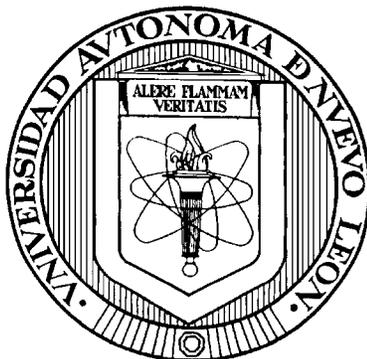


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LOS SISTEMAS

VÍTREOS: A) $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ Y B) CALIZO ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) +

NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

Por

SALOMÉ MARIBEL DE LA PARRA ARCINIEGA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Orientación en Ingeniería Cerámica**

Febrero, 2006

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LOS
SISTEMAS VÍTREOS: A) $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ Y B) CALIZO
($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) + NANOPARTÍCULAS DE TiO_2**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Asesor de la Tesis

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Sub-director de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes Asesor de mi tesis. Así como a los Doctores: Erardo Elizondo Villarreal, Leonor Blanco Jerez, María Idalia Gómez de la Fuente, María Aurora Hernández Benítez y Cecilia Rodríguez González, miembros del Comité de Doctorado, por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo.

Al Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo, Sub-director de Estudios de Posgrado, por su apoyo y atenciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L. (Cerámica) y al Laboratorio de Vidrio del Centro de Laboratorios Especializados por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

Al Ing. Mario Fernández por el apoyo en el análisis de Microscopía Óptica, a la M. C. Claudia López en el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L., y al Dr. Osvaldo Flores Cedillo en el análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión del Centro de Ciencias Físicas de la U.N.A.M.

A la M. C. Lorena Garza Tovar y M. C. Jorge por su apoyo y sugerencias en el análisis de difracción de rayos-X.

A la Lic. Sara Jiménez del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. por su apoyo en la localización y envío de material bibliográfico.

A la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, al Dr. Alfonso Huanosta Tera del IIM de la U.N.A.M., y a la Dra. María de Lourdes Chávez García de la Facultad de Química de la U.N.A.M., por motivarme a seguir estudiando.

A la Dra. María Teresa Garza, Jefe de la Carrera de L.Q.I. y a las autoridades de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. por el apoyo brindado para tramitar la beca para concluir mis estudios de doctorado.

Al Dr. Luis Carlos Torres, a la M. C. Anabel Álvarez Méndez, a la M. C. Zoulfia Nagmedianova, al Dr. Isaías Juárez, a la Dra. Bellanira Garza Montoya, a la Dra. María Aracely Hernández, a la M. C. Massiel Cisneros Morales, a la M. C. Leslie Irán Ledezma, a la L. Q. I. Rosa Elena Ramírez, a la L. Q. Arlyn Nava,

M. I. Q. Luisa Fernanda Cueto, a la M. C. Wendy, y a la M. C. Patricia Salido Reséndiz por su ayuda, consejos y amistad durante esta época de estudios.

A mi esposo Victor Camacho Granados y a mi hija Sara por el apoyo y la paciencia que siempre me han brindado, a mi mamá Dra. María Francisca Arciniega Fernández porque siempre está al pendiente de mi bienestar, y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

RESUMEN

Salomé Maribel de la Parra Arciniega Fecha de Graduación: Febrero, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN
LOS SISTEMAS VÍTREOS: A) $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ Y
B) CALIZO ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) + NANOPARTÍCULAS DE
 TiO_2**

Número de páginas: 143

**Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con orientación en
Ingeniería Cerámica**

Area de Estudio: Ciencias Químicas

Propósito y Método del Estudio: Desde el punto de vista tecnológico, el establecimiento de un entendimiento firme y la habilidad para controlar la cinética de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios puede conducir al desarrollo de una amplia variedad de materiales con propiedades eléctricas, mecánicas, etc., promisorias. Con la finalidad de realizar un amplio estudio de la cinética de cristalización, en este trabajo se seleccionaron dos sistemas vítreos totalmente disímiles: a) $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$, y b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10\%$ en peso) de nanopartículas de TiO_2 ; lo cual se realizó por calorimetría de barrido diferencial (CBD) y análisis térmico diferencial (ATD), respectivamente. Las mediciones se realizaron bajo condiciones no-isotérmicas, y los datos se analizaron por el método de Ozawa para evaluar el parámetro de Avrami (n) relacionado al mecanismo de cristalización; y el método modificado de Kissinger por Matusita y Sakka para evaluar la energía de activación para la cristalización. La evolución de las fases cristalinas se evaluó por difracción de rayos-X (DRX), método de polvos. Además, en los vidrios de óxidos se caracterizó la microestructura por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Contribuciones y Conclusiones: Por medio del estudio de la cinética de cristalización del sistema vítreo $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ se encontraron las condiciones favorables para controlar la evolución de fases cristalinas de vital importancia en el procesamiento de materiales vítreos. Dicho estudio se corroboró ampliamente por la similitud de comportamiento con sistemas afines. Por otro lado, en cuanto al estudio de la cristalización controlada de nanopartículas de TiO_2 inmersas en la matriz de vidrio calizo, se encontró que esta ocurre favorablemente en la superficie del vidrio en todos los casos. Además, dadas las condiciones experimentales realizadas, el TiO_2 no incurre en reacciones químicas con su medio ambiente sino más bien actúa como agente retardador de la cristalización. La importancia de que la cristalización controlada se lleve a cabo en la superficie estriba en la posibilidad de incrementar notablemente su resistencia estructural por la formación de esfuerzos mecánicos.

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes.	4
a) Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$	4
b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ con (0-10% en peso) de nanopartículas de TiO_2	7
1.1.1 Procesos que Involucra la Cristalización	11
a) Nucleación	11
b) Crecimiento Cristalino	12
1.1.2 Condiciones Cinéticas Generales para la Vitricación	12
1.1.3 Métodos Termoanalíticos para Evaluar la Cinética de Cristalización	13
1.1.3.1 Método Isotérmico	13
1.1.3.1.1 Dimensionalidad y Morfología del Crecimiento Cristalino	16
1.1.3.2 Método No-Isotérmico	17
1.1.3.2.1 Evaluación de los Parámetros Cinéticos.	19
a) Parámetro de Avrami (n)	19
b) Energía de Activación (E_a)	19
1.1.3.3 Curvas de Nucleación	20
a) Método de Marotta, Buri y Branda	20
b) Método de Ray y Day	21

1.2	Hipótesis	22
1.3	Objetivos.	22
	1.3.1 Objetivo General	22
	1.3.2 Objetivos Particulares	23
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	24
2.1	Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$	24
	2.1.1 Composiciones y Preparación de los Vidrios	24
	2.1.2 Mediciones por Calorimetría de Barrido	
	Diferencial (CBD).	25
	2.1.2.1 Calibración de Temperatura y Entalpía.	25
	2.1.2.2 Preparación de Muestra	26
	2.1.2.3 Temperaturas Características.	26
	2.1.2.4 Método No-Isotérmico	27
	2.1.2.5 Tratamientos Térmicos y Caracterización	
	por Difracción de Rayos-X	28
2.2	Sistema Calizo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso})$	
	nano- TiO_2	28
	2.2.1 Composiciones y Preparación de los Vidrios	28
	2.2.2 Mediciones por Análisis Térmico Diferencial (ATD)	30
	2.2.2.1 Calibración de Temperatura y Entalpía	30
	2.2.2.2 Preparación de Muestra	30
	2.2.2.3 Temperaturas Características	31
	2.2.2.4 Nucleación.	31
	2.2.2.5 Método No-Isotérmico.	31
	2.2.3 Tratamientos Térmicos y Caracterización.	32
	2.2.3.1 Difracción de Rayos-X.	33
	2.2.3.2 Caracterización Microscópica	33
	Microscopía Óptica	33
	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	34

	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).	35
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1	Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$	36
3.1.1	Vidrio $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0.10$ Finamente Molido.	36
3.1.1.1	Mediciones No-Isotérmicas por Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD)	37
3.1.1.2	Evaluación de los Parámetros Cinéticos	39
3.1.2	Vidrio $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0.10$ con Control en el Tamaño de Partícula.	40
3.1.2.1	Mediciones No-Isotérmicas por Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD).	40
3.1.2.2	Parámetros Cinéticos	42
	Evaluación del Parámetro de Avrami (n)	42
	Determinación de la Energía de Activación (E_a)	45
3.1.2.3	Entalpía de Cristalización ($-\Delta H$)	47
3.1.2.4	Evaluación de la Estabilidad Térmica.	48
3.1.3	Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 con Control en el Tamaño de Partícula	49
3.1.3.1	Mediciones No-Isotérmicas por Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD)	49
3.1.3.2	Efecto del Contenido de Li_2S en la Temperatura de Transición Vítrea (T_g)	52
3.1.3.3	Evaluación de la Estabilidad Vítrea.	52
3.1.3.4	Parámetros Cinéticos	53
	Evaluación del Parámetro de Avrami (n)	53
	Determinación de la Energía de Activación (E_a)	55
3.1.4	Efecto del Recocido en el Vidrio $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0.10$ con Tamaño de Partícula $300-600 \mu\text{m}$	60
3.1.5	Estudio de la Evolución de Fases Cristalizadas por	

	Difracción de Rayos-X	62
3.2	Sistema Calizo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + (0-10% en peso) nano- TiO_2	65
3.2.1	Caracterización Vítrea	65
3.2.2	Evaluación de la Estabilidad Térmica	68
3.2.3	Curva de Nucleación y Temperatura de Máxima Velocidad de Nucleación	68
	a) Método de Marotta y col.	69
	b) Método de Ray y Day	70
3.2.3.1	Generación Máxima de Núcleos	73
3.2.4	Evaluación de los Parámetros Cinéticos por Análisis Térmico Diferencial (ATD)	74
3.2.4.1	Determinación del Mecanismo de Cristalización	74
	a) Método de Ray y Day	74
	b) Método de Ozawa	76
	Vidrios sin Nuclear	76
	Vidrios Nucleados en ATD	77
3.2.4.2	Determinación de la Energía de Activación (E_a)	79
	Vidrios sin Nuclear.	79
	Vidrios Nucleados en ATD.	80
3.2.5	Caracterización por Difracción de Rayos-X.	83
3.2.5.1	Identificación de la Etapa Inicial del Proceso de Cristalización	83
3.2.5.2	Muestras Nucleadas y Cristalizadas	84
3.2.6	Caracterización Microestructural	89
3.2.6.1	Microscopía Óptica.	89
3.2.6.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	94
3.2.6.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).	100
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	107

