados por aspersión de materias refractarias con la llama de un soplete oxiacetilénico especial. Todos estos revestimientos encuentran aplicación en las cámaras de combustión de motores de cohetes y turbinas de gas.

En los cerametales o mezclas de metales pulverizados y cerámicos se combinan la resistencia al calor y la corrosión, propia de los productos no metálicos, con la tenacidad de los metales. La precisión de muchos relojes e instrumentos modernos se debe a cojinetes de cierta materia cerámica; el zafiro sintético. Este producto con trazas de gema, que se obtiene de la fusión del óxido de aluminio, se usa también en las toberas de hilar y guía hilos de los telares rápidos.

El vidrio celular y las fibras cerámicas son muy importantes como aislantes de aplicación doméstica e industrial. La fibra de vidrio aglutinada con plástico sirve para la construcción de toldos prácticos y decorativos, tabiques y carrocerías de automóvil. Incluso los dientes artificiales, tan semejantes a los naturales, se hacen de cerámica. La confección de objetos de arcilla cocida y metales esmaltados en porcelana se ha popularizado debido a la fácil adquisición del equipo y materias primas necesarios.

Las principales aplicaciones que tienen los productos cerámicos son: Cerámicos porosos, Fábrica de ladrillos, Divisiones interiores, Divisiones exteriores, Estructurales, Cubiertas, Estructuras planas, Azulejería, Conducciones, Pavimentos, Elementos auxiliares.

2.3 Materiales vitrocerámicos

Los materiales vitrocerámicos son una nueva serie de sustancias que tienen un uso especial por las propiedades que estos materiales presentan. Las características de los vitrocerámicos dependen básicamente de las propiedades de separación de la fase cristalina de la fase vítrea.

La fase cristalina de este tipo de materiales generalmente da las propiedades finales al material, las cuales pueden ser controladas desde la fase vítrea del material así también, mediante tratamientos térmicos, de esta manera existe un ilimitado número de materiales vitrocerámicos, los cuales pueden ser preparados con diferentes materiales los cuales les brindan propiedades específicas.

Éstos materiales suelen ser prometedores no solo por sus propiedades, en algunos procesos de producción, el uso de silicatos comunes puede ser sustituido por diferentes materias primas o sustancias con propiedades superiores, esto permite obtener materiales diferentes a los tradicionales. La ingeniería de diseño pretende la incorporación de materias primas no convencionales para la fabricación de estos materiales, los cuales son indispensables para improvisar el nivel de otras producciones en este campo.

Los vitro-cerámicos son sólidos policristalinos que contienen una fase vítrea residual y son preparados por cristalización controlada¹⁷. La cristalización es lograda si los vidrios son expuestos apropiadamente a un programa de tratamiento cuidadosamente regulado que dé lugar a la nucleación y al crecimiento de las fases cristalinas dentro del vidrio. En muchos casos, el proceso de cristalización puede ser casi a su totalidad pero a menudo estará presente una pequeña proporción de la fase residual del vidrio.

En los vitro-cerámicos las fases cristalinas son producidas por el crecimiento de cristales a partir de una fase homogénea del cristal y esto distingue a estos materiales de la cerámica tradicional donde la mayor parte del material cristalino es introducido cuando la composición de la cerámica está preparada; aunque la recristalización puede ocurrir o nuevos tipos de cristales pueden surgir debido a las reacciones del estado sólido¹⁵. Los vitro-cerámicos son distinguidos de los vidrios debido a la presencia de importantes cantidades de cristales puesto que los vidrios son amorfos o no cristalinos.

Consisten en una proporción grande, típicamente del 95 a 98 % vol, de cristales muy pequeños, generalmente más pequeños que 1 micra, con una pequeña cantidad de fase residual del cristal. Cuando estos materiales son fabricados, los cuerpos y formas deseadas son formados con técnicas convencionales de formación de vidrio. La cristalización convencional de vidrios se observa casi invariablemente por iniciarse en las superficies externas, seguida por el crecimiento de cristales en fase amorfa, y produciendo un cuerpo no uniforme con tamaño de grano grande. Por una variedad de razones, es deseable que el cristal sea pequeño (menor a 1 micra) y de tamaño uniforme. Para obtener cristales tan pequeños se requiere emplear una gran fracción de volumen del material, una densidad uniforme de los núcleos en el orden de 10^{12} a 10^{15} por centímetro cúbico. Tal nucleación es producida adicionando un agente nucleante seleccionados del conjunto durante la operación de fusión y realizando un tratamiento térmico controlado.

Los agentes nucleantes más comúnmente utilizados son TiO_2 y ZrO_2 , también P_2O_5 , el grupo del Pt, los metales nobles y los fluoruros también son utilizados. El TiO_2 es de uso frecuente a concentraciones de 4 a 12 % peso, ZrO_2 es usado en concentraciones cercanas al límite de solubilidad (4 al 5% en peso). En algunos casos, ZrO_2 y TiO_2 son combinados para obtener propiedades deseadas en los cuerpos cristalizados finales. Los agentes nucleantes del grupo del Pt y de los metales nobles parecen funcionar directamente formando una fase cristalina en un proceso precipitado. La principal fase o fases de la nucleación cristalina crecen posteriormente como partículas de la fase nucleante.

Tal proceso también podría ser operado en el caso de agentes nucleantes óxidos, pero en muchos casos estas adiciones a la fusión parecen ser eficaces para promover un proceso de separación de fases. La separación puede proporcionar la dispersión de una segunda fase en el material, que puede formar una fase nucleante cristalina.

El papel de la separación de fase en el proceso de la nucleación se ha asociado a un número de factores, incluyendo:

1. La formación de una fase amorfa de movilidad relativamente alta en un rango de temperaturas en la cual la fuerza impulsora para la cristalización es grande. A partir de tal fase, la nucleación cristalina puede ocurrir rápidamente.
2. La introducción de límites en la fase secundaria entre las regiones separadas de la fase en las cuales la nucleación de la primera fase cristalina puede ocurrir.
3. La disposición de una fuerza impulsora para la cristalización en los casos en los cuales ésta no existe para la solución homogénea. De estas posibilidades, la primera parece ser la más importante y la más aplicable.

La evidencia experimental directa del papel exacto de los agentes nucleantes óxidos es algo pobre. En un estudio de un vitro-cerámico $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, TiO_2 como agente nucleante, la etapa de la nucleación consistió en la

separación de fases en una escala cerca de 50 Å seguidos por la formación de una fase cristalina rica de TiO_2 . Esta fase era estimada para contener cerca de 35 % peso de Ti y cerca de 20 % en peso de Al; la materia prima contuvo menos del 5% en peso de TiO_2 .

Los pasos usados en el proceso de un vitrio-cerámico son ilustrados esquemáticamente por el ciclo de temperatura-tiempo demostrado en la fig. siguiente

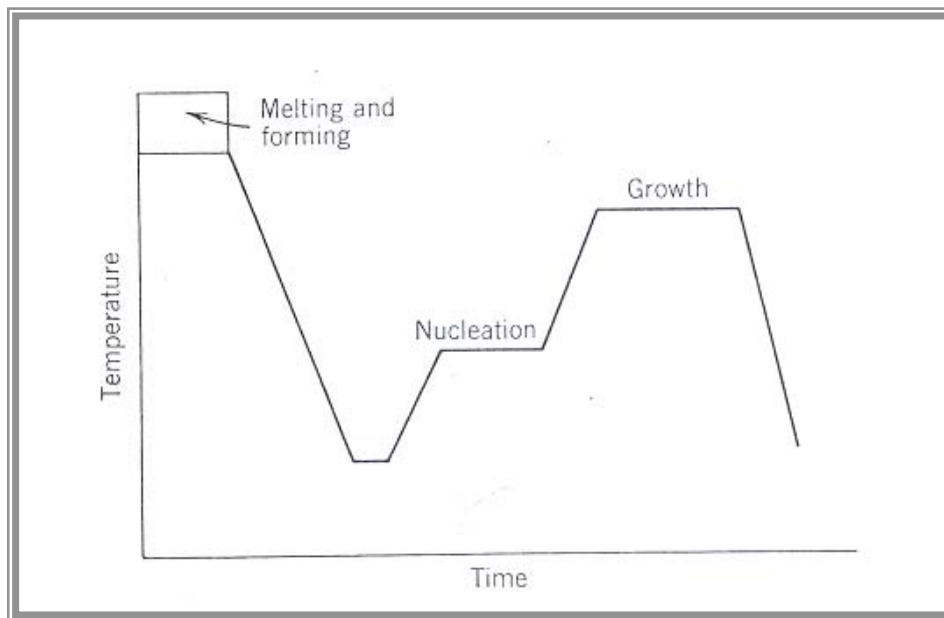


Figura 18. Ciclo temperatura-tiempo para un vitrocerámico con cristalización controlada

El material se funde y es formado a temperaturas elevadas y a menudo es enfriado al ambiente, en las cuales las fases de tratamiento adicionales pueden ser realizadas. El material en esta etapa puede ser en gran parte homogéneo, o puede contener algunos dominios de separación de fases o algunos cristales muy pequeños de la fase nucleante.

La muestra entonces se calienta a una velocidad limitada por evitar el choque térmico manteniéndose a una temperatura en la cual la nucleación de las fases principales se efectúe.

La muestra se mantiene en esta temperatura de nucleación; en donde la viscosidad de fusión está a menudo en el rango de 10^{11} a 10^{12} P, por 1 o 2 hrs. La escala de formación de núcleos iniciales está a menudo en el rango de 30 a 70 Å. Después de que se termine la nucleación, el material se calienta para promover el crecimiento de las fases cristalinas principales^{15,17}.

La temperatura máxima para el crecimiento se elige generalmente para maximizar la cinética del crecimiento cristalino, conforme a los límites de obtener la combinación deseada de fases y evitar la deformación de la muestra o de las transformaciones indeseadas dentro de las fases cristalinas o la redisolución de algunas de las fases. Esta temperatura y el tiempo para los cuales el material se lleva a cabo en la temperatura, puede ser muy breve, depende del sistema y de la composición así como de las fases y las características deseadas en el cuerpo final.

En la mayoría de los casos la cristalización se realiza a una fracción cristalizada excediendo del 90% y a menudo del 98%. El tamaño de grano final está típicamente en el radio de acción de 0.1 a 1 micra. Esto es considerablemente más pequeño que el tamaño de grano en los cuerpos de cerámica convencionales. Las fracciones de volumen de varias fases cristalinas y vidriosas, en un cuerpo vitro-cerámico son determinadas por la composición del vidrio inicial, la estequiometría de las fases cristalinas, las temperaturas y los tiempos del tratamiento de la cristalización. Las fases metaestables se encuentran a menudo, sin embargo, y el montaje final de fases y la secuencia de desarrollo microestructural dependen en general de los detalles del tratamiento térmico de la cristalización y de su relación a la cinética de los procesos de nucleación y del crecimiento cristalino.

Como ejemplos de la variación en el tamaño cristalino que se puede alcanzar por las variaciones en el ciclo del tratamiento térmico, SiO_2 , 70 % peso; Al_2O_3 , 18%, MgO , 3%; Li_2O , 3%; y los núcleos ricos de TiO_2 , estimados para contener cerca de Ti al 35% peso, comienzan a formar en las temperaturas cerca de 725°C ; su velocidad de formación alcanza un máximo entre los 800 y

825 °C llega a ser absolutamente pequeño otra vez en las temperaturas en el rango de 850 °C. La fase cristalina principal de β -*eucryptita* forma núcleos ricos en TiO_2 y posteriormente se transforma a β -*espodumena* a temperaturas sobre los 1000 °C. La velocidad de crecimiento de los cristales de eucryptita llega a ser significativo en las temperaturas cercanas a 825 °C e incrementa con el aumento de la temperatura sobre un rango arriba de éstos.

Este conocimiento de la cinética de la nucleación y del crecimiento se puede utilizar para controlar la microestructura controlando el tratamiento térmico.

2.3.1 Propiedades de los vitrocerámicos.

Las ventajas principales de los materiales vitro-cerámicos sobre la cerámica convencional se asocian a la economía y a la precisión de las operaciones de formación, la ausencia de porosidad en los materiales, y a la ocurrencia de los cristales bien dispersados, muy pequeños cristales tienen las características deseables en los cuerpos cristalizados.

La ausencia de porosidad se relaciona con los pequeños cambios de volumen relativamente implicados en la cristalización de estos sistemas y al hecho de que los cambios en el volumen se pueden acomodar por el flujo. El pequeño tamaño cristalino es resultado de la nucleación abundante alcanzada por la adición de nucleantes a la fusión. Las propiedades particulares del material se pueden programar en gran parte por la selección apropiada de la composición y el tratamiento de la cristalización.

En algunos casos, un material vitro-cerámico no se diseña para sus características en el estado cristalizado sino para la facilidad con la cual los tratamientos de post-cristalización pueden ser efectuados. Un ejemplo es el desarrollo de los materiales vitro-cerámicos cuyas superficies se pueden consolidar fácilmente por el revestimiento o por un proceso de intercambio de iones. El último desarrollo puede ser particularmente complejo, puesto que el tratamiento de intercambio iónico de un cuerpo vitro-cerámico incluye no sólo la

consolidación directa de la fase o de las fases del cristal por un proceso de relleno, sino también los efectos más importantes que implican las fases cristalinas: poner en fase de transformación a las fases de diversos volúmenes y coeficientes de expansión, y en solución sólida en las fases cristalinas ya existentes, cambiaran sus volúmenes y coeficientes de expansión.

2.3.2 Clasificación de los vitrocerámicos.

En función del origen de las materias primas, los materiales se clasifican en:

a) **Materiales Vitrocerámicos a partir de Materias Primas Naturales.**

Globalmente, se consideran como tales a aquellos materiales obtenidos a partir de escorias, rocas y minerales. La terminología mas usada para designar a estos materiales es la de materiales petrúrgicos (o sitals), si bien no es del todo correcta pues el adjetivo petrúrgico indica un tipo de procesado y no un determinado tipo de materia prima. En un primer momento, las investigaciones estaban centradas en la resolución de los problemas que la heterogeneidad de las materias primas planteaba para conseguir vidrios con una composición química homogénea, asimismo, otros factores esenciales, de cuyo control depende la conformación de buenos materiales vitrocristalinos son la temperatura y el tiempo de los tratamientos térmicos realizados: cuanto mayor es la capacidad de cristalización del vidrio y menor la velocidad de crecimiento de los cristales, más fina es la microestructura del producto final. En caso contrario, la microestructura se caracteriza por poseer un menor número de cristales, pero de mayor tamaño.

Actualmente se realizan estudios sobre los efectos producidos por la inclusión de aditivos, tradicionalmente utilizados como catalizadores de la desvitrificación por vía vitrocerámica (P_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3), para obtener materiales con estructuras microcristalinas mas uniformes y mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los mismos. Trabajos recientes desarrollan metodologías que permitan aplicar el proceso vitrocerámico, por vía petrúrgica o bien por vía vitrocerámica, para el reciclado de residuos minerales, escorias y desechos industriales, mezclados o no con otras materias primas naturales o sintéticas, y obtener nuevos materiales que tengan utilidad industrial. Así pues, las posibles aplicaciones industriales de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de materias primas naturales se han ampliado de forma considerable por sus buenas

propiedades tecnológicas, de las cuales cabe destacar por su importancia las inmejorables cualidades que presentan como matrices para el almacenamiento e inmovilización de residuos industriales.

El amplio intervalo de temperaturas y las dificultades propias del procesado, hacen difícil conseguir piezas homogéneas en todos sus puntos en cuanto al tipo y tamaño cristalino de las fases desvitrificadas. Igualmente, la cristalización puede ser sólo superficial o afectar a la totalidad de la masa vítrea considerada. La homogeneidad en las microestructuras de los materiales obtenidos con materias primas naturales, sigue siendo un problema incluso en las actuales plantas de producción con tecnologías avanzadas. Aún así, los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas se caracterizan por su gran inercia química, baja velocidad de lixiviado y conductividad eléctrica (fundamentalmente electrónica), alta resistencia a la abrasión y buena resistencia mecánica. Para obtener piezas de geometría estables y con buenas propiedades, las temperaturas de tratamiento deben de ser inferiores a la temperatura de deformación plástica. La adición de nucleantes hace que, en buena medida, se consigan productos con microestructuras muy finas evitando las deformaciones producidas por crecimientos cristalinos irregulares.

Por las buenas propiedades que pueden obtenerse, los materiales vitrocerámicos presentan una aplicación directa en pavimentaciones industriales y en hidrociclones, también, los tubos de vitrocerámicos de basaltos son óptimos para la protección de tuberías de hierro por su resistencia al desgaste por abrasión en conducciones de suspensión de cenizas o en conducciones de líquidos corrosivos en las industrias químicas. Son, también, muy buenos materiales como matrices para la inmovilización y aislamiento de residuos industriales por sus bajas velocidades de lixiviación y estabilidad química a largo plazo. Además, tienen buenas propiedades eléctricas y magnéticas,¹⁶ y son aptos para la producción de materiales compuestos de fibras + matriz cerámica.

b) Materiales Vitrocerámicos a partir de materias primas de síntesis

Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de materias primas puras, (de síntesis o técnicos), constituyen la mayoría de los vitrocerámicos comerciales. La mayor parte de los vitrocerámicos comerciales existentes, se consiguen a partir de vidrios de silicatos con Li_2O , debido a la elevada intensidad de campo del Li^+ , que favorece la cristalización. Desde los

trabajos iniciales sobre los procesos de nucleación y cristalización en sistemas sencillos, como el de la sílice, y el sistema binario; ¹⁷ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, quizá el mas estudiado haya sido el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, en el cual se obtienen materiales vitrocerámicos cuyas fases mayoritarias (espodumena y eucryptita) presentan unos coeficientes de dilatación muy bajos. Sobre este sistema, son numerosos los estudios realizados para evaluar el comportamiento de su desvitrificación en distintos intervalos térmicos y sobre el papel que juegan diferentes nucleantes. Así, por ejemplo, cuando se utilizan metales del grupo del Pt, se pueden conseguir materiales casi completamente cristalizados tratados primeramente entre $580^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ y luego en el intervalo $700^\circ\text{C}-850^\circ\text{C}$. Estos vitrocerámicos tienen buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Otros sistemas estudiados de los que también se han obtenido materiales vitrocerámicos con buenas propiedades, han sido los sistemas; $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ y $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$.¹⁴

De igual forma, son importantes los vitrocerámicos obtenidos a partir del sistema $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ya que son materiales que combinan sus buenas propiedades dieléctricas con su alta resistencia mecánica y los valores medios y bajos de coeficientes de dilatación térmica. Dichas propiedades se deben a la formación de cordierita en un amplio intervalo de temperaturas. Cuando es utilizado el Pt como nucleante en este sistema, tiene una gran influencia sobre la cinética de la cristalización, fundamentalmente, acelerando la transformación de las distintas fases de cordierita en tiempos más cortos de tratamiento.¹⁴

Asimismo, existe cierta tradición en la obtención de materiales vitrocerámicos con buenas propiedades mecánicas, a partir de la síntesis de minerales, que han servido de base para la utilización de minerales naturales como materias primas útiles en la industria vitrocerámica. Entre las características y propiedades más relevantes de estos materiales tenemos que son muy ligeros, no suelen presentar porosidad y tienen buena resistencia hidrolítica; además, presentan elevada resistencia mecánica con bajos coeficientes de dilatación térmica, muy buena resistencia al choque térmico y buenas propiedades eléctricas.

c) Materiales Vitrocerámicos por vía de sinterización

En estos últimos años, se ha demostrado que por sinterización de polvos de los vidrios de partida, se obtienen materiales vitrocerámicos con notables

mejoras en sus propiedades respecto a los otros tipos de procesado. Además de mejorar la resistencia al desgaste por abrasión, por vía sinterizada se obtienen materiales vitrocerámicos con altas propiedades mecánicas cuando son dopados con pequeñas cantidades (5-10%) de ZrO_2 (zircona parcialmente estabilizada), de forma análoga a los procedimientos que habitualmente se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas de determinados materiales cerámicos. Los intervalos térmicos de tratamiento dependen de las características estructurales y cinéticas de las materias primas y tipo de proceso, aunque pueden variar entre los 800 °C y los 1100 °C durante largos tiempos de tratamiento (hasta 100 horas).

Otros tipos de materiales vitrocerámicos son:

Vitrocerámicos Coloreados: Los vitrocerámicos coloreados se pueden conseguir por coloración de toda la masa del vidrio a través de la adición de óxidos colorantes (Cr_2O_3 , CoO , MoO_3 , V_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , CdO , MnO) o por una modificación de la superficie con vidrios coloreados o capas metálicas. En el primer caso, el color final va a depender de la composición del vidrio, de la concentración del óxido colorante, tratamiento térmico y/o fase cristalina precipitada. Los óxidos colorantes siempre entran a formar parte de la fase cristalina, produciendo cambios en el color del cristal, por lo que el producto final va a tener un color o tono diferente al vidrio de partida.

Vitrocerámicos Orientados: Los materiales vitrocerámicos contienen cristales orientados arbitrariamente, por lo que sus propiedades son independientes de la dirección en la que sean medidas. Si las cristalizaciones son orientadas, los materiales vitrocerámicos pueden ser anisótropos en sus propiedades, tales como conductividad térmica, susceptibilidad magnética, propiedades dieléctricas, etc. La orientación de los cristales se puede originar de diversas formas: a través del moldeado y enfriamiento controlado.

Procesado por Sol-Gel: Se basa en obtener el vidrio original como un sol, lo que se puede conseguir por dos procesos: Desestabilización de una disolución acuosa coloidal e Hidrólisis y policondensación de un compuesto organometálico.

2.4 Preparación de materiales vitrocerámicos.

Los materiales son hechos calentando juntos una mezcla de materia prima (conocida como conjunto) a una temperatura alta suficiente para permitir que los materiales reaccionen el uno con el otro y ayuden el escape de las burbujas del gas proveniente de la fusión; este último proceso se conoce como refinar el vidrio. Sobre la terminación del proceso de refinamiento, el vidrio se enfría de la temperatura de fusión al funcionamiento donde el vidrio tiene un viscosidad mas alta. Los diferentes métodos de formación se pueden aplicar a los vidrios para producir artículos con formas definidas.

2.4.1 Materias primas y preparación.

En general, los vidrios son producidos con la mas alta calidad, con componentes químicos puros o por lo menos una mezcla de mineral puro. Investigación de especímenes, vidrios opticos, y muchos vidrios usados para bajo volumen, y de alta tecnología se producen utilizando productos químicos que pueden ser encontrados en cualquier laboratorio químico. Los productos comerciales a granel, por otra parte, se producen de los minerales, y sus composiciones se enumeran en la tabla siguiente. Los factores gravimétricos, que permiten el cálculo de los componentes para producir el cristal deseado por unidad de peso de materia prima, también se enumeran en esta tabla

Tabla. 1. Materias primas para la fabricación de vitro-cerámicos

Common Name	Nominal Composition	Gravimetric Factor*
Albite feldspar	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}=8.46$ $\text{Al}_2\text{O}_3=5.14$ $\text{SiO}_2=1.45$
Alumina	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3=1.00$
Alumina hidrate	$\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3=1.53$
Anorthite feldspar	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$	$\text{CaO}=4.96$ $\text{Al}_2\text{O}_3=2.73$ $\text{SiO}_2=2.32$
Aplite	Alkali lime feldspar	Varies with exact composition
Aragonite	CaCO_3	$\text{CaO}=1.78$
Bone ash	$3\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ or $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{CaO}=1.84$ $\text{P}_2\text{O}_5=2.19$

Incorporación de material arcilloso con plata en sistema vitrocerámico

Barite (barytes)	BaSO ₄	BaO=1.52
Borax	Na ₂ O-2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	Na ₂ O=6.14 B ₂ O ₃ =2.74
Anhydrous borax	Na ₂ O-2B ₂ O ₃	Na ₂ O=3.25 B ₂ O ₃ =1.45
Boric acid	B ₂ O ₃ .3H ₂ O	B ₂ O ₃ =1.78
Burnt dolomite	CaO-MgO	CaO=1.72 MgO=2.39
Caustic potash	KOH	K ₂ O=1.19
Caustic soda	NaOH	Na ₂ O=1.29
Cryolite	3NaF-AlF ₃	NaF=1.67 AlF ₃ =2.50
Cullet	Scrap glass	Varies with exact composition
Dolomite	CaCO ₃ -MgCO ₃	CaO=3.29 MgO=4.58
Fluorspar	CaF ₂	CaF ₂ =1.00
Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	CaO=3.07
Kyanite	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Varies with exact composition
Lime (quick lime)	CaO	CaO=1.00
Limestone (calcite)	CaCO ₃	CaO=1.78
Litharge (Yellow lead)	PbO	PbO=1.00
Microcline	K ₂ O-Al ₂ O ₃ -6SiO ₂	K ₂ O=5.91 Al ₂ O ₃ =5.46 SiO ₂ =1.54
Nepheline	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -2SiO ₂	Na ₂ O=2.84 Al ₂ O ₃ =1.73 SiO ₂ =1.47
Nepheline syenite	Mixture of nepheline and feldspars	Varies with exact composition
Niter (saltpeter)	KNO ₃	K ₂ O=2.15
Potash	K ₂ O or K ₂ CO ₃	K ₂ O=1.00 K ₂ O=1.47
Red lead	Pb ₃ O ₄	PbO=1.02
Salt cake	Na ₂ SO ₄	Na ₂ O=2.29
Sand	SiO ₂	SiO ₂ =1.00

(Glassmaker's sand)

Slag	Blast furnace waste glass	Varies with exact composition
Slaked lime	$\text{CaO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}=1.32$
Soda ash	Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{O}=1.71$
Soda niter	NaNO_3	$\text{Na}_2\text{O}=2.74$
(Chile saltpeter)		
Spodumene	$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}=12.46$ $\text{Al}_2\text{O}_3=3.65$ $\text{SiO}_2=1.55$
Whiting	CaCO_3	$\text{CaO}=1.79$

Sin importar la fuente de los componentes usados para producir un vidrio específico, el conjunto de materiales usados se pueden dividir en cinco categorías en base a su papel en el proceso¹⁷: formador de vidrio, fundentes, modificador de propiedades, colorante y agente eliminador de burbujas. El mismo compuesto se puede clasificar en diversas categorías cuando es utilizado para diversos propósitos. Alúmina, por ejemplo, sirve como formador de vidrio para vidrios de aluminato, pero es considerado un modificador de propiedades en la mayoría de los vidrios de silicatos.

El óxido de arsénico puede ser considerado como un formador de vidrio o agente eliminador de burbujas, dependiendo del propósito para el cual se ha agregado a la mezcla.

El componente más esencial para cualquier conjunto de vidrios es siempre el formador de cristal. Cada vidrio contiene uno o más componentes que sirven como fuente primaria para la estructura. Mientras estos componentes son comúnmente designados como formadores de vidrio, también pueden ser llamados *formadores de red* u *óxidos formadores de vidrio* en muchos de los casos. La identificación de estos componentes generalmente sirve como base para dar un nombre genérico a los vidrios. Si en una muestra específica la mayoría de los formadores de vidrio es silica, por ejemplo, este vidrio es llamado

un silicato. También si esta presente una menor cantidad de óxido de boro además de la silica, la muestra es llamada un vidrio de borosilicato.

Los formadores de vidrio primarios en los vidrios comerciales son la silica (SiO_2), óxido bórico (B_2O_3), y el óxido fosfórico (P_2O_5), todos forman los componentes principales del vidrio. Una gran cantidad de otros compuestos pueden actuar como formadores de vidrio bajo ciertas circunstancias, incluyendo GeO_2 , Bi_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , TeO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 y V_2O_5 .

Con excepción del GeO_2 , estos óxidos no forman vidrios tan fácilmente por ellos mismos al menos que sean apagados o el vapor sea depositado rápidamente, pero pueden servir como formadores de vidrio si son mezclados con otros óxidos. Los elementos S, Se, y Te actúan como formadores de vidrio para vidrios de chalcogenida. Los vidrios de haluro pueden ser hechos en varios sistemas, con diferentes compuestos actuando como formadores de vidrio, los dos más comunes formadores de vidrio de haluro son BeF_2 y ZrF_4 .

Aunque el número posibles de composiciones de cristal es inlimitada, el extenso volumen de vidrios comerciales se basa en la silica como formador de vidrio. Mientras la silica por ella misma forma excelentes vidrios, con una amplia gama de aplicaciones, el uso de silica pura para las botellas de vidrio, ventanas, y otras aplicaciones comerciales sería altamente costoso debido a la temperatura tan elevada de fusión ($>2000\text{ }^\circ\text{C}$) requerida para producir vidrios de silica.

La producción de vidrios de silicato requiere la adición de un *fundente* para reducir la temperatura del proceso dentro de los límites prácticos, por ejemplo, $<1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Los fundentes más comunes son los óxidos del alcali, especialmente Na_2O (soda), y PbO . La mayoría de los vidrios comerciales contienen soda, incluyendo los utilizados para envases y ventanas. El óxido de potasio es también usado para vidrios comerciales, mientras que el óxido de litio es usado en un gran número de los vitro-cerámicos comerciales. Los óxidos de rubidio y cesio son frecuentemente utilizados en estudios de laboratorio debido a la tendencia de cambiar el comportamiento del óxido de alcali presente en vidrios,

son raramente utilizados en productos comerciales debido a su alto costo. PbO , que es un excelente fundente, su uso es muy limitado debido a la preocupación respecto a la toxicidad de los metales pesados. PbO es especialmente usado en la disolución de cualquier material refractario o partículas impuras que pueden causar defectos en el vidrio final.

Mientras que la adición de fundentes de sílica reduce los costos en la formación de cristales, la adición de grandes cantidades de óxidos de álcali da lugar a la degradación de muchas propiedades. Particularmente, la durabilidad química de los vidrios de silicato que contienen grandes concentraciones de óxidos de álcali se degradan al punto donde ya no pueden ser utilizados para envases, ventanas, o fibras de aislamiento. La degradación de las propiedades es usualmente contrarrestada con la adición de *modificadores de propiedades* que incluye los óxidos metálicos y de transición de la tierra alcalina y el más importante el óxido de aluminio (alúmina). Mientras estos óxidos contrarrestan parcialmente la reducción de la temperatura en el proceso debido a la adición de fundentes, también mejoran muchas de las propiedades de los vidrios resultantes. Las propiedades son modificadas o ajustadas por el cuidadoso control en la cantidad y concentración de estos óxidos para obtener exactamente los resultados deseados.