4.1	Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$	107
4.2	Sistema Calizo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ + (0-10% en peso) nanopartículas de TiO_2	109
BIBLIOGRAFÍA		113
APÉNDICES		128
APÉNDICE A.- CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL		129
APÉNDICE B.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.		136

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Valores de n y m para Diferentes Mecanismos de Cristalización en el Proceso de Calentamiento [98]	17
II. Puntos de Fusión y Entalpías de Fusión de los Estándares Empleados para Calibrar el CBD.	26
III. Composición de los Vidrios Estudiados del Sistema Calizo Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ con Adición de Nanopartículas de TiO ₂	29
IV. Puntos de Fusión y Entalpías de Fusión de los Estándares Empleados para Calibrar el ATD.	30
V. Temperatura del Pico de Cristalización Registrada a Diferentes Velocidades de Calentamiento del Vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃	42
VI. Valores del Parámetro de Avrami (n) del Vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ con Diferentes Tamaños de Partícula, en el Estudio de Cristalización No-Isotérmico.	43
VII. Valores de la Energía de Activación (E_a) del Vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ con Diferentes Tamaños de Partícula.	46
VIII. Temperatura de Transición Vítreo (T_g), Temperatura Extrapolada de Cristalización (T_c) y Estabilidad Vítreo ($\Delta T=T_c-T_g$) del Vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ con Diferentes Tamaños de Partícula.	49

IX.	Valores de los Eventos Térmicos del Sistema Vítreo $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ con Tamaño de Partícula $< 75\mu\text{m}$, $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	50
X.	Valores de los Eventos Térmicos del Sistema Vítreo $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ con Tamaño de Partícula $300 - 600 \mu\text{m}$, $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	51
XI.	Parámetro de Avrami (n) de los Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$	54
XII.	Energía de Activación (E_a) de los Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$	57
XIII.	Eventos Térmicos del Sistema Vítreo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10 \%$ Peso) nano- TiO_2 , Registrados por ATD a una Velocidad de Calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$	68
XIV.	Valores del Parámetro de Avrami (n), Relacionado al Mecanismo de Cristalización de los Vidrios sin Nuclear y Nucleados en ATD.	79
XV.	Valores de Energía de Activación (E_a) para el Crecimiento Cristalino de los Vidrios sin Nuclear y Nucleados en ATD.	81
XVI.	Fases Cristalizadas en el Sistema Vítreo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10 \%$ nano- TiO_2 Después de ser Tratadas Térmicamente.	88

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Diagrama de equilibrio del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [53]	6
2.	Regiones de formación vítrea y cristalización en volumen (NC_2S_3 y N_2CS_3) del sistema ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) [89]	10
3.	Efecto de la temperatura sobre las velocidades de nucleación (I) y crecimiento del cristal (U) para un líquido formador de vidrio [94]	13
4.	Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de las partículas cristalinas [26].	16
5.	Puntos que se analizan en un termograma: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización extrapolada (T_c), temperatura del pico de cristalización (T_p), temperatura inicial de cristalización (T_i), temperatura final de cristalización (T_f)	27
6.	Imagen de MET de nanopartículas de TiO_2 de Nano Tek ®	29
7.	Termograma de CBD para el vidrio $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$, calentado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, mostrando la temperatura de transición vítrea (T_g), del inicio (T_i), del pico (T_p) y del final de la cristalización (T_f). Inserto: patrón de difracción de rayos-X del vidrio y del reactivo Sb_2S_3	37

8.	Termogramas de CBD para el estudio no-isotérmico del vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ finamente molido.	38
9.	Termogramas a distintas velocidades de calentamiento del vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃	38
10.	Variación de $\ln[-\ln(1-x)]$ con el logaritmo de la velocidad de calentamiento (α en °C/min) del vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ . Coeficiente de correlación, $r = 0.999$	39
11.	Determinación de la energía de activación, E_a , graficando $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs $1/T_p$. Coeficiente de correlación, $r = 0.986$	40
12.	Termogramas de CBD para el estudio no-isotérmico del vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ , con diferentes tamaños de partícula (a-d). .	41
13.	Gráficas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$ para determinar el parámetro de Avrami, n , con diferentes tamaños de partícula. r es el coeficiente de correlación.	43
14.	Efecto del tamaño de partícula sobre el mecanismo de cristalización (n) y la temperatura del pico de cristalización (T_p) del vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃	45
15.	Gráficas de $\ln(T_p^2/\alpha)$ versus $1/T_p$ para determinar los valores de E_a (energía de activación). r es el coeficiente de correlación	46
16.	Dependencia de la entalpía de cristalización ($-\Delta H$) sobre el tamaño de partícula para el vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃	47
17.	Termogramas de CBD para diferentes tamaños de partícula del vidrio 0.10Li ₂ S-0.90Sb ₂ S ₃ a una velocidad de calentamiento 10°C/min.	48
18.	Termogramas de CBD de los vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ registrados a una velocidad de calentamiento de 10°C/min,	

	tamaño de partícula < 75 μm	50
19.	Termogramas de CBD de los vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ registrados a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tamaño de partícula 300-600 μm	51
20.	Gráfica experimental de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln\alpha$ y la regresión lineal para cada vidrio del sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$, tamaño de partícula < 75 μm	53
21.	Gráfica experimental de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln\alpha$ y la regresión lineal para cada vidrio del sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$, tamaño de partícula 300-600 μm	54
22.	Gráfica experimental de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $10^3/T_p$ y la regresión lineal para cada vidrio del sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$, tamaño de partícula < 75 μm	56
23.	Gráfica experimental de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $10^3/T_p$ y la regresión lineal para cada vidrio del sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$, tamaño de partícula 300-600 μm	56
24.	Dependencia de la energía de activación (E_a) y de la temperatura del pico de cristalización (T_p) (medido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$), sobre el contenido de $x\text{Li}_2\text{S}$ en los vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$	59
25.	Vidrio $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$ con tamaño de partícula 300-600 μm , calentado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 115°C por 1 h y luego a diferentes velocidades (2.5, 5, 10 y $20^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta la cristalización.	61
26.	Gráfica experimental de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln\alpha$ y la regresión lineal para el vidrio $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$, tratado a 115°C por 1h. Coeficiente de correlación $r=0.994$	61
27.	Gráfica experimental de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $10^3/T_p$ y la regresión lineal para el vidrio $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$, tratado a 115°C por 1h en el CBD. Coeficiente de correlación $r=0.997$	62

28.	Patrones de difracción de rayos-X de las muestras $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ después del tratamiento térmico a 350°C por 3h. (●) Sb_2S_3 , (□) $\alpha\text{-LiSbS}_2$	63
29.	Secciones transversales de los vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + \text{nano-TiO}_2$: (a) 0, (b) 0.5, (c) 4 y (d) 10% nano- TiO_2	65
30.	Difractogramas de rayos-X de los vidrios del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10 \text{ \% Peso}) \text{nano-TiO}_2$. Tanto en la parte inferior como en la superior se presentan los difractogramas de las muestras $x = 0$ y 10% nano- TiO_2 tratadas a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ a manera de comparación.	66
31.	Termogramas de ATD de las muestras de vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10 \text{ \% en peso}) \text{nano-TiO}_2$, tamaño de partícula $< 53\mu\text{m}$. Sujetas a la misma velocidad de calentamiento, $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	67
32.	Termogramas de ATD con doble etapa de calentamiento para la composición vítrea $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10 \text{ \% nano-TiO}_2$. Calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde T_{amb} hasta la temperatura de nucleación por 2h y después se continuó calentando hasta que terminó la cristalización	69
33.	Gráfica de $[1/T_p - 1/T_p^0]$ versus T_n para la muestra de vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10 \text{ \% nano-TiO}_2$, nucleado durante 2h cuando cristaliza a $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	70
34.	δT_p para el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\% \text{ nano-TiO}_2$ como una función de T_n durante 2 h, cuando cristaliza a $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	71
35.	Inverso de la T_p para el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\% \text{ nano-TiO}_2$ como una función de T_n durante 2 h, cuando cristaliza a $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	71
36.	Patrones de difracción de rayos-X del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso}) \text{nano-TiO}_2$, después de ser nucleadas en el horno a 575°C por 2 h.	74

37.	Altura del pico de cristalización versus tamaño de partícula, en el sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso) nano-TiO}_2$.	75
38.	Termogramas de ATD para la composición vítrea $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10 \% \text{ nano-TiO}_2$.	76
39.	Gráficas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$ para cada una de las composiciones del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso) nano-TiO}_2$.	77
40.	Gráficas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$ para cada una de las muestras nucleadas en ATD del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso) nano-TiO}_2$.	78
41.	Gráficas de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $1/T_p$ para las muestras del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso) nano-TiO}_2$, de las cuales se derivan los valores de energía de activación (E_a).	80
42.	Gráficas de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $1/T_p$ para las muestras nucleadas del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso) nano-TiO}_2$, de las cuales se derivan los valores de energía de activación (E_a).	81
43.	Patrón de difracción de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10 \% \text{ nano-TiO}_2$, tratada a 700°C por 1 h 40 min, con el patrón de la fase $\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$. Arriba muestra vítrea.	84
44.	Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0, 0.5 \text{ y } 4 \% \text{ nano-TiO}_2$, tratadas térmicamente.	86
45.	Diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ [140].	86
46.	Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\% \text{ nano-TiO}_2$ tratadas térmicamente.	88
47.	Imágenes de microscopía óptica de las muestras pulidas, con la	

	cantidad especificada de nano-TiO ₂ (a) 0 %, (b) 0.5, (c) 4 %, (d) 10% tratadas a 575°C / 2h y 800°C / 1.5 h y (e) 10% tratada a 575°C / 2h y 850°C / 3h. (Amplificación 8X).	90
48.	Imagen de microscopía óptica del vidrio Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ (nucleación: 575°C/2h y cristalización: 800°C/1.5h). Amplificación 40X.	92
49.	Imagen de microscopía óptica del vidrio Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ + 0.5 % nano-TiO ₂ (nucleación: 575°C/2h y cristalización: 800°C/1.5h). Amplificación 40X.	92
50.	Imagen de microscopía óptica del vidrio Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ + 4 % nano-TiO ₂ (nucleación: 575°C/2h y cristalización: 800°C/1.5h). Amplificación 40X.	93
51.	Imagen de microscopía óptica del vidrio Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ + 10% nano-TiO ₂ (nucleación: 575°C/2h y cristalización: 800°C/1.5h). Amplificación 40X.	93
52.	Imagen de microscopía óptica del vidrio Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ + 10% nano-TiO ₂ (nucleación: 575°C/2h y cristalización: 850°C/3h). Amplificación 40X.	94
53.	Imagen de MEB de la muestra Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ (nucleación: 575°C/2h y cristalización: 850°C/3h) mostrando cristalización superficial.	95
54.	Imagen de MEB de la muestra Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ , mostrando ampliación de zona cristalizada.	95
55.	Espectros de EDS de la muestra Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ . Tratamiento térmico: 575°C/2h (nucleación) + 800°C/1.5h (cristalización).	96
56.	Imagen de MEB de la muestra Na ₂ O-CaO-3SiO ₂ +10% nTiO ₂ mostrando cristalización superficial.	98