Puesto que muchos de estos óxidos son realmente fundentes muy débiles para la sílica, y los modificadores de propiedades generalmente son añadidos en pocas cantidades, su uso no nos lleva a altas temperaturas de procesamiento.

Los *colorantes* se usan para controlar el vidrio final. En la mayoría de los casos, los colorantes son óxidos de los metales de transición 3d o las tierras raras 4f¹⁷. Los óxidos de uranio fueron utilizados una vez como colorantes, pero su radioactividad reduce su ventaja para la mayoría de las aplicaciones. El oro y la plata también son utilizados para producir color con la formación de coloides en los vidrios. Los colorantes se utilizan solamente si el control del color del vidrio se desea, y están generalmente presentes en pequeñas cantidades. Los óxidos de hierro, que son impurezas comunes en las arenas utilizadas para producir los vidrios comerciales de silicato, actúan intencionalmente como colorantes en

muchos de los productos. Cuando los colorantes son utilizados para contrarrestar el efecto de otros colorantes para producir un vidrio ligeramente gris, estos son llamados decolorantes.

Finalmente, *los agentes eliminadores de burbujas* se agregan al conjunto de formadores de vidrio para promover la remoción de burbujas desde la fusión. Los agentes eliminadores de burbujas incluyen los óxidos de arsénico y antimonio, nitrato de potasio y sodio, NaCl, fluoruros tales como CaF_2 , NaF, y Na_3AlF_6 y un número de sulfatos. Estos materiales están generalmente presentes en pequeñas cantidades (<1 wt %) y son utilizadas como si tuvieran un efecto menor sobre las propiedades del vidrio final. Su presencia, sin embargo, es esencial en muchos vidrios comerciales, ya que es altamente costoso producirlos sin la adición de agentes eliminadores de burbujas que redujeran el contenido de burbujas indeseables en el producto final.

2.4.2 Fusión y Conformación.

Aunque los vidrios se puedan hacer por una gran variedad de métodos, la extensa variedad son todavía producidos por fusión de los componentes horneados a elevadas temperaturas. Este procedimiento implica siempre la selección de materias primas, el cálculo de las proporciones relativas de cada uno para utilizar en el horneado, pesando y mezclando estos materiales para proporcionar una materia prima homogénea.

Durante el proceso inicial de calentamiento, estas materias primas sufren una serie de cambios físicos y químicos para producir la fusión. La conversión de este derretimiento a un líquido podría requerir de un procedimiento adicional, incluyendo la remoción de cualquier remanente del horneado, impurezas y burbujas. La producción de productos comerciales requiere la formación de formas específicas así como también tratamientos térmicos para quitar las tensiones generadas durante el proceso de enfriamiento o los vidrios producidos forzados por el templado térmico.

El vidrio se puede derretir en crisoles o pots, pero para la producción en grande la fusión se realiza en los hornos continuos en los cuales un baño del vidrio fundido es llenado continuamente cargando el conjunto en un horno mientras que el vidrio fundido se quita para formarse en el otro extremo del horno.

Los materiales refractarios de alto grado se utilizan para en la construcción del envase para que el vidrio fundido reduzca al mínimo los cambios en la composición del vidrio debido su corrosión sobre los materiales refractarios. Los materiales refractarios usados incluyen la arcilla refractaria o tipo silimanita de alto grado; son materiales que consisten principalmente la mullita. Además, los materiales refractarios fundidos en horno eléctrico basados en las composiciones del mullita-zirconia son de uso frecuente. En casos especiales un horno platino-alineado del tanque puede ser utilizado.

Las temperaturas altas en el horno en la fusión del vidrio aseguran que ocurran las reacciones vigorosas. Los carbonatos del álcali reaccionan con la sílica en compañía del dióxido de carbono, los carbonatos de la tierra alcalina precipitan y los óxidos toman su lugar dentro de la solución frente a los hidratos y nitratos que también precipitan, permitiendo que los óxidos resultantes se combinen con la fusión del sílice. La agitación violenta de la masa fundida ocurre debido a los gases de escape y éstos ayudan mezclando y manteniendo la reacción a una velocidad alta.

Eventualmente, la solución y la fusión completas de los materiales se efectúan y sigue siendo el proceso de refinamiento o de liberación de burbujas de fusión. La velocidad de subida de una burbuja es proporcional al cuadrado de su diámetro de modo que las burbujas grandes subirán más rápidamente que las finas. Por esta razón los agentes de refinamiento se incluyen en el conjunto del cristal, la función de estos es desarrollar el gas en las últimas etapas durante el proceso de fusión y producir así las burbujas grandes barren el claro derretimiento de burbujas finas. Los agentes del refinamiento incluyen a los trióxidos del arsénico y de antimonio. Un cierto refinamiento ocurre debido a las burbujas de gas que se redisuelven en la fusión cuando se enfría, y el vidrio

podría contener cantidades apreciables de gases disueltos tales como dióxido de carbono, oxígeno y dióxido de sulfuro. La etapa del refinamiento es seguida por el enfriamiento del vidrio a su temperatura de trabajo, que puede ser varios grados debajo de la temperatura del refinamiento. En hornos de tanque esto es logrado haciendo fluir el vidrio en un compartimiento separado del enfriamiento del horno. Aquí el vidrio será traído a una temperatura uniforme donde posiblemente poseerá una viscosidad uniforme.

2.4.3 Nucleación y cristalización controlada.

La **cristalización** puede definirse como el proceso en virtud del cual, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable, con una ordenación geométrica regular²³. **Nucleación** ocurre cuándo una partícula sólida se forma dentro de un líquido. Puede ser de dos tipos: homogénea, si los núcleos se originan a partir de los propios constituyentes del fundido y son de la misma composición química que la fase cristalina que se desarrolle sobre ellos; o heterogénea, si los núcleos se forman sobre partículas ya existentes de composición ajena a la del fundido, debidas por ejemplo, a impurezas, o sobre interfases correspondientes a las superficies que limitan el fundido¹⁵.

El proceso vitro-cerámico abarca la preparación de un vidrio homogéneo, formar la forma del vidrio para producir los artículos requeridos y, finalmente, el uso de un proceso controlado de tratamiento térmico para convertir el vidrio en un vitro-cerámico microcristalino.

El objetivo del proceso de tratamiento térmico es convertir el vidrio en una cerámica microcristalina teniendo características superiores a las del vidrio original. Es especialmente importante alcanzar una alta fuerza mecánica y puesto que esto es favorecida por una microestructura de grano fino, la intención es producir un vitro-cerámico que contenga cristales de pequeñas dimensiones. La producción de una gran cantidad de pequeños cristales mas bien que un número más pequeño de cristales relativamente gruesos plantea el requisito para la nucleación eficiente y ésto significa que el control cuidadoso se debe efectuar sobre la etapa de la nucleación del tratamiento térmico.

Teniendo nucleado el vidrio, es necesario incrementar la temperatura para permitir el crecimiento cristalino sobre los núcleos. La velocidad del incremento de la temperatura también será cuidadosamente controlada puesto que será necesario evitar la deformación del vitro-cerámico. Si la velocidad de calentamiento es demasiado alta, la velocidad de crecimiento cristalino puede no ser suficientemente rápido para asegurar que un “esqueleto cristalino rígido” está presente en todas las temperaturas.

Con calentamiento más lento, la deformación no debe ocurrir puesto que, aunque haya una proporción elevada de la fase cristalina presente, ésta disminuirá progresivamente conforme la temperatura es controlada, siendo substituida por las fases cristalinas más refractarias. Además de su efecto indeseable por causar deformación, el calentamiento rápido debe ser evitado puesto que puede agrietar al vitro-cerámico. Este peligro se presenta porque algunos de los cristales formados tienen diversas densidades a partir de la fase de cristal y el cambio de volumen que acompaña la cristalización puede dar lugar a la generación de tensiones en la fase y fases del cristal. Con un calentamiento lento estas tensiones son relevadas por el flujo viscoso de la fase de cristal.

El aumento lento de la temperatura continuará hasta una temperatura límite superior, sea alcanzada, designada como la temperatura superior de cristalización. Esta temperatura es en la cual la cristalización procederá rápidamente sin llevar a la deformación al vitro-cerámico debido al ablandamiento de la fase de cristal residual o a la fusión de la fase cristalina menos refractaria. Manteniendo al vitro-cerámico en la temperatura superior de la cristalización por un período conveniente, la cristalización casi completa puede ser alcanzada de modo que solamente una proporción muy pequeña de una fase cristalina residual esté presente.

Una idea clara de las varias etapas del proceso del tratamiento térmico será obtenida por la referencia a la figura que representa un ciclo ideal del tratamiento térmico para un vitro-cerámico. La primera fase del proceso implica el calentar el vidrio de la temperatura ambiente a la temperatura de la nucleación.

Hablando en términos generales, la velocidad de calentamiento empleado aquí no es crítico referido al proceso de la cristalización. Esta limitado principalmente por los requisitos que las tensiones peligrosamente altas pudieron causar.

El grueso del cristal determinará principalmente la velocidad en que puede ser empleada, aunque el coeficiente de expansión termal del vidrio también haga una parte ya que, los vidrios con coeficientes bajos de expansión pueden soportar gradientes de temperatura más altos sin agrietarse que los vidrios con altos coeficientes de expansión. Normalmente las velocidades de calentamiento entre 2° y 5°C por minuto serán empleadas, aunque para la cristalería fina las velocidades de 10°C por minuto pueden ser usadas con seguridad.

La temperatura óptima de la nucleación parece generalmente estar dentro del rango de temperaturas que corresponden con viscosidades en equilibrio de 10^{11} a 10^{12} . La temperatura dentro de rango que dé la nucleación óptima es determinada por la experimentación.

Después de la etapa de la nucleación, la temperatura del vidrio se aumenta a una velocidad controlada suficientemente lenta para permitir que el crecimiento cristalino ocurra de modo que no deforme al cristal. La cristalización ocurre cada vez más rápidamente como la temperatura del liquidus en fase cristalina predominante pero, para prevenir la deformación en los primeros tiempos cuando predomina la fase de cristal se emplea una velocidad de calentamiento que generalmente no excede 5°C por minuto.

La temperatura superior de cristalización para un vitro-cerámico se elige para poder alcanzar la cristalización máxima sin llevar a la deformación excesiva el material. La temperatura en la cual el producto final se deformará apreciablemente corresponde a la temperatura del liquidus de la fase cristalina predominante desde el aumento de la temperatura sobre este liquidus hasta la fase por redisolver. La temperatura superior de cristalización será más baja que la temperatura en la cual la fase cristalina predominante se redisolverá por un intervalo conveniente, usualmente de 25 a 50°C .

2.4.3.1 Factores que determinan la estabilidad de los vidrios.

Todos los vidrios son sustancias metastables y para los vidrios ordinarios el estado de equilibrio a temperatura ambiente sería el estado cristalino. El fracaso de los vidrios para cristalizar cuando estos son enfriados desde sus temperaturas de fusión levanta cuestiones de gran importancia científica y considerar los factores que gobiernan la estabilidad de los vidrios es relevante al campo de los vitreo-cerámicos.

Hay dos posibles razones para la falta de fusiones en enfriamiento al cristalizar. O la velocidad de nucleación es muy pequeña o la velocidad de crecimiento de cristales sobre los núcleos es insignificante en todas las temperaturas. No es fácil decidir cuál de estos factores es el más importante y no hay razón aparente por la que la nucleación y la velocidad de crecimiento no podrían ser igual de importantes, un parámetro quizás es el factor dominante para algunos vidrios mientras que el otro puede ser más importante en otros casos.

Se supone generalmente que la nucleación heterogénea es poco probable que ocurra durante el enfriamiento de vidrios normales porque el vidrio fundido es un buen solvente para la mayoría de los tipos de "suciedad accidental". Podemos considerar esta creencia como razonable porque la catálisis más potente de la nucleación para la formación de silicatos cristalinos sería probablemente las sustancias que están cercanas en estructura cristalina a los silicatos y por lo tanto muy probablemente serían silicatos ellos mismos. Éstos por supuesto serían rápidamente disueltos por la fusión del vidrio. La nucleación heterogénea puede ser el precursor a la desvitrificación del vidrio si las partículas extranjeras se ponen en contacto con el vidrio bajo condiciones donde no podrían ser disueltas.

La nucleación homogénea formadora de vidrios líquidos también puede ser considerada como improbable porque la energía de activación de la difusión está relativamente arriba incluso en temperaturas altas y aumenta mientras baja la temperatura. Bajo estas circunstancias, es posible enfriar la fusión a través de la zona de temperatura "peligrosa" en la cual la nucleación puede ocurrir sin un

suficiente número de núcleos estables desarrollados. Por supuesto, el tiempo que el vidrio pasa en la zona crítica de la temperatura sería importante en la determinación de si la nucleación ocurre, pero usualmente los vidrios serán enfriados rápida y completamente por esta zona.

Si la velocidad de crecimiento cristalino fuera el factor sobresaliente en la determinación de la estabilidad de un vidrio, asumiendo que la nucleación homogénea pueda ocurrir, debemos considerar que sea posible enfriar el vidrio a través de rango de temperatura crítica sin encontrar desvitrificación ya que la velocidad de crecimiento cristalino, como la velocidad de nucleación, baja hasta cero a una temperatura donde la viscosidad comienza a ser muy alta previniendo el proceso de difusión y controlando el crecimiento de cristales. Debajo de esta temperatura el vidrio está para todos los propósitos prácticos totalmente estable.

Así si la velocidad de nucleación o la velocidad de crecimiento de cristales está siendo considerada como el máximo factor que gobierna la estabilidad de un cristal, es el rápido aumento de la viscosidad con descensos de la temperatura lo que previene eficazmente la formación de cristales. Por esta razón, los vidrios de silicatos son útiles ya que tienen altas viscosidades a la temperatura del líquido, la temperatura en la cual la fase cristalina primaria puede existir en un equilibrio con el vidrio líquido. Las temperaturas bajas de los líquidos favorecen la estabilidad del vidrio y los vidrios de silicatos -cal sodada comerciales tienen temperaturas del líquido en la región de 900 to 1000 °C. Esta composición tiene en la fase de campo donde la devitrificación ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) es la fase primaria, y, por supuesto, el requisito esencial para formar un vidrio satisfactorio es que este compuesto no cristalice hacia afuera durante el enfriamiento del vidrio.

2.4.4 Desvitrificación.

La desvitrificación implica el crecimiento del material cristalino en el cristal. Si la desvitrificación ocurre durante la formación del vidrio tiene un efecto muy perjudicial puesto que puede llevar a cambios repentinos e imprevisibles de la viscosidad^{6,17}. La desvitrificación puede ocurrir debido a la selección de una composición de cristal inadecuada, aunque esto es inverosímil ya que la composición de vidrios comerciales se elige cuidadosamente para ser resistente a la desvitrificación. Sin embargo, si la composición ha sido localmente cambiada debido al contacto prolongado y reacción con los materiales refractarios estancados en regiones del horno fusor, la desvitrificación puede ocurrir. Los procesos de formación de vidrio que exigen el retener el vidrio por largos períodos dentro de la zona “crítica” de temperaturas donde el crecimiento cristalino podría ocurrir deben ser evitados. Para algunos vidrios, que no son particularmente estables hacia la desvitrificación, puede haber limitaciones con respecto a los procesos de formación que pueden ser utilizados y solamente estos procesos permiten que el enfriamiento rápido a través de la zona crítica de la temperatura sean aplicables. Esta situación puede existir para algunas composiciones de un cristal en especial utilizadas para la producción de vitrocerámicos.

Si bien la base del proceso vitro-cerámico es lograr la desvitrificación de vidrios, este proceso debe ser controlado para asegurarse de que el material final tiene la microestructura y propiedades correctas.

La desvitrificación prematura, ocurrida durante la formación del vidrio, es altamente indeseable y debe ser evitada. El crecimiento cristalino en esta etapa resulta muy poco probable para la formación de una estructura de grano fino que se requiere, es más probable dar lugar a la formación de una estructura gruesa con muy pocos cristales grandes. Tal material sería mecánicamente débil y sería de poco valor práctico.

En la desvitrificación de vidrios ordinarios durante el recalentamiento, la superficie parece jugar y es completamente probable que la cristalización sea

iniciada en la superficie. Una de las razones por las que el desarrollo de cristales comience en la superficie podría ser que la composición química del vidrio en la superficie difiera apreciablemente que la del interior. La pérdida de componentes volátiles de la superficie del cristal durante la fusión podría explicar la diferencia de la composición; esos componentes bajan la energía superficial y tienden a ser concentrados en la superficie.

La presencia de burbujas de gas o de partículas extranjeras dentro del interior del vidrio podrían también llevar a cabo una desvitrificación más rápida en las regiones circundantes. La inhomogeneidad total del vidrio da lugar a regiones inestables de composición variada que afectan el curso de la desvitrificación.

Debe quedar claro que la desvitrificación que ocurre durante el recalentamiento de vidrios normales es en gran parte un proceso incontrolado dependiendo de los efectos tales como la presencia, en particular de regiones en la superficie, o las partículas extranjeras que pueden actuar como catálisis de la nucleación. Casi siempre, de cristal desvitrificado de esta manera demuestra una estructura característica después de terminado el proceso de cristalización. El cristal crece hacia adentro de la superficie bajo la forma de agujas y completamente orientados a 90° a la superficie del cristal para los dos frentes reuniendo el crecimiento cristalino al centro del vidrio. Los cristales son generalmente grandes y el efecto de la orientación es tal que el material será mecánicamente débil.

2.4.5 Crecimiento de los cristales.

La cristalización controlada del vidrio involucra al crecimiento de cristales así como a la nucleación. La velocidad de crecimiento lineal de un cristal depende de la formación de un núcleo bidimensional de suficiente tamaño en la cara cristalina seguida por el crecimiento de éste como capa en dicha cara. La formación de un núcleo bidimensional está regida por factores similares a los que controlan el volumen de un núcleo discutido anteriormente.

Para que el crecimiento ocurra, el material debe difundirse hacia la cara cristalina sobre una cierta distancia, excepto en casos donde la fusión del vidrio cristalice para su propia composición y esto sería relativamente raro en vidrios. De este modo la energía de activación para la difusión representa una barrera para el crecimiento del cristal. Se puede desarrollar una expresión para la velocidad de crecimiento cristalino, I , de la forma:

$$I = A \exp \left[- \frac{CT_1}{H(T_1 - T)\kappa T} - \frac{Q}{\kappa T} \right]$$

donde:

A y C son constantes,

T_1 es la temperatura líquida

T temperatura intermedia entre el líquido y la fase sólida

H es el calor de condensación entre dos dimensiones

Q es la energía de activación para la difusión.

El crecimiento es cero a la temperatura del líquido e incrementa rápidamente con el creciente subenfriamiento debido al efecto del primer término en el exponencial.

Este efecto es opuesto por el segundo término en el exponencial y el efecto combinado da lugar a una velocidad de crecimiento máxima con el aumento del subenfriamiento. Así la expresión de la velocidad de crecimiento sirve para

explicar, cualitativamente por lo menos, la forma experimental de las curvas de crecimiento cristalino para los líquidos viscosos tales como vidrios¹⁷.

La velocidad de crecimiento de cristales se puede controlar en ciertos casos por la velocidad de flujo o el calor lejos del crecimiento cristalino. Esta situación se presenta cuando la velocidad de liberar calor o cristalización aumenta la temperatura de la interfase cristal-liquido suficientemente para bajar la velocidad de crecimiento. En tales casos la conductividad termica de las fases influencia la velocidad de crecimiento cristalino.

Hay otros aspectos del proceso del crecimiento cristalino que se entienden menos que éstos ya discutido y algunos de éstos son indudablemente de importancia con respecto a la cristalización de vidrios. Por ejemplo, hay evidencia en ciertos casos que las impurezas en la fase madre pueden inhibir la producción cristalina. El efecto de las impurezas puede ser doble. Pueden inhibir el crecimiento cristalino y este efecto puede ser específico a las superficies cristalinas en particular. Además, al parecer las impurezas pueden inhibir la nucleación. Así para los vidrios de varios componentes la situación puede ser extremadamente compleja puesto que muchas "impurezas" estarán presentes y algunas de éstas pueden promover la nucleación y el crecimiento cristalino mientras que otras ejercerán efectos inhibidores.

2.4.6 Efecto de Plata en materiales.

El uso de plata metálica bajo la forma de dispersión coloidal como colorante de cristales ha sido muy conocido. Su principal uso ha consistido en la coloración del vidrio para producir colores amarillos o ambar. La plata en su estado iónico es menos estable en el vidrio que el cobre de modo que para los vidrios de silicato que contienen más el de 1% de plata, la precipitación del metal ocurrirá incluso si la fusión ocurre bajo condiciones oxidantes. En ciertos vidrios de fosfato, del 10 al 15% de iones plata se pueden mantener en solución. Parece que cuando un vidrio que contiene plata se derrite bajo condiciones oxidantes una elevada parte de la plata está presente como iones de Ag⁺ y participan en la

estructura de cristal como modificadores de red ocupando los sitios estructurales similares a éstos ocupados por los iones de sodio. La plata bajo la forma de iones no contribuye al color. Los átomos de plata son también descoloridos pero su presencia se puede demostrar por la fuerte fluorescencia que ocurre cuando el vidrio es irradiado por la luz ultravioleta.

El equilibrio entre los iones de Ag^+ y los átomos del Ag es determinado por factores como por ejemplo: la presencia de agentes reductores u oxidantes en el conjunto del cristal o de la naturaleza en la atmósfera del horno; la temperatura de fusión, el incremento de las temperaturas a favor de la reducción del estado metálico; la composición base del vidrio que, además, influencia la solubilidad de la plata metálica. Si es enfriado un vidrio que contiene plata éste puede ser obtenido en condiciones casi descoloridas pero cuando se recalienta “pega” para dar un color ambar-amarillento. La formación del color se debe a la agregación de los átomos de plata para formar núcleos seguido por el crecimiento de estos núcleos a un tamaño donde sean capaces de causar la absorción selectiva de la luz que pasa a través del vidrio. Levemente reduciendo las condiciones deseables durante la fusión de la plata contenida en el vidrio especialmente si la base del vidrio es del tipo soda-cal-silica. El óxido es otra vez un componente útil puesto que parece aumentar la solubilidad de la plata metálica en el vidrio a temperaturas altas y puede también llevar acabo la reducción de los iones de Ag^+ sorprendentemente.



OBJETIVOS Y METAS



3.1. Objetivo Principal

El presente trabajo de investigación esta enmarcado dentro de una línea que permite dar continuidad a la línea de materiales cerámicos, utilizando materia prima no convencional en el proceso. Particularmente, el presente trabajo pretende poner a punto la formulación de materiales vítreos de los sistemas vitrocerámicos tradicionales en donde se incluyan los compuestos: SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O y MgO , con la variante de incluir como fuente de materia prima un material arcilloso que contiene dentro de su composición Plata ubicado en la ciudad de Taxco, Guerrero y de donde los artesanos extraen la Plata para su posterior comercialización. Así, se pretende el buscar una alternativa en materia prima para la elaboración de materiales que puedan ser aplicados ya sea como materiales vitrocerámicos para su uso en recubrimiento de cerámicas, en la industria de la construcción para pavimento y/o revestimiento 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 que incluyan; SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O .
- c) Preparación de materiales muestra utilizando como fuente de materia prima de grado reactivo Al_2O_3 , Li_2O , MgO y material arcilloso como materia prima alterna de SiO_2 .
- 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.

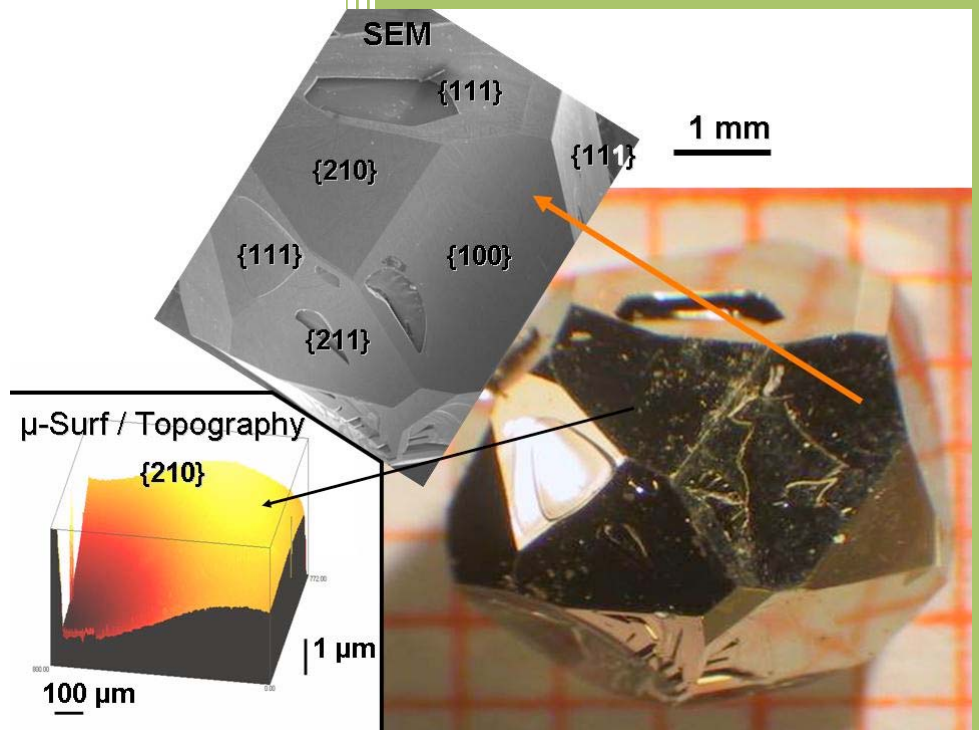
3.2.2. En orden mediano:

- a) Procediendo con los objetivos medianos, 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 del sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$.
- 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 Iberoamerica (CYTED).



MATERIALES Y METODOS

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; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$.

4.1.2. Elaboración de serie de materiales.

Se han seleccionado una formulación basados en composiciones de materiales vitrocerámicos comerciales a base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, en donde se utiliza material arcilloso con presencia de ión plata y se incluye este material como fuente de SiO_2 .

En la Tabla 2, se ofrecen las respectivas composiciones químicas investigadas, en donde las cantidades de Al_2O_3 , MgO , Li_2O son de reactivo grado industrial y el material arcillo se utiliza como fuente de SiO_2 .

Tabla 2.
Composiciones Químicas (%P).

Material	SiO_2 Material arcillosos	Al_2O_3	MgO	Li_2O	B_2O_3	P_2O_5	Material arcilloso con plata
M-1	69.62	--	6.66	10	6.09	2.86	4.76
M-2	64.46	--	14.76	12.95	--	2.86	4.76
M-3	61.62	7.33	11.14	12.3	--	2.86	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 19.



Figura 19. 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 °C por un periodo de 60 minutos con una velocidad de calentamiento de 2 °C por minuto en un Horno Termoline de alta temperatura (1700 °C) equipado con un controlador automático. El enfriamiento de la masa vítrea se realizó a velocidad de 2 °C hasta llegar a 900 °C y se estabiliza por espacio de 240 min. Posteriormente el material obtenido se trata nuevamente a 900 °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

La difracción de Rayos X es una herramienta muy útil para la identificación de fases en materiales orgánicos o inorgánicos, minerales, cerámicos, metales, aleaciones, polímeros, etc.; siempre que presente un cierto ordenamiento periódico. Esta identificación se realiza debido a que la fase sólida de cada elemento o compuesto presenta un patrón de difracción característico, siendo este una huella dactilar que identifica a dicho material. Esta característica es importante pues permite la diferenciación de compuestos que presentan la misma composición química pero distinta disposición espacial de los átomos²⁶.

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 20, 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_{∞} correspondiendo a las diferentes pérdidas de energía en los choques individuales.

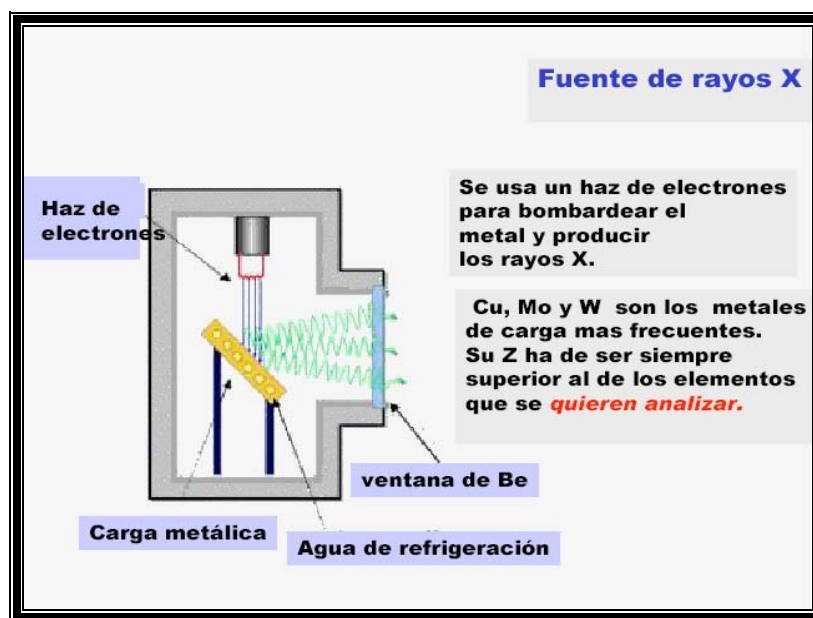
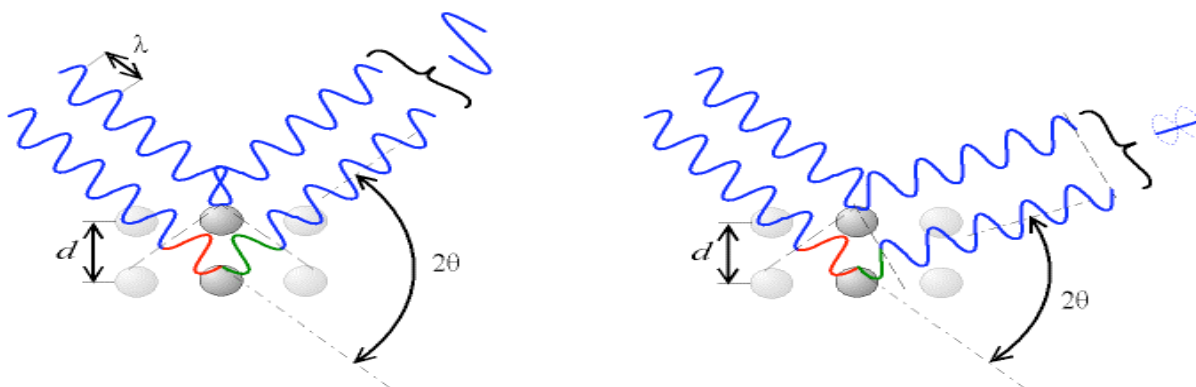


Figura 20. Esquema de un tubo de Rayos-X.