57.	Imagen de MEB de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\% \text{ nTiO}_2$ mostrando ampliación de zona cristalizada.	98
58.	Espectros de EDS de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\% \text{ nTiO}_2$. Tratamiento térmico: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ (nucleación) + $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ (cristalización).	99
59.	Imagen de MET mostrando un nanocrystal de TiO_2 precipitado en el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\% \text{ nano-TiO}_2$	101
60.	Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0.5\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 . .	102
61.	Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 . .	102
62.	Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 . .	103
63.	Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ + $925^\circ\text{C}/6\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2	103
64.	Micrografía de MET de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0.5\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$. El patrón de difracción de electrones de área selecta corresponde al eje zonal $[001]$ del rutilo (TiO_2).	105
65.	Micrografía de MET de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$. El patrón de difracción de electrones de área selecta corresponde a la dirección c de CaSiO_3	105

66. Micrografía de MET de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ y $800^\circ\text{C} / 6\text{h} + 925^\circ\text{C} / 6 \text{ h}$. El patrón de difracción de electrones de área selecta corresponde a la dirección c de $\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}$ 106



CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El proceso de nucleación y crecimiento de cristales es importante en la ciencia y tecnología del vidrio, dado que la velocidad de cristalización de un líquido formador de un vidrio determina en un alto grado las condiciones bajo las cuales una sustancia puede vitrificarse. También, un entendimiento cualitativo de los factores que determinan la velocidad de formación de los aglomerados cristalinos de la(s) nueva(s) fase(s), y su(s) velocidad(es) de crecimiento, es un prerrequisito en la manufactura del mismo si se desea la producción de un producto homogéneo. Además, varios procesos tecnológicos requieren que se induzca la cristalización controlada en líquidos formadores de vidrios para producir un material parcialmente cristalino, un vitrocerámico con estructura y propiedades predeterminadas [1].

Los primeros fundamentos científicos importantes sobre la cristalización de líquidos superenfriados fueron establecidos por Tammann (1933) [2] cuyos trabajos pusieron de manifiesto la existencia de dos mecanismos principales que gobiernan el proceso de desvitrificación: la formación de núcleos de una nueva fase en equilibrio con el líquido,

y el crecimiento de los cristales. Lo anterior aunado a una serie de investigaciones hizo posible que se generará la Teoría Clásica de Nucleación [3] que involucra todos los principios cinéticos y termodinámicos sobre la cristalización del vidrio. Además, apareció el modelo de Johnson-Mehl-Avrami [4-7] que ha sido ampliamente utilizado para inferir el proceso de cristalización global a través de parámetros como el de Avrami (n) cuyo significado físico es el tipo y morfología del crecimiento cristalino, y la energía de activación para el proceso de cristalización (E_a).

La manera en que se ha evaluado tradicionalmente el proceso de cristalización ha sido a través de las técnicas de microscopía, donde la muestra vítrea se somete a perfiles térmicos con la finalidad de hacer crecer a un tamaño adecuado los núcleos formados. Las muestras son atacadas químicamente para revelar la microestructura y luego se observan ya sea por microscopía óptica o electrónica donde se cuentan y se miden las partículas cristalinas [8-11]. Un ejemplo es el tan estudiado vidrio $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ [12], en el que tanto la cristalización de tipo superficial como la volumétrica se llevan a cabo. Sin embargo, el método por observación microscópica es largo y tedioso por lo cual se han desarrollado métodos termoanalíticos que no demandan preparación especial de la muestra y son más rápidos para evaluar el mecanismo de cristalización y la energía de activación [13]; para este sistema se han obtenido resultados en concordancia con los obtenidos por microscopía [14-16].

Las técnicas de análisis térmico como la calorimetría de barrido diferencial (CBD) y el análisis térmico diferencial (ATD) proveen información en cuanto a los procesos de nucleación y cristalización en vidrios tanto de manera isotérmica como no-isotérmica

[17]. En el método isotérmico la muestra se lleva rápidamente a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) (viscosidad ($\eta=10^{13.3}$ dPa·s) [18]) y el calor desprendido durante el proceso de cristalización a una temperatura constante se registra como una función del tiempo. En el método no-isotérmico la muestra se calienta desde temperatura ambiente, generalmente a una velocidad fija ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y el calor desprendido se registra como una función de la temperatura. La energía de activación y el mecanismo de cristalización son los parámetros cinéticos más importantes para la cristalización de vidrios [19]. Estos parámetros se pueden obtener empleando las ecuaciones propuestas para interpretar los datos no-isotérmicos [14, 20-29]. También, grupos de investigadores como Marotta y Buri [30-32]; Ray y Day [33] han establecido métodos para determinar el intervalo de temperatura para la nucleación y la temperatura de máxima velocidad de nucleación.

El propósito de este trabajo de investigación fue el de efectuar un amplio estudio de la cinética de cristalización, para lo cual se seleccionaron dos sistemas vítreos con características diferentes: (1) un sistema de sulfuros $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 [34], y (2) un sistema de óxidos $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ con 0, 0.5, 4 y 10% en peso de nanopartículas de TiO_2 ; ambos son representativos de las cualidades que presentan en su mayoría los sistemas vítreos inorgánicos. El primero cristaliza abajo de 500°C y el segundo a una temperatura mayor, las temperaturas de transición vítrea y de cristalización, en el primero son cercanas (menos de 100°C) y en el segundo no lo son. Para dicho fin se utilizó la calorimetría de barrido diferencial (CBD) y el análisis térmico diferencial (ATD), respectivamente. También, se caracterizaron las especies

cristalizadas, empleándose la técnica de difracción de rayos-X (DRX), método de polvos. Finalmente, para la caracterización del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ con (0-10% en peso) de nanopartículas de TiO_2 , se emplearon las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

En las siguientes secciones de este capítulo se presentan los antecedentes de los sistemas vítreos con características diferentes; las consideraciones teóricas como los procesos que involucra la cristalización y las condiciones cinéticas generales para la vitrificación. Posteriormente se presentan los métodos termoanalíticos para evaluar la cinética de cristalización, tanto de manera isotérmica como no-isotérmica, y los métodos para nucleación por análisis térmico; se finaliza con la hipótesis y los objetivos. En el capítulo 2 se presenta la parte experimental donde se describen los materiales preparados, las condiciones y los tipos de caracterización efectuados. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. Y por último, en el capítulo 4 las conclusiones y recomendaciones para una investigación futura.

1.1 Antecedentes

a) Sistema vítreo $x\text{Li}_2\text{S-(1-x)}\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$

El sistema vítreo que concierne está compuesto por $x\text{Li}_2\text{S-(1-x)}\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 [9]; en donde el formador de vidrio es el Sb_2S_3 y el modificador de red es el Li_2S , la presencia del modificador de red es necesaria para obtener buena conductividad iónica y aportar la especie móvil de Li^+ [35-48]. El azufre puede ser polarizado más

fácilmente, ya que tiene una electronegatividad más pequeña (2.58 de Pauling) y un radio iónico más grande (184 pm) que el oxígeno (3.44 de Pauling, y 140 pm) [49], y por lo tanto, induce mejores conductividades [50]. Particularmente, vidrios en los sistemas de sulfuros $\text{Li}_2\text{S} - (\text{M}_x\text{S}_y, \text{M} = \text{P}, \text{B}, \text{Si} \text{ y } \text{Ge})$ y oxisulfuros presentan altas conductividades del ion litio de cerca de $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Por consiguiente, estos vidrios han atraído mucho la atención por ser potencialmente aplicables en baterías secundarias de litio en estado sólido. Lo cual es muy apreciable ya que por lo general, las conductividades de las fases cristalinas son mucho menores hasta de 2 – 4 ordenes de magnitud por debajo de su fase vítrea en la composición correspondiente [51]. Sin embargo, los estudios cinéticos sobre sistemas de sulfuros son escasos, ya que estos sistemas son difíciles de estudiar debido al comportamiento higroscópico del Li_2S (modificador de la red vítrea) y/o la dificultad para preparar buenas muestras [52].

Debido a que la estructura de un vidrio está estrechamente relacionada a la forma cristalina de la misma composición, es necesario conocer las estructuras cristalinas de las fases en equilibrio. Olivier-Fourcade y col. [53] estudiaron el diagrama de fases del sistema binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Los compuestos de litio presentan un comportamiento original para ciertas propiedades fisicoquímicas, en particular la conductividad térmica y eléctrica [54]. En la Figura 1 se presenta el diagrama de fases del sistema binario $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [53], la sección en tramas indica la zona vítrea.