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.



a) Interferencia constructiva

b) Interferencia destructiva

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 21).

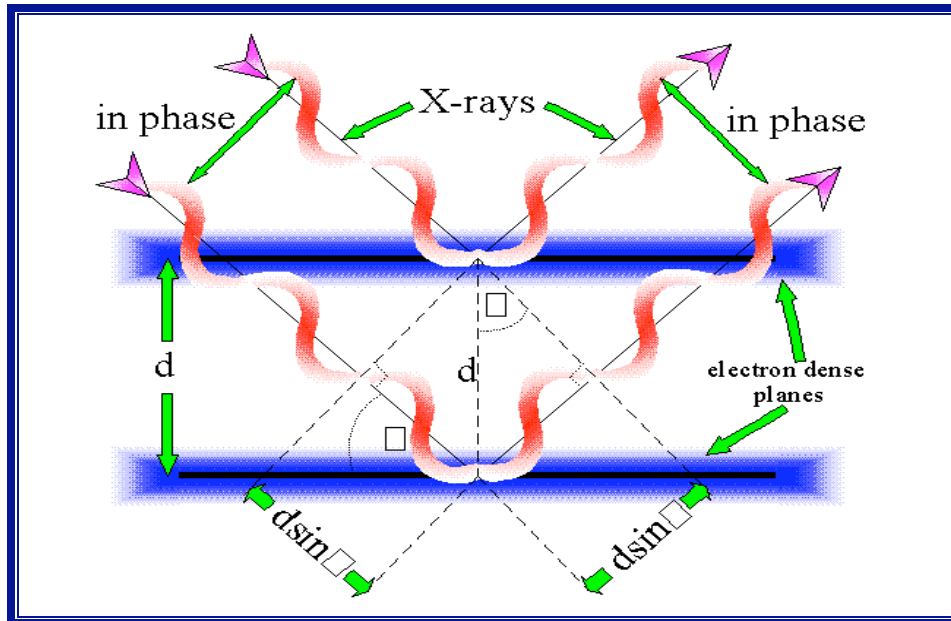


Figura 21 . Derivación de la ley de Bragg para difracción de Rayos X.

La ley de Bragg expresa la condición de interferencia constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π .

$$xy = yz = d \sin \theta$$

Entonces

$$xyz = 2d \sin \theta$$

Pero para que se cumpla la interferencia constructiva

$$xyz = n\lambda$$

Por lo tanto

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ley de Bragg}$$

Donde

n = número entero,

λ = longitud de onda de los Rayos X,

d = distancia entre los planos de la red cristalina,

θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Si los ángulos de incidencia son diferentes al ángulo de Bragg el haz reflejado está fuera de fase y la interferencia es destructiva ocurriendo una cancelación del mismo.

Hay que señalar que los rayos-X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia corresponde 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 consisten 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 22).

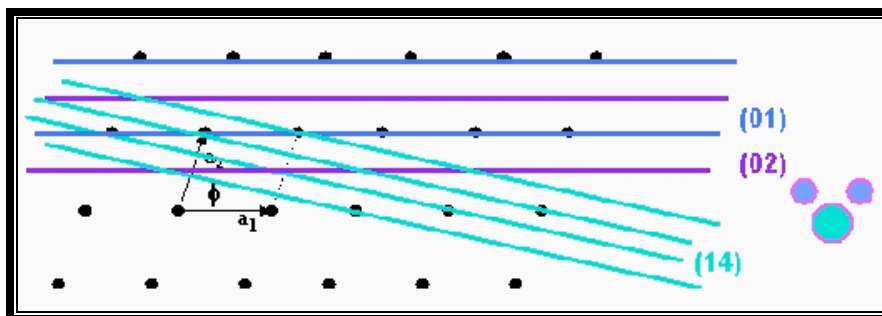


Figura 22. Difracción de rayos-X por un cristal.

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)

Las señales producidas por electrones Auger y fotones de diferente energía, son obtenidas de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra, y estos volúmenes de emisión son función de la energía del rayo electrónico E_0 y del número atómico Z de la muestra. De hecho la resolución para una señal, en particular en la microsonda o MEB, es determinada principalmente por su volumen de excitación y no por el tamaño del haz electrónico.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente importantes en microscopia de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

La intensidad de las emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra dando una tonalidad diferente, pero en el caso de los electrones retrodispersados depende del número atómico de los elementos que componen la muestra.

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se basa en la interacción de los electrones acelerados que inciden sobre una muestra, para liberar electrones

secundarios. La energía liberada de cada electrón secundario es una característica de su enlace.

La configuración básica del MEB consiste en una columna al vacío en cuya parte superior contiene la fuente de electrones primarios acelerados. Estos electrones son concentrados por lentes magnéticas ubicadas a lo largo de la columna y deflectadas de forma controlada con campos electromagnéticos, para realizar un barrido sobre un área determinada del espécimen. Al chocar contra la muestra, se extraen electrones secundarios de la misma energía y son registrados por el detector, que

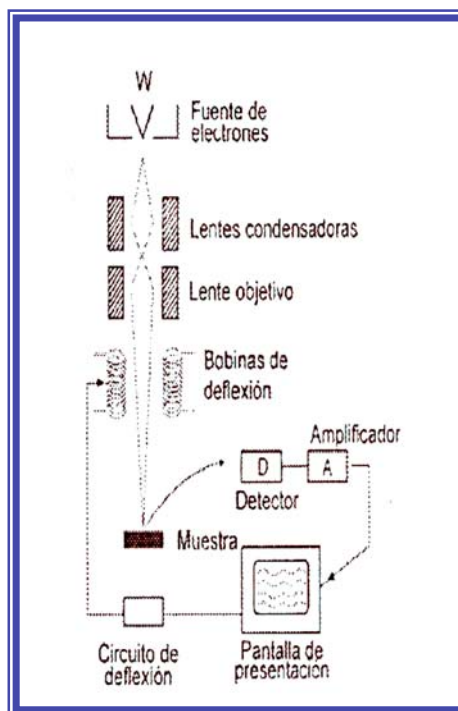


Figura 23 . Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB.

convierte la señal a un potencial, lo amplifica y la envía a un pantalla

para presentarla como imagen. El MEB propociona una imagen bidimensional en el plano xy, y las alturas corresponden a los potenciales asociados a las energías recolectadas de los electrones secundarios. Estos potenciales se presentan en la imagen con diferentes tonos de grises para simular una variación en la profundidad y por lo tanto, un representación más cercana a una imagen tridimensional.²⁴

La emisión de electrones secundarios está afectada por: la función trabajo de la superficie analizada, que depende de la composición y de la estructura cristalina; la energía o intensidad del haz incidente de electrones primarios; la densidad de la muestra, su influencia es menos y se reduce cuando hay efectos superficiales debidos a la contaminación; y la geometría de la superficie de la muestra, dependiendo de si es cóncava o cenvexa.

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 imagen²⁷.

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 μm 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. Microscopia de Fuerza Atómica.

La Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) es una técnica relativamente nueva dentro del campo de caracterización de materiales cerámicos, su principio se basa en utilizar las fuerzas de interacción débiles de van der Waals que se presentan entre dos superficies cercanas, con el objeto de detectarlas y controlarlas, y posteriormente realizar un barrido sobre la superficie de una muestra para reproducirla. Las fuerzas de interacción entre los átomos o moléculas, se presentan ya sea a distancias cercanas entre sí (algunos ángstrom) como a distancias mayores (algunos cientos de ángstrom). El Microscopio de Fuerza Atómica permite medir, ver y manipular objetos a escala micrométrica, nanométrica y atómica.

Un AFM (por sus siglas en ingles) funciona de la siguiente manera: una micropunta rígida montada en el extremos de una pequeña viga en catilever se acerca de forma controlada hacia la superficie de la muestra a analizar. Sobre la superficie reflectora de la viga se hace incidir un haz de láser que al reflejarse es capturado por un fotodiodo. Manteniendo constante la fuerza de interacción entre la punta y la muestra, se procede a realizar un barrido sobre la superficie.

Durante el barrido la viga se flexiona y como consecuencia el haz reflejado cambia su posición respecto del punto de incidencia sobre el fotodiodo (Figura 26). Este cambio de posición hace que la señal en el fotosensor cambie en intensidad y pueda relacionarse con la posición de cada punto de barrido²⁴.

Estos cambios de posición se asocian a cada coordenada del barrido para formar la imagen real tridimensional.



Figura 24 y 25. Funcionamiento del microscopio de AFM y fotografía de AFM utilizado

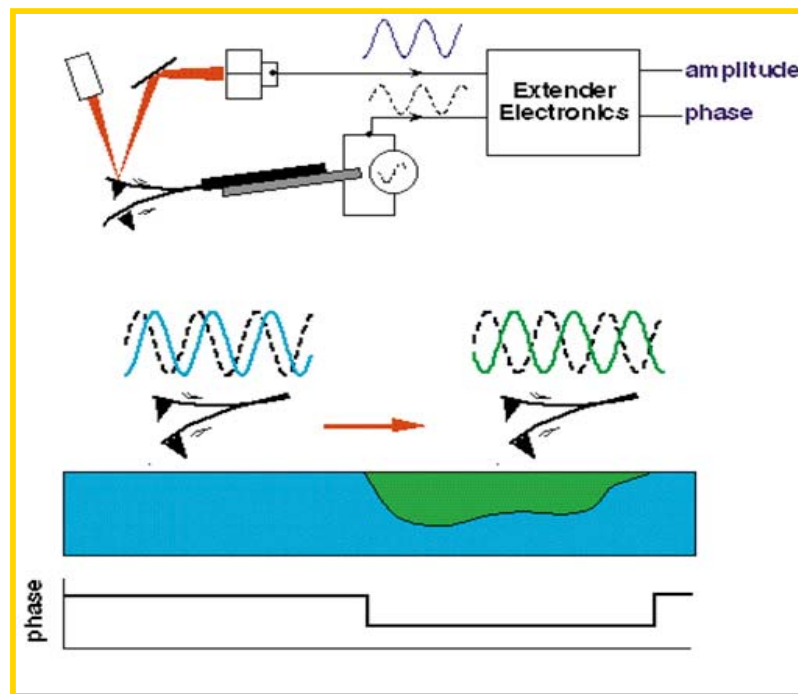


Figura 26. Principio del microscopio de fuerza atómica.

La longitud del cantilever es de $200\ \mu\text{m}$, 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.



Figura 27. Funcionamiento real del microscopio de fuerza atómica

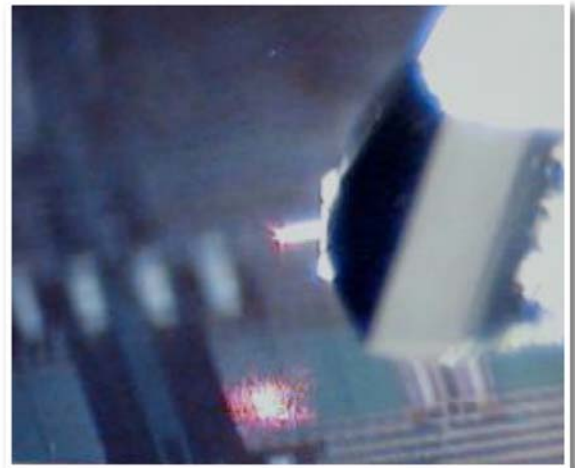


Figura 28. Funcionamiento del cantilever

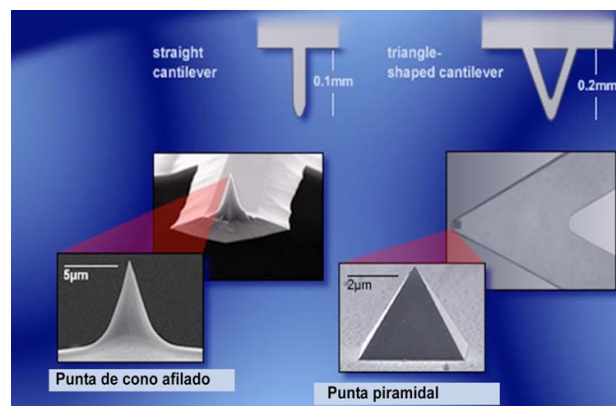


Figura 29. Tipos de puntas para el cantilever

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir.

Hay varias técnicas de trabajo posibles:

- ◆ **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.
- ◆ **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. La imagen se genera con los datos de coordenadas x-y del barrido más el valor z de la deflexión del cantilever.
- ◆ **Técnica sin contacto** : La punta se hace vibrar cerca de la superficie pero sin llegar a tocarla, y sin embargo se pueden medir fuerzas ya que actúan las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son pequeñas, y esto hace adecuada la técnica para estudiar materiales blandos o elásticos. Otra ventaja es que la punta al no tocar la muestra no la contamina.
- ◆ **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.
- ◆ **Tapping**: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- ◆ **Fuerza Magnética**: Mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.
- ◆ **Microscopía de Tunelamiento**: Mide la topografía de superficie de la muestra utilizando la corriente de tunelamiento.

- ◆ **Litografía:** Se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de muestra

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.

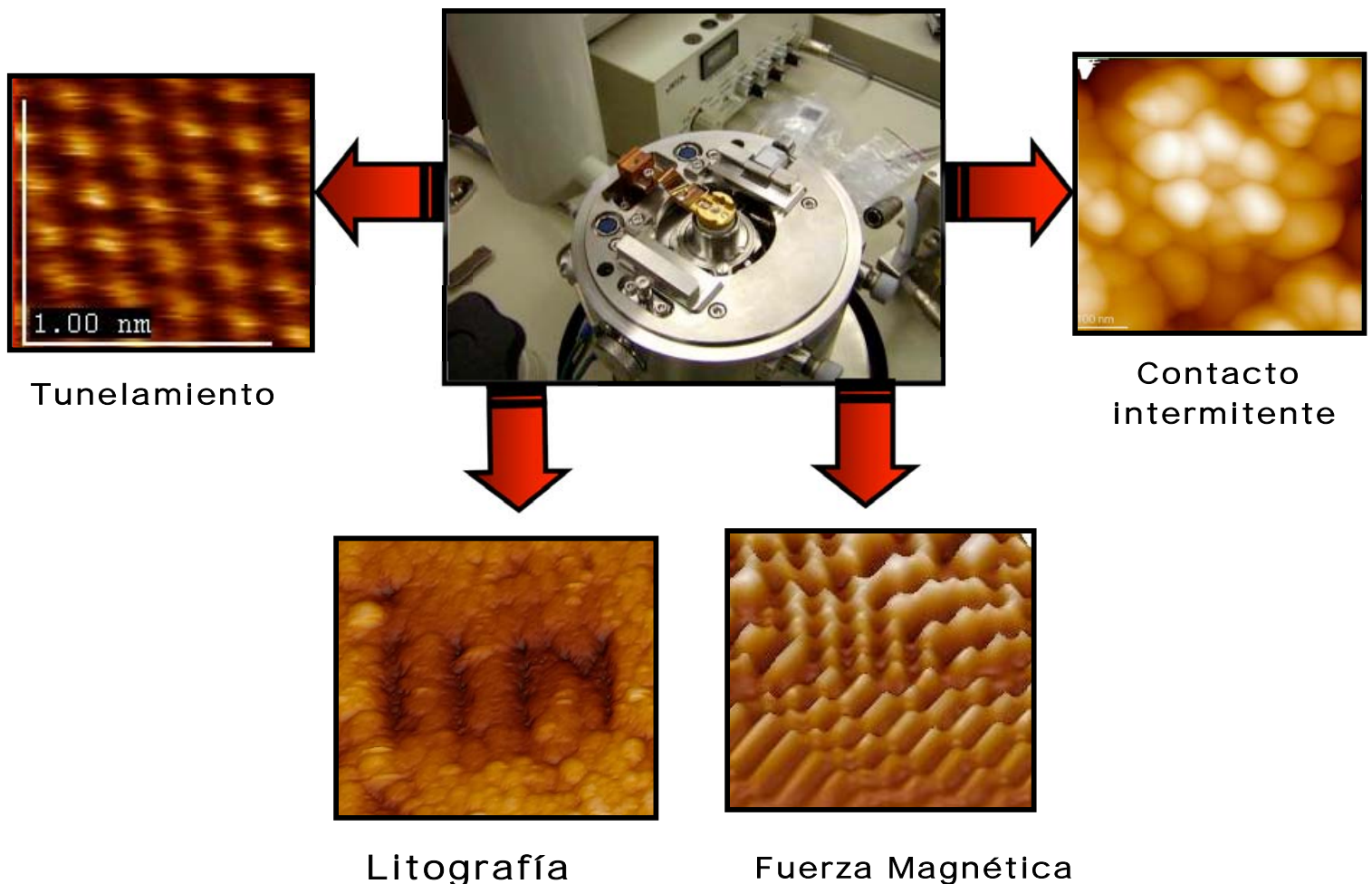
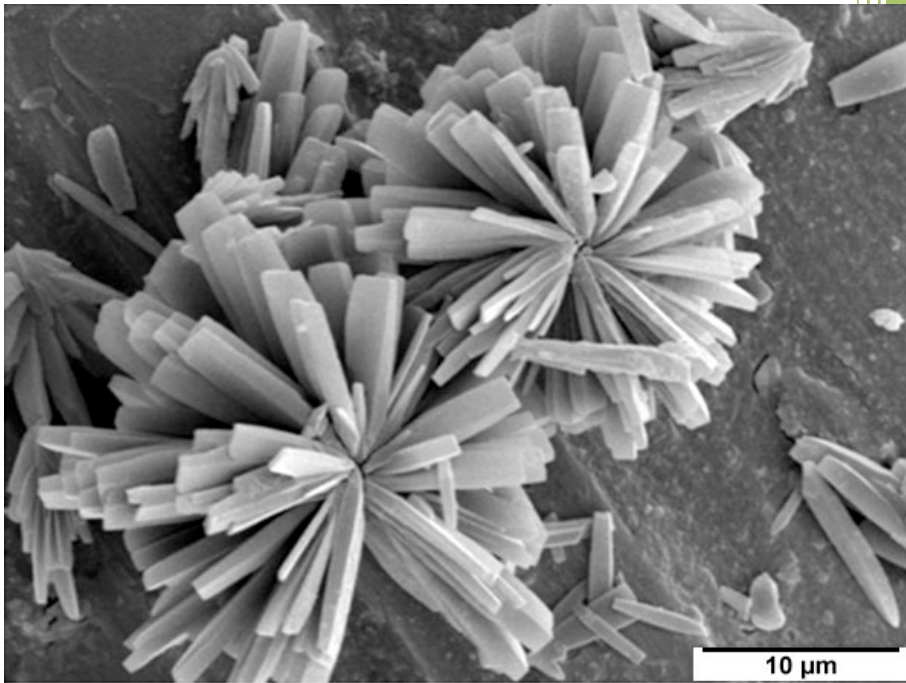


Figura 30. Técnicas del AFM



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 3 se presenta la relación de compuestos determinados y en la Tabla 4, la relación de elementos trazas.

Como se puede apreciar, se tiene de manera marcada una composición de SiO_2 y Fe_2O_3 y el S se cuantifica como Oxido que durante el proceso térmico, tiene la característica de actuar como agente nucleante.

Por medio de Difracción de Rayos X, se lleva a cabo la identificación de tres fases predominantes; Cuarzo [SiO_2] cuantificado previamente, Argentopirita [AgFe_2S_3] y Lanarkita [PbSO_5], estas dos fases cristalinas, siendo la fuente de Azufre determinado como SO_3 , parte de Fe_2O_3 , 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.

Tabla 3. Composición Química por FRX (% p/p)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	As_2O_3	SO_3	Sb_2O_5	PC	Suma
49.70	0.658	14.50	0.283	0.458	0.060	0.967	20.10	0151	13	99.88

Tabla 4. Elementos traza por FRX (ppm)

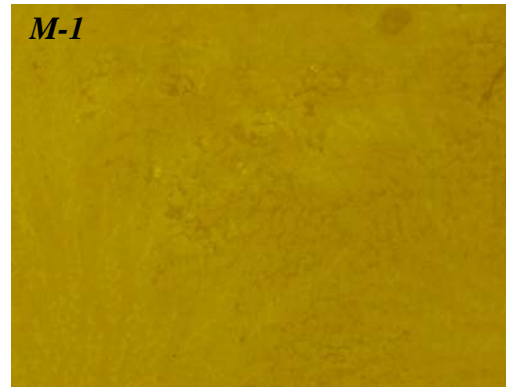
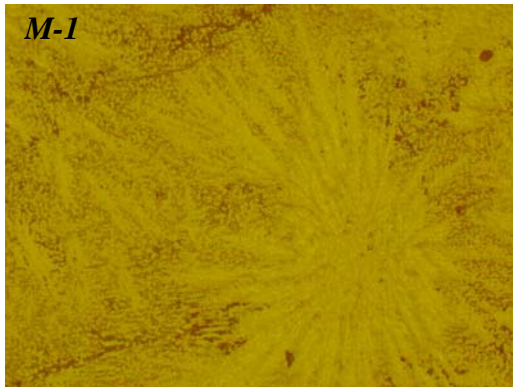
Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
5	15	10	1	2	< 0.7	9	41	< 0.3	1	51	< 0.5	9	41

5.2. Materiales obtenidos

5.2.1 Caracterización microestructural

5.2.1.1 Fusión y 1^{er}. 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 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. En la Figura 31 se presenta un par de fotografía de cada material obtenidas con apoyo de Microscopio Óptico, se puede observar la forma de cristalización, en los materiales M-1 y M-3, se aprecia una tendencia a cristalización de tipo dendrítica, se generan núcleos que en forma ramificada homogénea tiende a promover el crecimiento de cristales, y la M-2 que presenta una superficie en la cual la cristalización total a vista de microscopio óptico, no se aprecian zonas vítreas interconectando zonas de cristales.



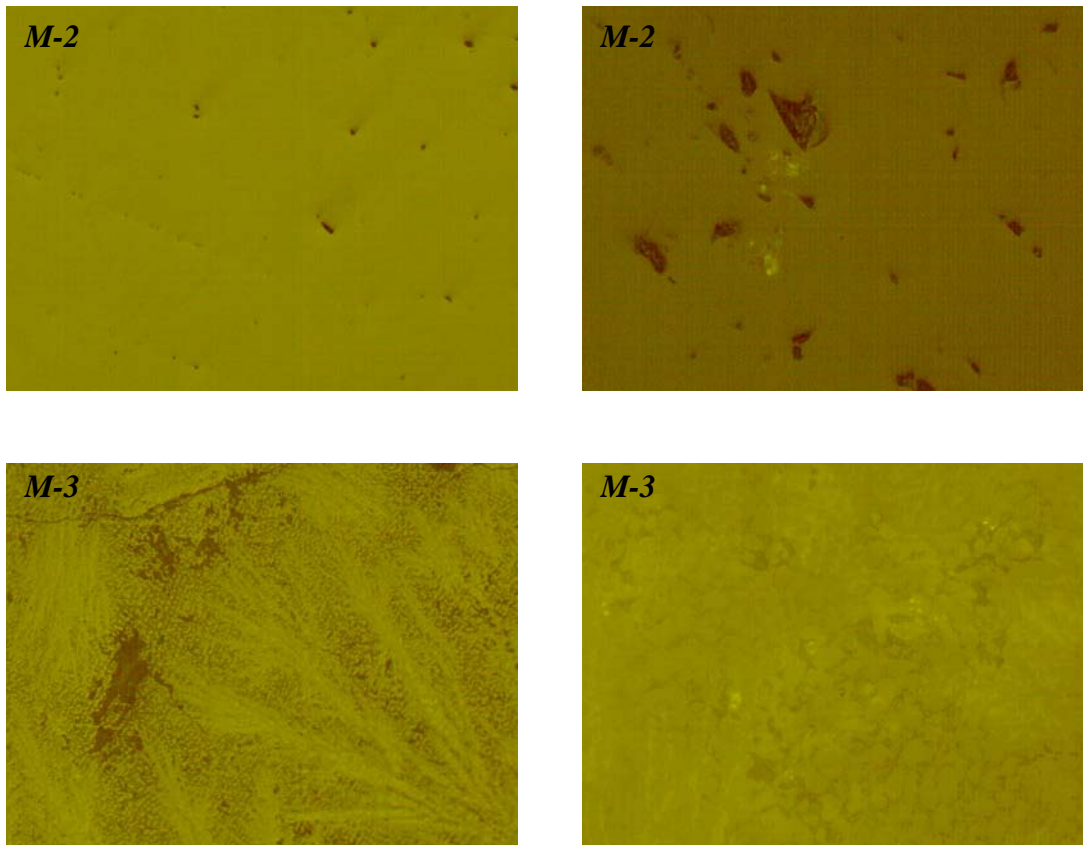


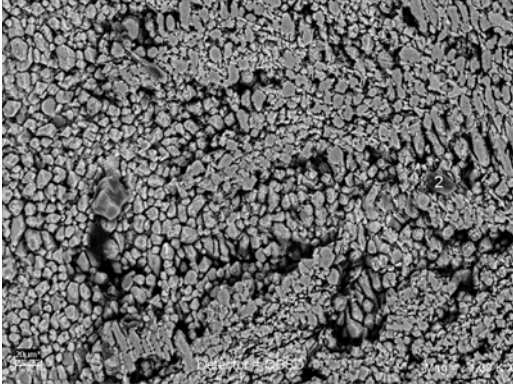
Figura. 31. Fotografías por Microscopía Óptica de área superficial de materiales obtenidos.

En lo concerniente al análisis microestructural, se aplicaron dos técnicas para localizar las diferentes zonas del material: Microscopia 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).

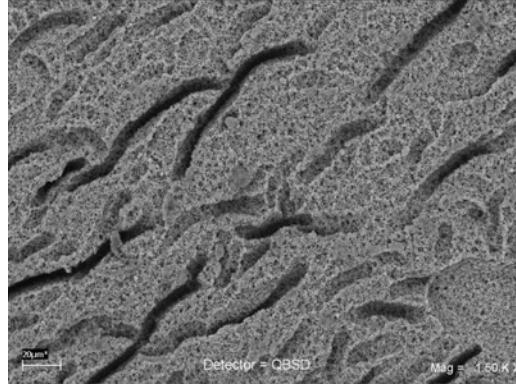
Cualitativamente, se identifica la presencia de Silicio, Aluminio, Calcio y Boro, conforme a la composición de partida, en un análisis general del par de muestras elaboradas del sistema de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, aplicando análisis puntual en zonas; vítrea los mismos elementos y en zona de cristales en donde se incluyen los elementos propios del Silicato de Aluminio y Magnesio. La técnica de EDS limita la identificación de elementos ligeros, tal es

el caso del Litio. En la Figura 32, se ofrece una micrografía de cada material en donde se puede apreciar la generación de cristales, la homogeneidad de los mismos.

M-1



M-2



M-3

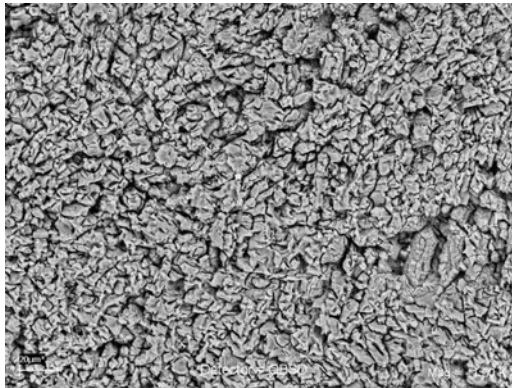


Figura 32. Espectros MEB/EDS material del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$

Conforme a resultados obtenidos, se seleccionan dos materiales, M-1 y M-2, para dar continuidad a los estudios de caracterización morfológica, tratamiento térmico y morfológico. En la Figura 33, se ofrece una serie de micrografías obtenidas con apoyo de Microscopio Electrónico de Barrido del material M-1 en donde se pueden apreciar las dos fases predominantes; vítrea con una estructura heterogénea y cristalina que se identifica por la ligera tendencia formar partículas poliédricas.