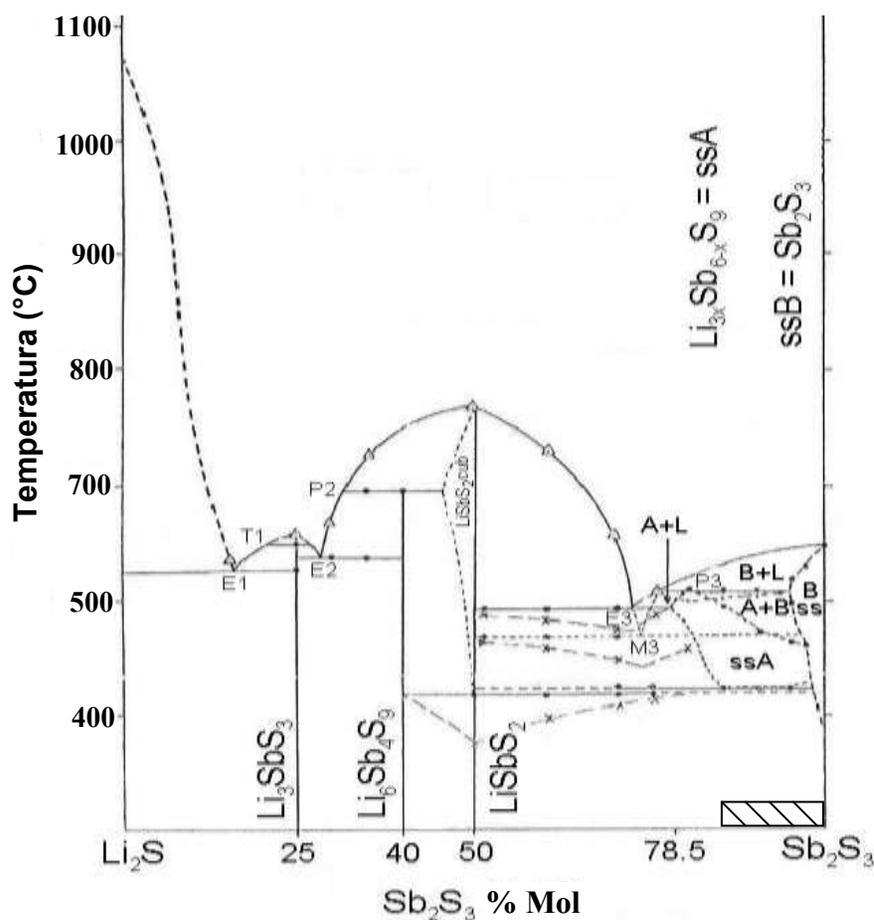


Figura 1. Diagrama de equilibrio del sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ [53].

Por otra parte, en lo referente a los antecedentes relevantes sobre cinética de cristalización en vidrios de sulfuros [51, 55-63], la mayoría de esta variedad de vidrios ha mostrado nucleación superficial preferentemente en el tratamiento térmico. X. Xie y H. Gao [55] realizaron mediciones por calorimetría de barrido diferencial empleando los métodos isotérmico y no-isotérmico para los oxisulfuros $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$, en la región formadora de vidrio de $x \leq 0.45$, la composición vítrea $x=0.25$ resultó ser la más estable contra la cristalización y $x=0.45$ la más inestable, esto es muy importante ya que deben

mantener los valores de conductividad como electrolito vítreo en baterías en estado sólido. Hayashi y col. estudiaron el proceso de cristalización para los vidrios de sulfuros de silicio y litio $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{SiS}_2$ ($45 \leq x \leq 67$) [51] y oxisulfuros (adicionando fosfato) $(100-x)(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot x\text{Li}_3\text{PO}_4$, $x=0-40$ [56] por ATD, para los primeros la composición más estable contra la cristalización fue $x=55$ y para los segundos $x=5$. De estos casos cabe destacar que de una correlación hecha entre la energía de activación y las fases cristalizadas se reveló que la energía de activación fue menor cuando se formaron dos fases cristalinas de sulfuros que cuando se formó una sola; y que los valores de energía de activación para las fases cristalinas formando óxidos fueron mayores que aquellas formando fases cristalinas de sulfuros. Finalmente se señala que la cinética de cristalización del vidrio $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ fue estudiada ampliamente desde mediados de los 80 por diferentes investigadores [57-60], hasta que en el año 2000 Rysavá y col. [61] mostraron que la energía de activación era mayor cuando el vidrio se encontraba en polvo que cuando se encontraba en trozo; y el mecanismo de cristalización fue tridimensional en todo el volumen del material, cristalizando Sb_2S_3 . Gotor y Criado [24] confirmaron este resultado un año después.

b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ con (0-10% en peso) de nanopartículas de TiO_2

Con la finalidad de extender el estudio de la cinética de cristalización se eligió estudiar un sistema vítreo alternativo con características fisicoquímicas diferentes. Se consideró al vidrio calizo ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$), que es empleado en la elaboración de diversos objetos que encuentran su aplicación en componentes de muebles, casas, automóviles, envases, etc. Sin embargo, en sus diversas aplicaciones puede encontrar

desventaja con respecto a otros materiales como son los poliméricos. Para contrarrestar dicha desventaja se han realizado experimentos entre los que se encuentran la adición de algún metal ó uno o más óxidos de tipo alcalino, alcalinotérreo, ó metálico [64, 65].

La nanocrystalización en materiales amorfos tuvo su origen en los vidrios metálicos, a finales de los 80, Yoshizawa y col. la reportaron después de tratar térmicamente una aleación amorfa magnética de Fe-Si-B-Nb-Cu [66]. De esta manera se han obtenido materiales con propiedades magnéticas excelentes [67-70]. También, aleaciones basadas en Al se han empleado como materias primas para producir aleaciones nanocrystalinas con alta resistencia mecánica [71-73]. Posteriormente se realizaron una serie de interesantes trabajos de nanocrystalización en matrices vítreas de óxidos [74-83], por ejemplo, para mejorar las propiedades ópticas de un sistema, se incorporó una solución de complejo de Au^{3+} en un intervalo de 0.014% a 0.112% a un sol de composición 10% $B(OCH_3)_3$ – 90% $Si(OCH_3)_4$, los geles resultantes se secaron y calentaron a diferentes temperaturas hasta que las nanopartículas de oro se formaron [75]. Otro ejemplo son los vidrios del sistema $Li_2B_4O_7$ -SrO- Bi_2O_3 - Nb_2O_5 que se prepararon por fusión enfriamiento rápido, y por un tratamiento térmico controlado se formaron nanocrystalales de $SrBi_2Nb_2O_9$ en la matriz vítrea de $Li_2B_4O_7$, mejorando así sus propiedades electro-ópticas [79-80].

Entre las diversas aplicaciones del TiO_2 en sistemas vítreos, destaca por ejemplo, que en el sistema vítreo $CaO-P_2O_5$, la adición de TiO_2 mejoró las propiedades mecánicas [84]. Además, el TiO_2 promueve la separación de fases y juega el papel de agente nucleante. Por ejemplo, en los vidrios de espodumeno-wilemita-diopsita, se encontró

que el 5% en peso fue suficiente para promover la nucleación interna de Zn_2TiO_4 [85], mientras que en los vidrios formados por arenas porfíricas y dolomita, cuando el contenido de TiO_2 fue del 6%, uno de los compuestos formados fue $MgTi_2O_5$ [86]; a mayor contenido de TiO_2 más fina fue la microestructura. Sin embargo, para los vidrios $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [87] y $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ [88], un mayor contenido de TiO_2 favoreció en mayor grado la cristalización superficial. Por lo tanto, el TiO_2 es promotor de la cristalización, pero depende del sistema vítreo si se favorece la cristalización interna o superficial.

Las regiones aproximadas de la formación vítrea y cristalización en el sistema ternario ($Na_2O-CaO-SiO_2$) se muestran en la Figura 2. En 1973 Strnad y Douglas [89] estudiaron los vidrios en la región de composición $xSiO_2 - (100-x) (Na_2O-CaO)$ con 60, 57.5, y 55 % mol de SiO_2 . La tendencia para formar un vidrio disminuye con la disminución en el contenido de SiO_2 . Por el contrario, la cristalización se vuelve progresivamente más fácil a medida que el contenido de SiO_2 disminuye. Sólo la cristalización superficial se observó en el vidrio 60 y la velocidad de nucleación volumétrica en el vidrio 55 fue muy alta comparada con el vidrio 57.5. En 1986, Strnad publicó que para los vidrios en la región de composición 60 no se produjo nucleación volumétrica con la adición de agentes nucleantes [90].

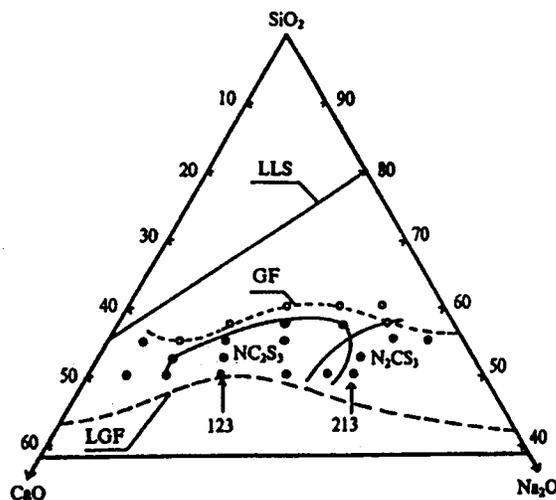


Figura 2. Regiones de formación vítrea y cristalización en volumen (NC_2S_3 y N_2CS_3) del sistema ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) [89].

- (GF)---- límite formador de vidrio, vaciando sobre una placa metálica en el aire
- o composición que forma vidrio claro
 - composición que forma vidrio con una superficie cristalizada
- (LGF)--- límite de formación vítrea, presionando entre metales (2 g de vidrio)
- NC_2S_3 límite de cristalización en volumen de NC_2S_3
- N_2CS_3 límite de cristalización en volumen de N_2CS_3
- (LLS) ___ límite de separación de fase líquido-líquido

En lo referente a estudios de cinética de cristalización en el sistema ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, varios estudios se han realizado por análisis térmico diferencial (ATD) entre los que se destacan el realizado por Saiello y col., quienes estudiaron una serie de vidrios de composiciones $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-x\text{SiO}_2$ $x=2, 3, 4$ y 6 , el vidrio $x=2$ mostró cristalización interna sin la adición de agente nucleante, mientras que los otros vidrios mostraron cristalización superficial [91]. Además Koga y col. estudiaron las composiciones vítreas $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-x\text{SiO}_2$ $x=2, 3$ por el método no-isotérmico, donde la variación en el valor de x de 2 a 3 condujo a un cambio en el mecanismo de cristalización de tipo volumétrico a superficial [92].