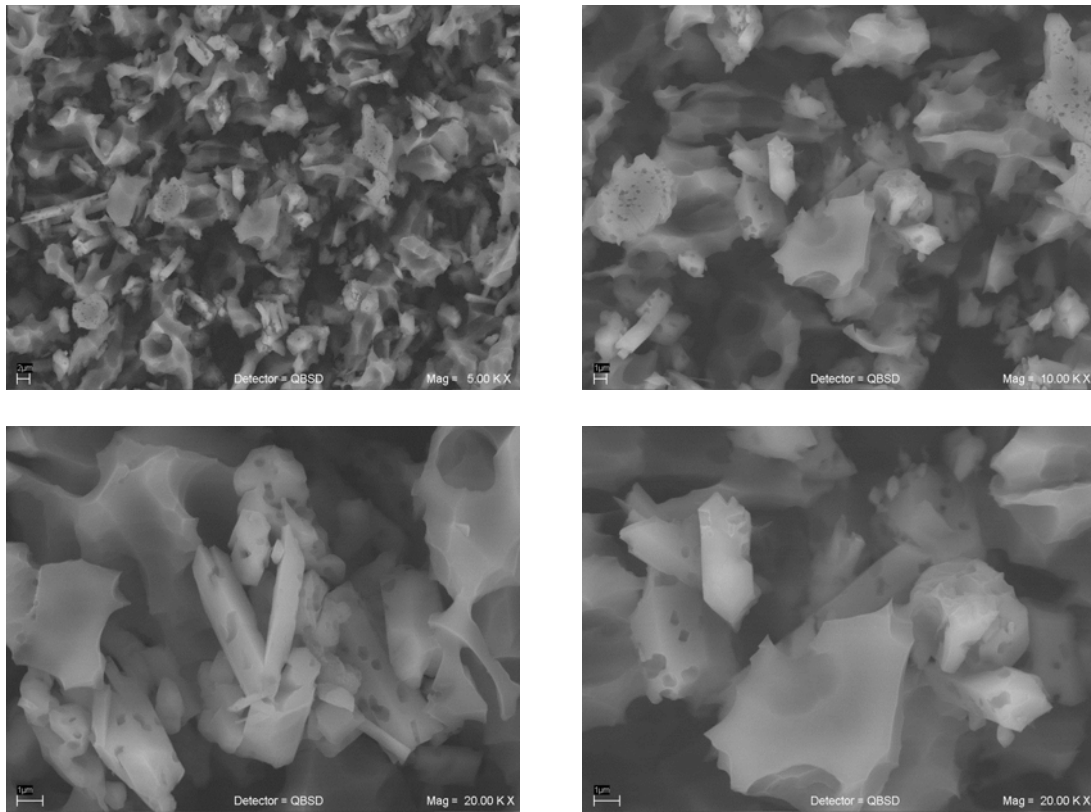
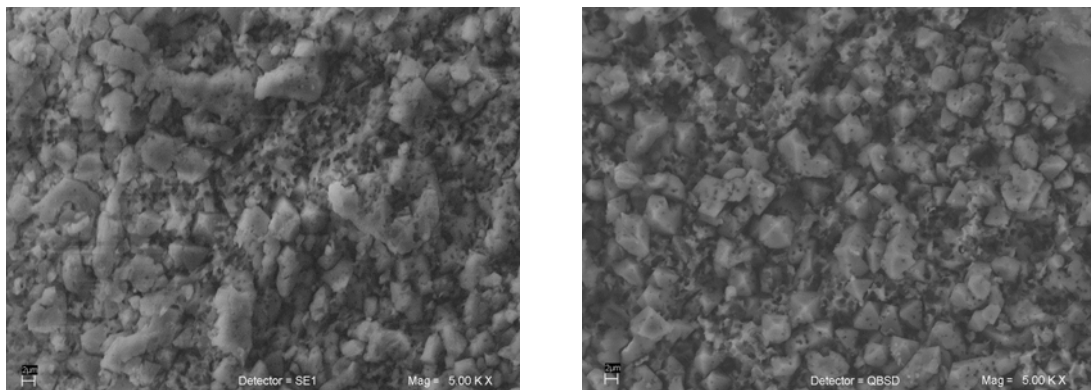


Figura 33. Micrografías MEB de M-1 en su 1^{er} tratamiento térmico.

El material M-2 se presenta en la Figura 34, se puede observar en la serie de micrografías, de manera más clara la presencia de cristales de hábito poliédrico, comparando ambos materiales, es posible mencionar el que este material presenta mejor proceso de cristalización, los cristales están mas definidos, tiende a presentarse menor proporción de fase vítrea.



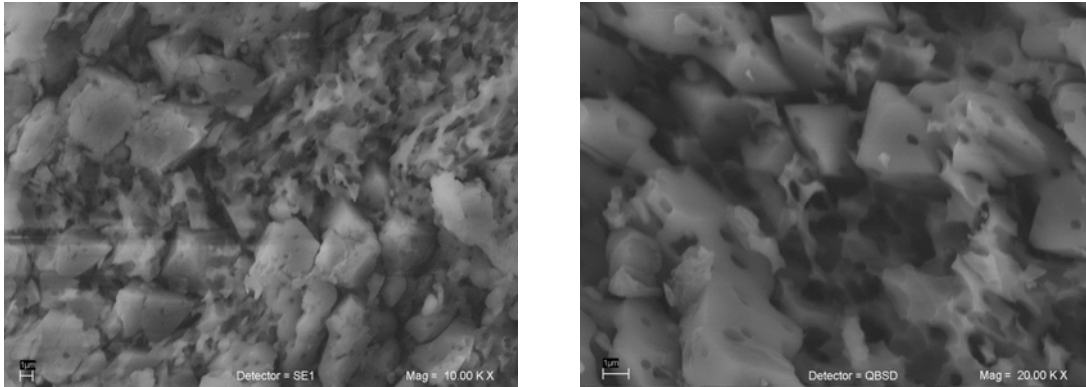
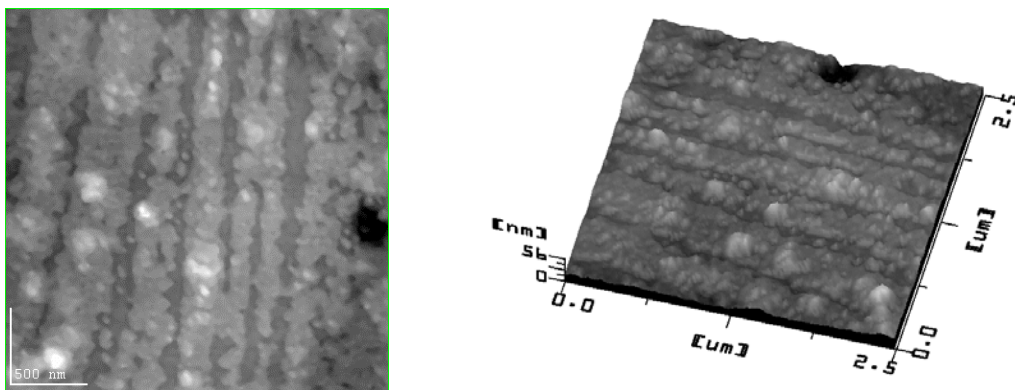


Figura 34. Micrografías MEB de M-2 en su 1^{er}. tratamiento térmico.

En lo que respecta a Análisis morfológico aplicando Microscopia de Fuerza Atómica, técnica de un mayor poder de resolución, es posible observar la conformación del material, en donde predominan cristales alineados de manera longitudinal, 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 35 se presenta una serie de micrografías a modo superficial bidimensional y tridimensional, y el diagrama que se obtiene por tratamiento de imagen de software, que permite estimar el promedio de tamaño de partícula, correspondiendo a material del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ (M-1).



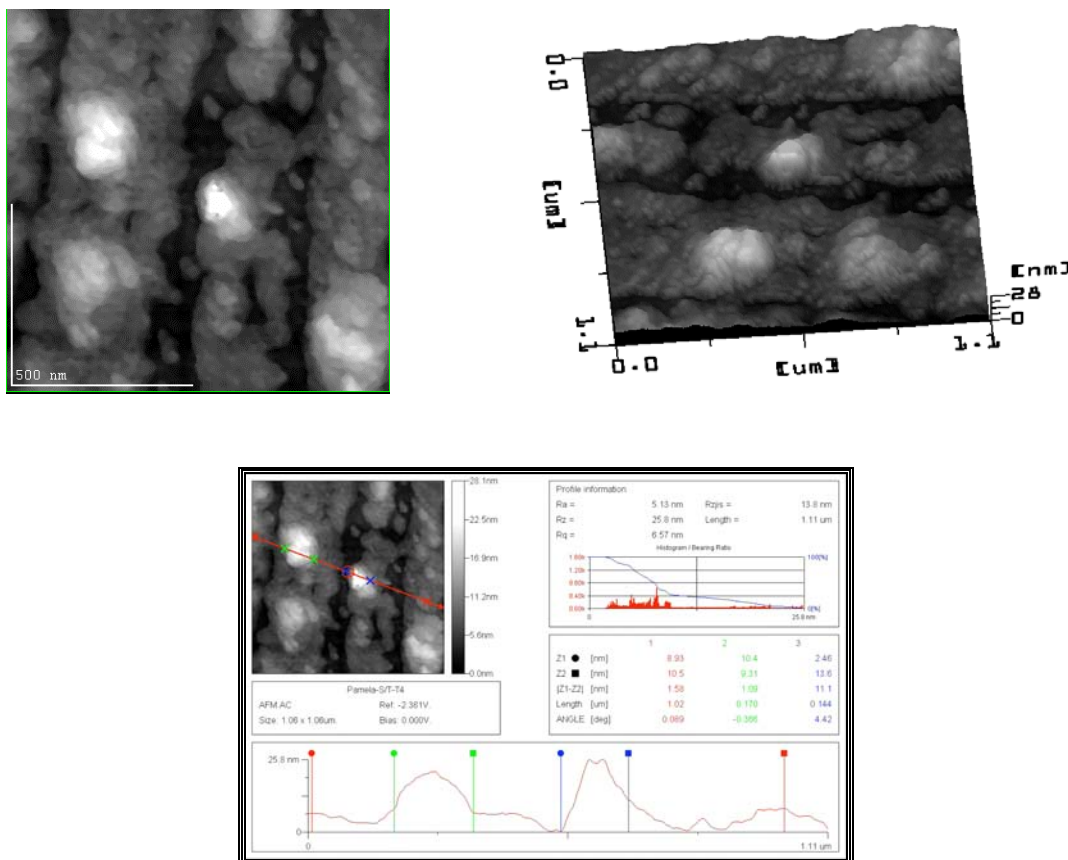


Figura 35. Micrografías MFA de M-1 en su 1^{er}. tratamiento térmico.

5.2.1.2 2^{do}. 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.

Por medio de análisis de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido, el material M-1 correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, presenta un

cambio ligero en cuanto a estructura de los cristales, tiende a disminuir la fase vítrea y a definirse los cristales, pero persiste fase vítrea, lo que permite considerar el que es recomendable el extender los estudios hacia el incremento de tratamiento térmico. En la Figura 36 se presenta una serie de micrografías del material que permiten apreciar la distribución cristalina del material después de aplicar un segundo tratamiento térmico.

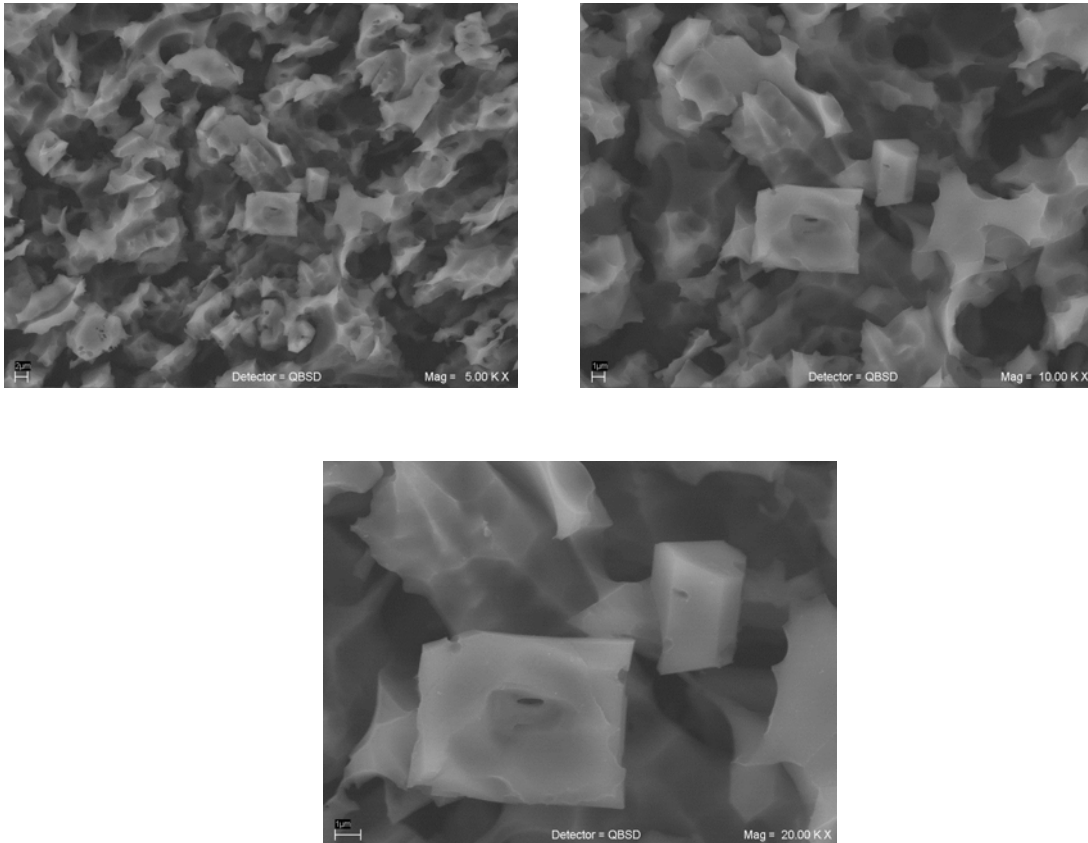


Figura 36. Micrografías de M-1 en su 2^{do}. Tratamiento térmico.

El material M-2, una vez tratado por segunda ocasión, presenta una distribución cristalina mas homogénea, se aprecia mayor volumen de cristales, los cuales a su vez están mas definidos en su hábito de tipo tetragonal. En la Figura 37, ofrece una serie de micrografías del material en donde se puede apreciar los cristales y su distribución.

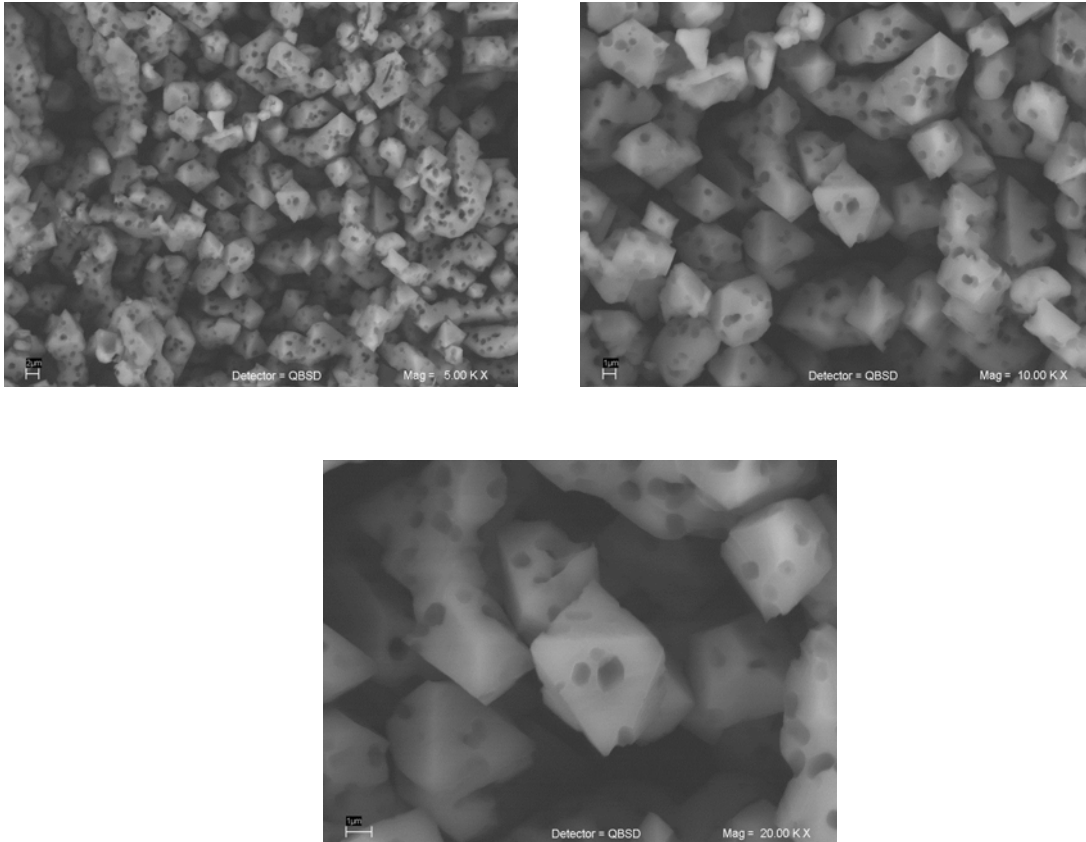


Figura 37. Micrografías de M-1 en su 2^{do}. Tratamiento térmico.