1.1.1 Procesos que Involucra la Cristalización

a) Nucleación

En esta etapa se forman los aglomerados que sirven como puntos de inicio para el desarrollo de regiones ordenadas. Estos aglomerados o *embriones* que se forman y desaparecen de acuerdo a las fluctuaciones estructurales producidas por agitación térmica, tienen tamaños diferentes que constantemente están fluctuando. Hasta que un embrión mantiene un cierto tamaño crítico que le sirve como punto de inicio para desarrollar una nueva fase (cristalina); es decir, constituye un *núcleo* [93-95].

La nucleación que ocurre con igual probabilidad en el volumen del material se dice que es *homogénea*. La condición necesaria para que esto suceda es que todos los elementos en el volumen de la fase inicial deben ser estructuralmente, químicamente y energéticamente idénticos.

En la práctica esto es difícil de lograr, la superficie por sí misma ya constituye una imperfección inevitable, y las partículas extrañas (como impurezas) también pueden estar presentes. En este caso, la energía necesaria para la formación de un núcleo disminuye por estos sitios, y la nucleación ocurre preferentemente en la interfase. Este proceso es llamado *nucleación heterogénea*.

b) Crecimiento cristalino

Un embrión que se ha vuelto un núcleo procede a crecer por la adición sucesiva de átomos desde la fase líquida. Esto conduce a la formación de una partícula cristalina que crece a una cierta velocidad a expensas de la fase circundante.

1.1.2 Condiciones Cinéticas Generales para la Vitrificación

El número de núcleos producidos en una unidad de volumen por unidad de tiempo se llama *velocidad de nucleación* (I), y la velocidad con la que estas partículas crece se llama *velocidad de crecimiento* (U). Ambas dependen de la temperatura tal y como se esquematiza en la Figura 3 [95, 96].

Para que un líquido forme un vidrio, debe enfriarse lo más rápido para evitar la cristalización. Por encima de la temperatura de fusión, el líquido es una fase estable. Cuando el líquido se superenfía por debajo de la temperatura de fusión existe una zona metaestable de crecimiento cristalino. Sin embargo, la formación de núcleos ocurre antes de la cristalización.

La región tramada indica que la posibilidad para que ocurra la cristalización dependerá de la manera en que las curvas se traslapan y también de los valores absolutos de las velocidades en la región de traslape. Si el traslape es demasiado pequeño ninguna cristalización perceptible ocurrirá y el sistema pasará a un estado vítreo. Si el traslape es substancial, no puede evitarse una cristalización total. Si en el traslape I es baja y U es alta, la cristalización resultará en un pequeño número de cristales distribuidos en la fase

vítrea. Sin embargo, si I es alta y U es baja, el resultado será un material parcialmente cristalino con granos muy finos.

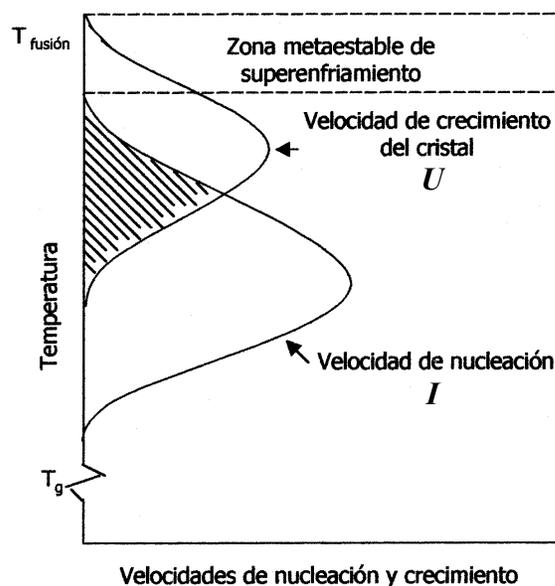


Figura 3. Efecto de la temperatura sobre las velocidades de nucleación (I) y crecimiento del cristal (U) para un líquido formador de vidrio [94].

1.1.3 Métodos Termoanalíticos para Evaluar la Cinética de Cristalización

1.1.3.1 Método Isotérmico.

La base teórica para interpretar los datos obtenidos por calorimetría de barrido diferencial (CBD) y análisis térmico diferencial (ATD) está dada por el modelo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [4 - 7, 97] concerniente a la cinética de transformación de fase que involucra la nucleación y cristalización. Este modelo se basa en varias consideraciones:

1. Condiciones de cristalización isotérmica.

2. Nucleación homogénea o heterogénea promovida por la incorporación de partículas de una segunda fase dispersas aleatoriamente.
3. La velocidad de crecimiento de la segunda fase está controlada por la temperatura y es independiente del tiempo.
4. Baja anisotropía del crecimiento de cristales (crecimiento muy simétrico).

La ecuación de Johnson-Mehl-Avrami es:

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

donde x es la fracción de volumen cristalizada en un tiempo t , n es el parámetro de Avrami adimensional que está relacionado al mecanismo de cristalización, k es la constante de velocidad de reacción cuya dependencia con la temperatura se ha encontrado que sigue un comportamiento tipo Arrhenius:

$$k = \nu \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

donde ν es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación del proceso global de cristalización, R es la constante ideal de los gases y T es la temperatura isotérmica en Kelvin.

La aplicación válida de la dependencia de temperatura dada por la ecuación 2 se mantiene si una de las siguientes condiciones se cumple [20]:

- (i) La velocidad de crecimiento cristalino, U , tiene una dependencia de temperatura tipo Arrhenius; y sobre un intervalo de temperatura donde las mediciones termoanalíticas se llevan a cabo, la velocidad de nucleación es insignificante (se cumple la condición de saturación de sitios de nucleación).
- (ii) Tanto la velocidad de nucleación como la de crecimiento cristalino presentan dependencia de temperatura tipo Arrhenius.

Por otro lado, la energía de activación (E_a) que describe el proceso de cristalización total incluyendo la nucleación y el crecimiento de cristales, se puede expresar como

$$E_a = \frac{E_n + mE_g}{n} \quad (3)$$

donde E_n y E_g son las energías de activación para la nucleación y el crecimiento, respectivamente. Cuando la velocidad de nucleación, (I) es igual a cero, entonces $n = m$ mientras que $n = m + I$ para $I \neq 0$ [26].

Si la velocidad de nucleación es insignificante sobre el intervalo de temperatura que concierne al estudio termoanalítico, entonces la energía de activación para el proceso de cristalización depende únicamente del proceso de crecimiento de los cristales: $E_a = E_g$.

1.1.3.1.1 Dimensionalidad y Morfología del Crecimiento Cristalino. En base a las observaciones por microscopía óptica o electrónica en la sección transversal de la composición vítrea tratada térmicamente, por la morfología de las partículas y la dimensionalidad del crecimiento en la matriz vítrea se puede determinar el valor de m (Figura 4) [26].

$m=3$, crecimiento tridimensional de las partículas cristalinas (poliedral);

$m=2$, Crecimiento bidimensional (plato), por ejemplo, en una película de vidrio delgada;

$m=1$, crecimiento unidimensional de la superficie al interior (agujas), por ejemplo, en una fibra de vidrio.

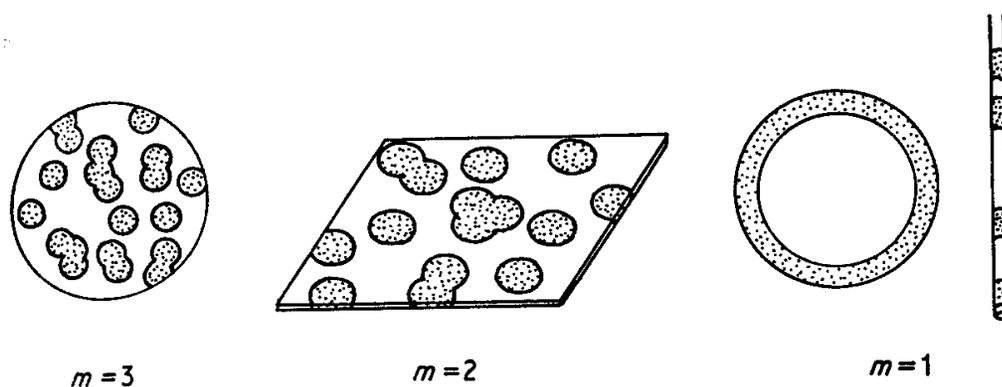


Figura 4. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de las partículas cristalinas [26].

El parámetro de Avrami, n , está directamente determinado por el mecanismo de cristalización [26], los valores así como su significado físico que puede tomar se presentan en la TABLA I.

TABLA I

VALORES DE n y m PARA DIFERENTES MECANISMOS DE CRISTALIZACIÓN EN EL PROCESO DE CALENTAMIENTO [98].

Mecanismo de cristalización	n	m
<u>Nucleación volumétrica:</u>		
Velocidad de nucleación constante		
Crecimiento tridimensional de cristales	4	3
Crecimiento bidimensional de cristales	3	2
Crecimiento unidimensional de cristales	2	1
Velocidad de nucleación cero		
Crecimiento tridimensional de cristales	3	3
Crecimiento bidimensional de cristales	2	2
Crecimiento unidimensional de cristales	1	1
Nucleación en superficie	1	1
$n=m + 1$ vidrio que no contiene núcleos		
$n=m$ vidrio que contiene un número suficientemente grande de núcleos		

1.1.3.2 Método No-Isotérmico.

En la década de los 70 se vio un fuerte interés teórico y experimental en la aplicación de las técnicas de análisis no-isotérmico para estudiar las transformaciones de fase. Mientras las técnicas de análisis isotérmico son en su mayoría casos más definitivos, las técnicas termoanalíticas no-isotérmicas tienen varias ventajas, como la rapidez con la que los experimentos se pueden realizar y se pueden emplear para un intervalo de temperatura extenso de medición más allá de lo accesible a los experimentos isotérmicos. Muchas transformaciones de fase ocurren demasiado rápido para ser medidas bajo condiciones isotérmicas debido a la inercia térmica asociada con el aparato. Los procesos industriales con frecuencia dependen del comportamiento cinético

de los sistemas que sufren transformaciones de fase bajo condiciones no-isotérmicas. En este caso es deseable una medición definitiva de la cinética de transformación no-isotérmica [21].

Henderson [21, 99] y también DeBruijn y col. [100] mostraron que la validez de la ecuación 1 de JMA se puede extender a las aplicaciones no-isotérmicas si los cristales de una nueva fase crecen de un número constante de núcleos y la nucleación completa se lleva a cabo antes del crecimiento cristalino. En un experimento no-isotérmico [55, 101-103], la temperatura cambia linealmente con el tiempo a una velocidad de calentamiento conocida ($\alpha=dT/dt$)

$$T(t) = T = T_0 + \alpha t, \quad (4)$$

donde T_0 es la temperatura de inicio, y T es la temperatura después de un tiempo, t . Debido a que la temperatura cambia constantemente con el tiempo, la velocidad de crecimiento cristalino (k) ya no se considera mas una constante ya que varía con el tiempo ($k = f(t)$) y la ecuación (JMA) se convierte en

$$-\ln(1-x) = \left[\int_0^t k(t) dt \right]^n. \quad (5)$$

Partiendo de esta expresión se han derivado diversos métodos [104] para evaluar los parámetros cinéticos de forma no-isotérmica. A continuación se presentan los métodos empleados en este trabajo de investigación.

1.1.3.2.1 Evaluación de los Parámetros Cinéticos.

a) Parámetro de Avrami (n)

El parámetro de Avrami (n) puede evaluarse por la ecuación de Ozawa [22] empleando una técnica de análisis de barrido múltiple: primero, la fracción de volumen, x , tomada a la misma temperatura de un número de exotermas de cristalización bajo diferentes velocidades de calentamiento se calcula por la proporción del área parcial entre el área total de la exoterma de cristalización. Después de graficar $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln\alpha$, y si los datos son ajustados a una función lineal, entonces la pendiente de la función es $-n$, es decir,

$$\frac{d \ln[-\ln(1-x)]}{d \ln \alpha} = -n. \quad (6)$$

b) Energía de Activación (E_a)

En el método modificado de Kissinger efectuado por Matusita y Sakka [14] la temperatura del pico de cristalización se monitorea como una función de la velocidad de calentamiento; la siguiente relación entonces aplica:

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + const. \quad (7)$$

donde α es la velocidad de calentamiento, T_p es la temperatura del pico de cristalización a una velocidad de calentamiento dada, R es la constante de los gases, n y m son los factores numéricos que dependen del mecanismo de cristalización. Los parámetros n y m pueden tomar varios valores, como se presenta en la Tabla I. Si el mecanismo de cristalización se conoce con precisión y no cambia con la velocidad, la gráfica de $\ln(\alpha^n / T_p^2)$ contra $1/T_p$ da el valor de mE_a . Sólo cuando la nucleación superficial es dominante, en otras palabras, $n=m=1$ para todas las velocidades de calentamiento, la ecuación 7 es idéntica a la ecuación de Kissinger [25].

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + const. \quad (8)$$

1.1.3.3 Curvas de Nucleación.

Como se ha mostrado, para que los valores de los parámetros cinéticos sean reales, es conveniente que la cristalización ocurra sobre un número fijo de núcleos. Esto puede lograrse a través del uso de muestras en polvo (con una mayor superficie específica) donde sea dominante la cristalización superficial, ó muestras bien nucleadas para lo cual se emplean métodos como los que ha continuación se enuncian.

a) Método de Marotta, Buri y Branda

El método de Marotta, Buri y Branda [30] muestra que la variación de la temperatura del pico de ATD con la temperatura de nucleación (T_n) se puede emplear para evaluar la dependencia en la temperatura de la velocidad de nucleación. Si las muestras se

mantienen el mismo tiempo (t_n) a cada temperatura del tratamiento térmico (T_n), la siguiente ecuación se deriva

$$\ln I = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0} \right) + \text{const.} \quad (9)$$

donde I es la constante de velocidad cinética de nucleación. Graficando $(1/T_p) - (1/T_p^0)$ versus T_n del tratamiento térmico de nucleación, se obtiene una curva tipo temperatura-velocidad de nucleación y la temperatura de velocidad máxima de nucleación se puede determinar.

b) Método de Ray y Day

C. S. Ray y D. E. Day [33] presentaron una técnica en la cual, ya sea la altura máxima del pico de cristalización, $(\delta T)_p$, ó el inverso de la temperatura del máximo del pico de cristalización, $1/T_p$, determinada/o por ATD/CBD se grafica como una función de la temperatura de nucleación, T_n (por un tiempo fijo) empleando un peso de muestra y una velocidad de calentamiento constantes. Del máximo de estas curvas se determina la temperatura de máxima velocidad de nucleación (T_n^{\max}).

Con fundamento en el marco teórico experimental aquí expuesto, se formuló la siguiente hipótesis.

1.2 Hipótesis

En base a los métodos no-isotérmicos derivados de la teoría cinética de cristalización de Johnson-Mehl-Avrami, se puede establecer la estabilidad de la fase amorfa y controlar el crecimiento de cristales en los vidrios de sulfuros $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 ; y en los vidrios de óxidos $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ con $0, 0.5, 4$ y 10% en peso de nanopartículas de TiO_2 .

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Investigar la cinética de cristalización de los sistemas vítreos: a) $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-17$, y b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10\%$ en peso) de nano- TiO_2 , por métodos termoanalíticos.

1.3.2 Objetivos Particulares

a) Sistema vítreo: $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$.

- ✚ Reproducir la síntesis de los vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 .
- ✚ Evaluar los parámetros cinéticos como mecanismo de cristalización y energía de activación, bajo condiciones no-isotérmicas empleando calorimetría de barrido diferencial (CBD).

- ✚ Analizar por difracción de rayos-X (DRX), método de polvos, las fases que se desarrollaron después de cristalizar las composiciones vítreas.

(b) Sistema vítreo: $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + 0, 0.5, 4 y 10% en peso de nano- TiO_2 .

- ✚ Sintetizar los vidrios por fusión – enfriamiento rápido entre dos placas metálicas.
- ✚ Evaluar el efecto de adición de nanopartículas de TiO_2 en la cinética cristalización del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ empleando análisis térmico diferencial (ATD), bajo condiciones no-isotérmicas.
- ✚ Determinar la etapa temprana de la cristalización a través del análisis térmico (ATD) y DRX.
- ✚ Evaluar los materiales vítreos y el efecto de los tratamientos térmicos en la transformación de fase por difracción de rayos-X, y la microestructura por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

3.2 Sistema Calizo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + (0-10% en peso) nano- TiO_2

3.2.1 Caracterización Vítrea

Todos los vidrios obtenidos $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + 0, 0.5, 4 y 10 % nano- TiO_2 fueron ópticamente transparentes, homogéneos e incoloros. En la Figura 29 se presenta la sección transversal de cada uno. La forma más estable en los vidrios es la tetravalente Ti^{4+} que como corresponde a su configuración electrónica $3d^0$, es incolora [96].

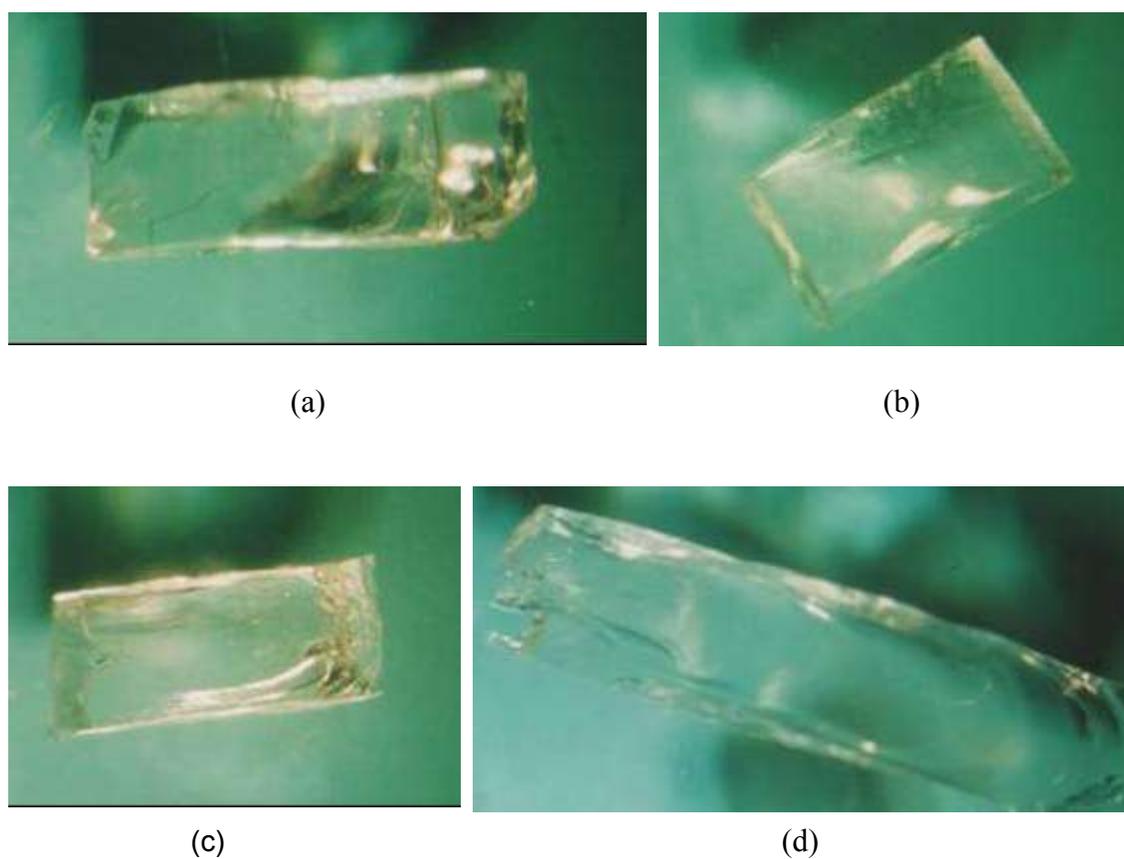


Figura 29. Secciones transversales de los vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + nano- TiO_2 : (a) 0, (b) 0.5, (c) 4 y (d) 10% nano- TiO_2 .

Todas las composiciones vítreas preparadas se encontraron amorfas por difracción de rayos-X (Figura 30); es decir, que no se detectó material sin fundir ó partículas cristalinas.