Prosiguiendo con la caracterización morfológica, por Microscopía de Fuerza Atómica, técnica de un mayor poder de resolución, se observa la conformación del material por cristales que se encuentran aglomerados, en donde se ratifica el orden manera longitudinal, es posible apreciar las fronteras de grano, en donde se puede observar que el material M-1 presenta un aglomerado de cristales mas aislado que lo hace mas visual y distinguir su forma longitudinal, a mayores aumentos se observa que estos cristales a su vez están conformados por granos de menor tamaño y que presentan mayor cementación – compactación ya que la frontera de grano es menos apreciable. En la Figura 38 se presenta una serie de micrografías a modo superficial bidimensional y tridimensional, y el diagrama que se obtiene por tratamiento de imagen de software, que permite estimar el promedio de tamaño de partícula, correspondiendo a material del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ (M-1).

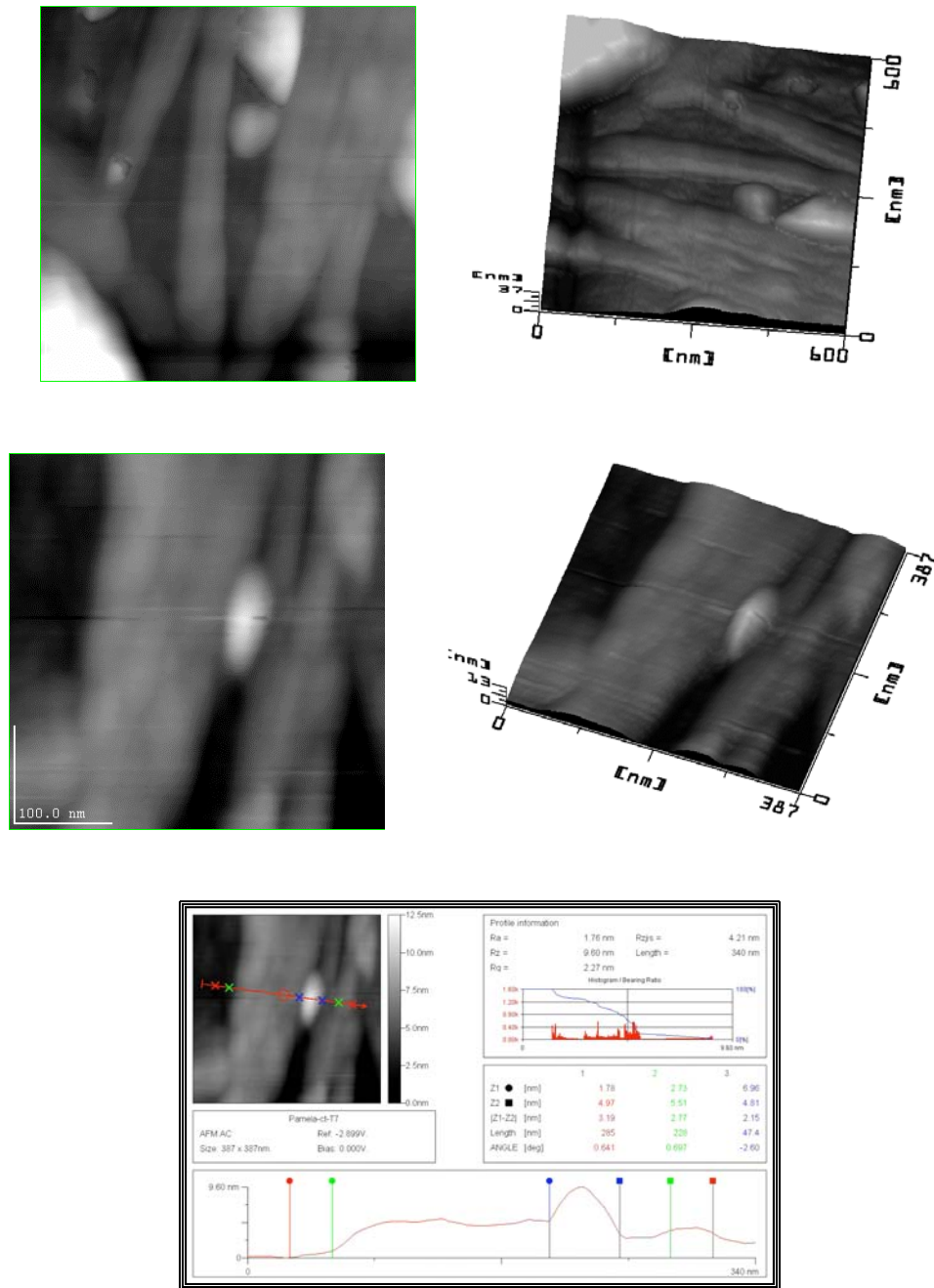


Figura 38. Micrografías de M-1 en su 2^{do}. Tratamiento térmico.

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 predominan las fases cristalinas

de silicato de Litio; Silicato de Litio y Aluminio con agua unida químicamente y Silicato de Litio en el material M-1, que es el presenta una ligera banda ancha entre 10 y 35 °, que se atribuye a la estimación de fase vítrea y β - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [β -Espodumena] y Silicato de Litio y Aluminio en el material M-2 y. En la Figura 39, se ofrece el difractograma correspondiente a cada uno de los materiales de los sistemas estudiados.

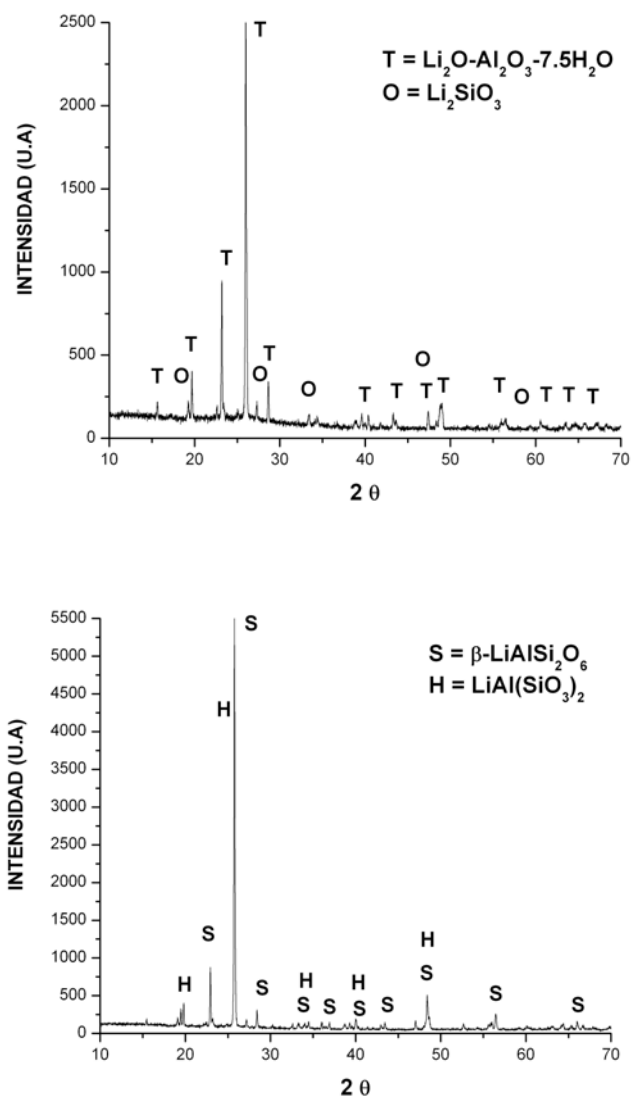


Figura 39. Difractograma (DRX) de material del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ después de su 2^{do}. Tratamiento térmico.

**C
O
N
C
L
U
S
I
O
N
E
S**



A la vista de los resultados obtenidos en esta investigación en donde se involucra una formulación de material vitrocerámicos de los sistemas; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, 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 SiO_2 .

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 [AgFe_2S_3], así como Cuarzo [SiO_2] y Lanarkita [PbSO_5], de tal forma que una vez extraída la Plata, predomina el SiO_2 , 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 litio, conforme al sistema analizado, predomina la conformación de fase con litio (Espodumena), excluyendo al magnesio, lo cual permite estimar el que dicho elemento tiende a permanecer soluble en la fase vítrea residual y que actúa como agente cementante entre los diferentes cristales.

Mediante el análisis morfológico, se aprecia un mayor grado de cristalización a media que se aplica un tratamiento térmico, lo cual es de esperar, permitiendo el generar cristales poliédricos, perfectamente bien definidos.

7. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

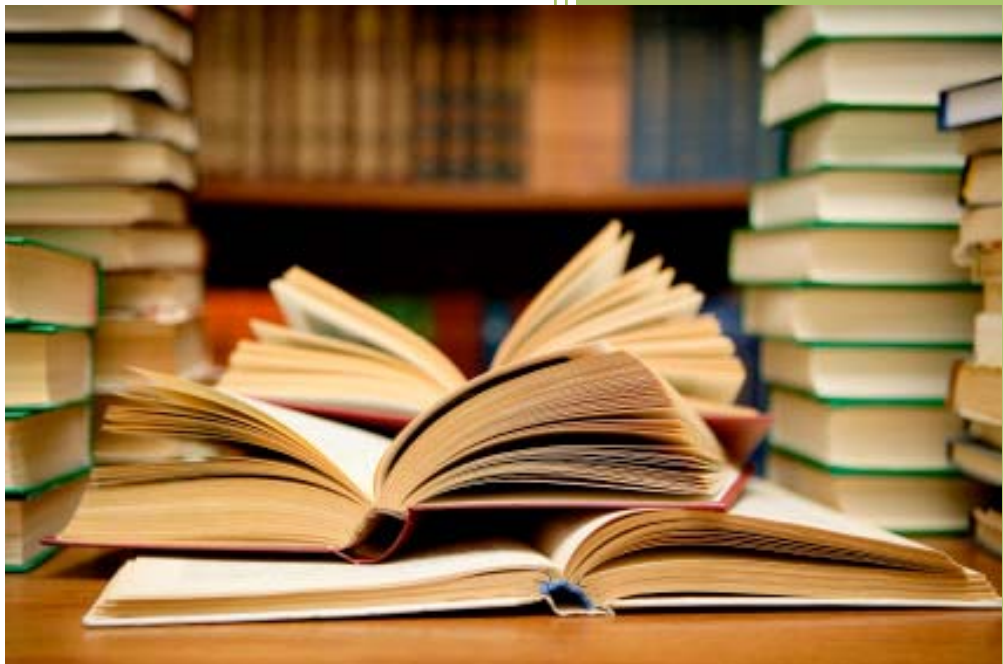
Durante el proceso de búsqueda bibliográfica, experimentación y análisis de resultados, se generan nuevas ideas las cuales van desde nuevas formulaciones, variación en proceso de cristalización, etc.

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.

REFERENCIAS



1. Cooper, M., Historia de la cerámica, Grupo editorial CEAC. 2004.
2. Vittel, C., Cerámicas (pastas y vidriados). Paraninfo, S.A. Madrid 1986.
3. Lynggaard, F. Tratado de cerámica. Ediciones omega S.A. Barcelona 1983.
4. Velasco, J.A., D.A. de la Rosa, G. Solórzano y T. Volke. 2004. Evaluación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales. Proyecto realizado en colaboración con el Consejo de Recursos Minerales. Primer Informe Parcial. Noviembre 2004.
5. Diaz, A., Álvarez, F., Cerámica colonial y contemporánea.
6. Zdenek strnad glass science and technology 8 "glass ceramic materials, liquid phase separation, Nucleation and Cristallization in glasses. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York- Tokyo 1986.
7. W. Voguel Chemistry of glass. VEB Deutscher Verlag Fur Grundstoffindustrie, Leipzig GDR 1979 the American Ceramic Society, Inc. Columbus Ohio
8. James P. Schaffer, Ashok Saxena, Stephen D. Antolovich, Thomas H. Sanders Jr., Steven B. Warner, Ciencia y Diseño de ingeniería de los materiales. Segunda edición en inglés, Primera en español compañía editorial Continental, México, 2000.
9. Donald R. Askeland La ciencia e ingeniería de los materiales, grupo editorial Iberoamérica S. A. de C. V.
10. William F. Smith Foundations of materials science and engineering, second edition, Mc Graw-Hill, Inc.
11. William D. Callister, Jr. Department of material Science and engineering The University of UTAH, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Reverte, S. A. España 1995.
12. James E. Shelby, Introduction to glass science and technology, New York State College of ceramics at Alfred University 2 Pine street Alfred, NY14802, USA. The Royal Society of Chemistry. 1997

13. Michael W. Barsoum. Department of materials engineering, Drexel University, USA, Fundamentals of Ceramics, Institute of Physics publishing Bristol and Philadelphia. 2003
14. K. J. Rao, Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, India, Structural Chemistry of Glasses, Ed. Elsevier 2002.
15. Fine particles: synthesis, characterization and mechanism of growth. Editado por Tadeo Sugimoto. 1997.
16. Singer F., Singer S., Domínguez Sanz, Enciclopedia de la química, cerámica industrial, ed. Urmo, España 1979.
17. Mc Millan P.W., Glass-Ceramics, Academic Press, second edition, 1979.
18. Hamilton David, the Thames and Hudson Manual of Pottery and Ceramics, Thames and Hudson, 1986.
19. Kingery W. D., Bouen H.K., Vitlman D.R., Introduction to ceramics, second edition, 1976.
20. Guy A.G., Fundamentos de ciencia de materiales, McGraw-Hill
21. Jurado-Egea, J. R.; Owen, H. L: Basalt glass-ceramic correlation with magnetite crystallization. J. Mat. Sci., (1987).
22. Jacodine, R. I.; Study of devitrification of lithium glass. J. Amer. Cer. Soc., (1961).
23. Fernández Navarro, J. Ma. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Segunda edición, Madrid.
24. A. I. Olivia, P. Quintana. Caracterización microestructural
25. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>.
26. Fernández Lozano J.F; De Frutos Vaqueriza J. "Introducción a la electrocerámica". (RED VIII F. Materiales Electrocerámicos, proy. VII 13, PROALERTA) Editor. Fundación Rogelio Segovia, para el desarrollo de las telecomunicaciones. Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

27. Avalos, B.M., Gradilla, I. El microscopio electrónico de barrido como herramienta en la investigación. Conciencia, Física aplicada, Instituto de Física UNAM
28. <http://nanoquimica.awardspace.com/AFM.htm>
29. http://www.reduaz.mx/eninvie/CDinvie/I_2MicroscopioFA.pdf
30. Rodríguez Ruíz M.A., "Incorporación de material particulado proveniente de residuos industriales de composición inorgánica en sistema vitrocerámico" Tesis Licenciatura, 2002.
31. 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.