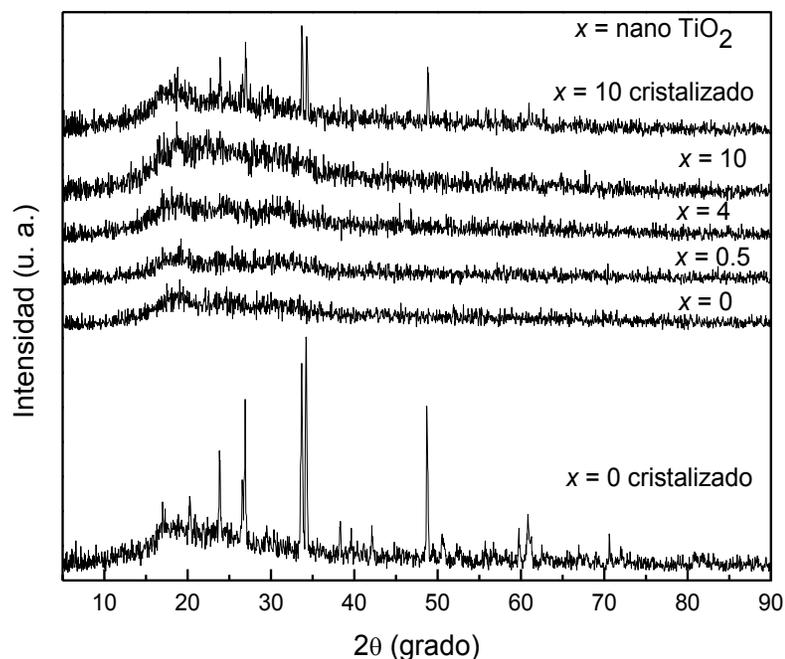


Figura 30. Difractogramas de rayos-X de los vidrios del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso}) \text{ nano-TiO}_2$. Tanto en la parte inferior como en la superior se presentan los difractogramas de las muestras con 0 y 10% nano-TiO₂ tratadas a 575°C/2h y 800°C/1.5h a manera de comparación.

Los termogramas de ATD para las cuatro composiciones vítreas $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0, 0.5, 4 \text{ y } 10\% \text{ nano-TiO}_2$ mostrados en la Figura 31 presentaron una sola temperatura de transición vítrea, lo que indica la existencia de un estado amorfo de composición homogénea [125]. También se observa que con el incremento en el contenido de nano-TiO₂ en el sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$, la temperatura de transición vítrea (T_g), se incrementó gradualmente, este mismo comportamiento se ha observado en otros casos [84, 126, 127]. El TiO₂ eleva la viscosidad del vidrio y puede reforzar la red vítrea. Por

otra parte, sólo se presentó un evento exotérmico indicando la cristalización para cada muestra con tamaño de partícula $< 53 \mu\text{m}$. Para el vidrio que no contiene nano-TiO₂ la temperatura del pico de cristalización fue 741°C, este valor está entre el intervalo de temperatura observado para esta composición vítrea con tamaño de partícula $< 100 \mu\text{m}$ estudiado por Koga y col. [92]. El pico exotérmico se movió a temperaturas más altas con el incremento de la velocidad de calentamiento; y para una velocidad de calentamiento dada el pico apareció a temperaturas más altas con el aumento en el contenido de nano-TiO₂, exceptuando el vidrio con 0.5% nano-TiO₂ cuyas temperaturas son muy semejantes al vidrio que no contiene nano-TiO₂, este comportamiento es semejante al que presentaron en otros estudios los sistemas Li₂O-2SiO₂ y Li₂O-2SiO₂-3TiO₂ [108, 128].

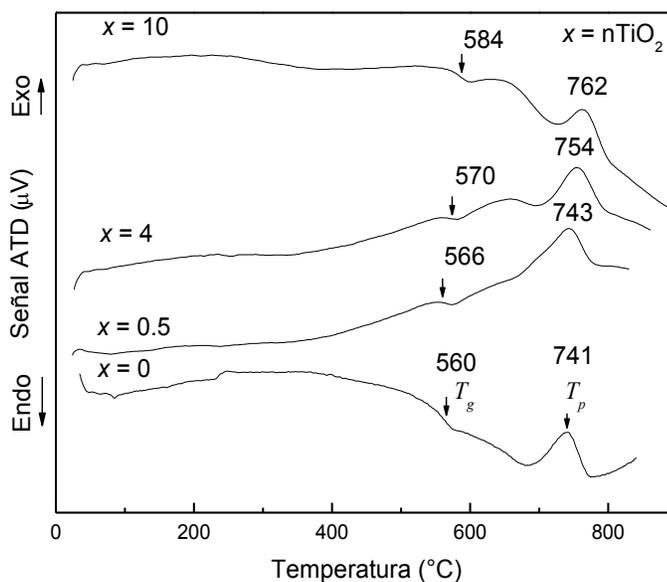


Figura 31. Termogramas de ATD de las muestras de vidrio Na₂O-CaO-3SiO₂ + (0-10 % en peso) nano-TiO₂, tamaño de partícula $< 53 \mu\text{m}$. Sujetas a la misma velocidad de calentamiento, $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.2 Evaluación de la Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica fue determinada por la diferencia $\Delta T = T_c - T_g$, como se ha realizado en otros estudios de cinética de cristalización [120 y 121]. Como se muestra en la TABLA XIII, el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 resultó ser el más estable, con un $\Delta T = 149\text{ }^\circ\text{C}$ dentro del intervalo de los vidrios en estudio.

TABLA XIII

EVENTOS TÉRMICOS DEL SISTEMA VÍTREO $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\%$ PESO) NANO- TiO_2 , REGISTRADOS POR ATD A UNA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE 10°C/min .

(%) nano- TiO_2	T_g	T_p	T_c	$\Delta T = T_c - T_g$
0	560	741	702	141
0.5	566	743	681	115
4	570	754	713	143
10	584	762	733	149

3.2.3 Curva de Nucleación y Temperatura de Máxima Velocidad de Nucleación

El intervalo de temperatura para la nucleación ($T_n^{\text{intervalo}}$) y la temperatura para la máxima velocidad de nucleación (T_n^{max}) se determinaron de los termogramas de ATD (Figura 32) para el vidrio más estable $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 , las muestras se mantuvieron por 2 h en las temperaturas correspondientes, indicadas en la Figura 32. El criterio para seleccionarlas fue comenzar desde una temperatura abajo de la temperatura de transición vítrea (500°C) hasta una temperatura dentro de la región de cristalización (725°C). Cuando la muestra se nucleó a 700°C , el pico exotérmico

desapareció. Esto se atribuyó al crecimiento cristalino cercano a esta temperatura cuando la muestra vítrea se somete a un tratamiento térmico isotérmico. Los métodos para evaluar los termogramas obtenidos en este punto fueron a) Método de Marotta y col. [30] y b) Método de Ray y Day [33].

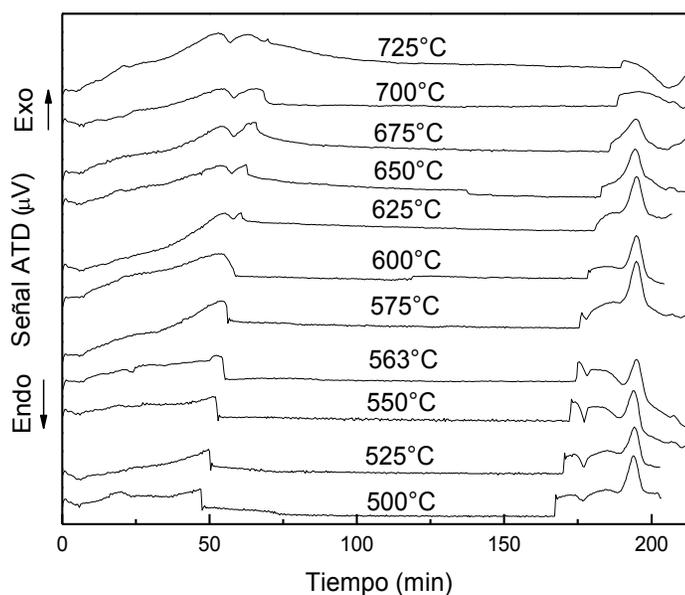


Figura 32. Termogramas de ATD con doble etapa de calentamiento para la composición vítrea $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 10\% \text{ nano-TiO}_2$. Calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde T amb. hasta la temperatura de nucleación por 2h y después se continuó calentando hasta que terminó la cristalización.

a) Método de Marotta y col.

La Figura 33 muestra la gráfica de $[1/T_p - 1/T_p^0]$ versus la temperatura de nucleación (T_n) para la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 10\% \text{ nano-TiO}_2$, donde la T_p y la T_p^0 son la temperatura del pico de cristalización de la muestra previamente nucleada y de la muestra sin nuclear, respectivamente.

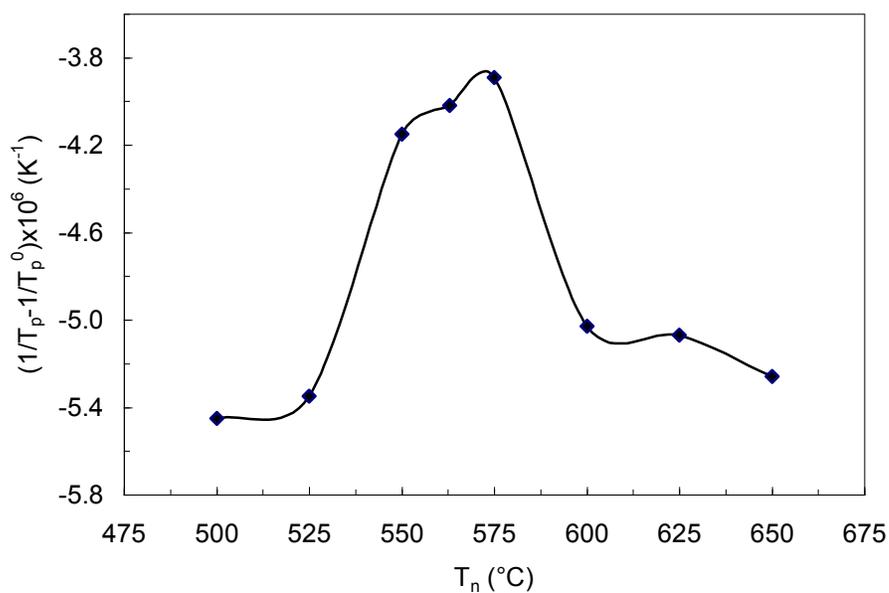


Figura 33. Gráfica de $[1/T_p - 1/T_p^0]$ versus T_n para la muestra de vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 , nucleado durante 2h cuando cristaliza a $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

b) Método de Ray y Day.

Los valores experimentales de la altura máxima del pico de cristalización ($(\delta T)_p$) y el inverso de la temperatura del pico de cristalización ($1/T_p$), en función de la temperatura de nucleación (T_n), para el vidrio 113+10% nano- TiO_2 se muestran en las Figuras 34 y 35, respectivamente.

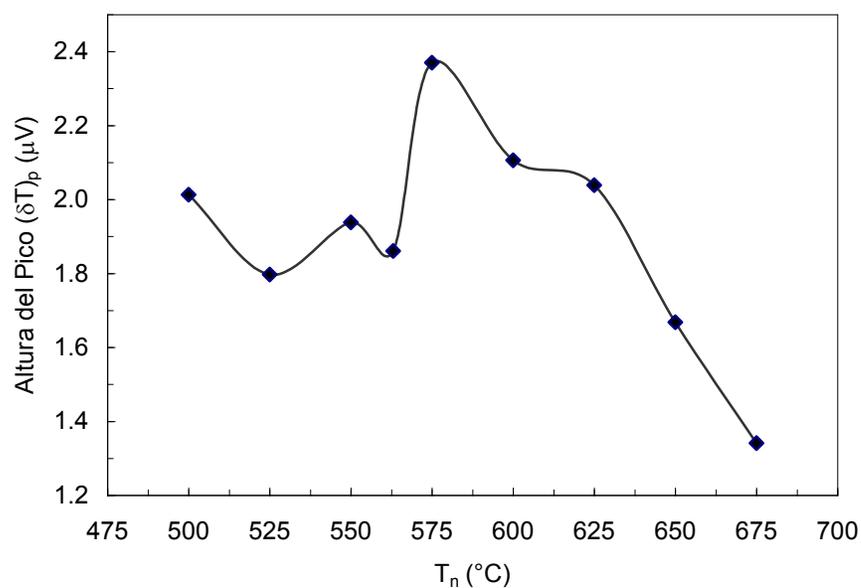


Figura 34. δT_p para el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 como una función de T_n durante 2 h, cuando cristaliza a $\alpha=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

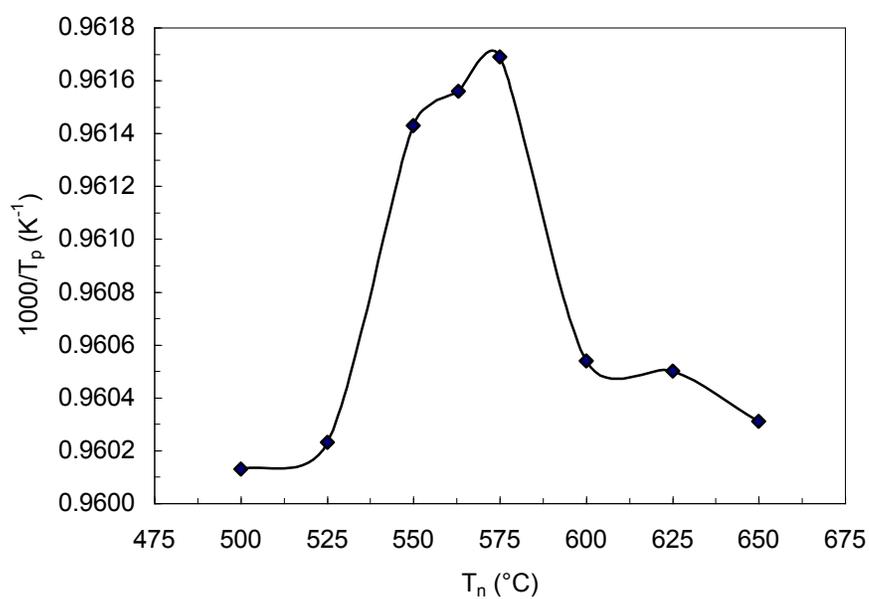


Figura 35. Inverso de la T_p para el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 como una función de T_n durante 2 h, cuando cristaliza a $\alpha=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Con respecto a las diferentes relaciones que se pueden emplear para trazar la curva de nucleación: $[1/T_p - 1/T_p^0]$ versus (T_n) (Figura 33), la altura del pico (δT_p) ó el inverso de la temperatura del pico ($1/T_p$) versus (T_n) (Figuras 34 y 35), no muestran que ocurra un cambio substancial por debajo de 525°C. Este hecho indica que la concentración inicial de núcleos presentes en el vidrio enfriado rápidamente permanece constante para las temperaturas de nucleación por debajo de 525°C. Para este intervalo, la velocidad de nucleación es demasiado pequeña para producir núcleos adicionales por encima del número de los núcleos presentes en el vidrio sin nuclear. A una temperatura mayor de 525°C, la concentración de los núcleos presentes en el vidrio se incrementa y tiene un máximo en 575°C (T_n^{\max}) para un tratamiento térmico de 2 h. La disminución posterior que se presentó en las tres gráficas se debe a la disminución progresiva en la concentración de los núcleos como señala Araújo y col. [61]. El intervalo de nucleación se consideró de 525°C a 650°C.

Cabe hacer mención que la aplicabilidad del método de Ray y Day ha sido justificada bajo consideraciones teóricas por Weinberg [129] y Kelton [130] y se ha demostrado que $(1/T_p)$ ó (δT_p) son proporcionales a la concentración y número total de núcleos presentes en la muestra. A medida que el tiempo de nucleación se mantiene constante a diferentes temperaturas, la concentración y el número total de núcleos en la muestra cambian de la misma forma como la velocidad de nucleación (I) cambia con T_n . Aunque la curva de $(1/T_p)$ versus (T_n) refleja de manera más cercana la curva de velocidad de nucleación, la gráfica de (δT_p) versus (T_n) puede predecir si existe traslape entre las curvas de velocidad de nucleación (I) y de crecimiento (U) [131]. Como la temperatura

de máxima de velocidad de nucleación (T_n^{\max}) es la misma para ambas gráficas significa que no hay traslape entre I y U . En caso de haber diferido, como en el caso del vidrio $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ estudiado por Xu y col. [132] donde (T_n^{\max}) en la curva (δT_p) versus (T_n) apareció a una temperatura inferior que a la que apareció (T_n^{\max}) en la curva $(1/T_p)$ versus (T_n) y también con un intervalo de temperatura menor, entonces se concluyó que ocurrió traslape entre I y U . Para este caso, en la curva $(1/T_p)$ versus (T_n) el máximo fue a 600°C , temperatura que coincidió con la reportada por grupos que han estudiado esta composición por métodos microscópicos como Fokin y Zanotto [133] y Mastelero y col. [134].

3.2.3.1 Generación Máxima de Núcleos.

Una vez determinada la temperatura de la máxima velocidad de nucleación, muestras en bulto de cada composición vítrea se nuclearon en un horno a 575°C durante 2 h. La Figura 36 muestra los patrones de difracción de rayos-X amorfos de cada una ellas. Esta gráfica indica que no se efectuó la formación de fase(s) cristalina(s).

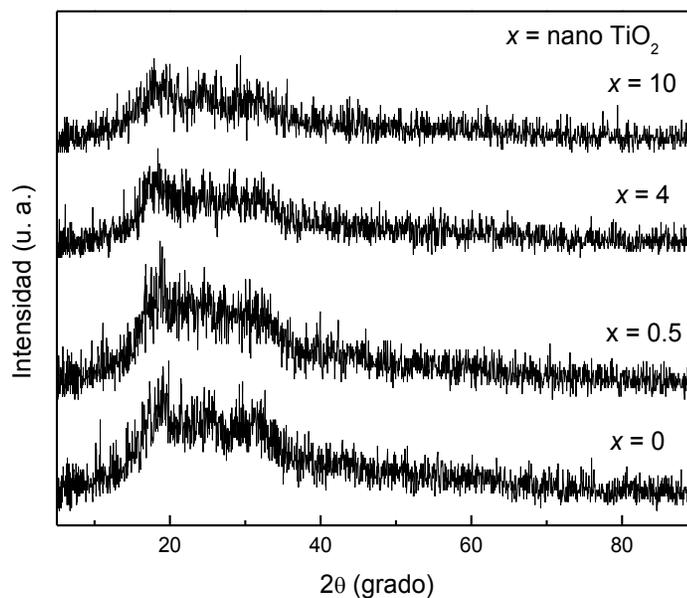


Figura 36. Patrones de difracción de rayos-X del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + (0-10% en peso) nano- TiO_2 , después de ser nucleadas en el horno a 575°C por 2 h.

3.2.4 Evaluación de los Parámetros Cinéticos por Análisis Térmico Diferencial (ATD)

3.2.4.1 Determinación del Mecanismo de Cristalización.

En esta sección se presenta la determinación del mecanismo de cristalización por el método de Ray y Day, y después por el método de Ozawa en vidrio sin nuclear y nucleado.

a) Método de Ray y Day.

Las mediciones se realizaron para cada vidrio empleando una serie de diferentes intervalos de tamaño de partícula <53 , $212 - 300$, $500 - 600$, $600 - 710$ y $710 - 850 \mu\text{m}$. Los termogramas correspondientes se encuentran en el Apéndice B.1, de los cuales se

deriva que con el incremento del área superficial la temperatura del pico de cristalización apareció a menores temperaturas en todas las composiciones vítreas evaluadas $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0, 0.5, 4$ y 10% nano- TiO_2 . Además, en la Figura 37 la disminución en la altura del pico de cristalización, $(\delta T)_p$ con el incremento en el tamaño de partícula indica que las partículas cristalizaron por un mecanismo superficial [16, 135]. Para el caso de una cristalización interna o volumétrica, la $(\delta T)_p$ debió haber aumentado con el incremento del tamaño de partícula.

Por geometría se sabe que la relación del área superficial efectiva total con el volumen total para un peso fijo de vidrio disminuye con el incremento del tamaño de partícula. Consecuentemente el número de núcleos activos en la superficie disminuye conforme el tamaño de partícula del vidrio se incrementa, y por consiguiente, el calor generado de la cristalización superficial se ve disminuido proporcionalmente.

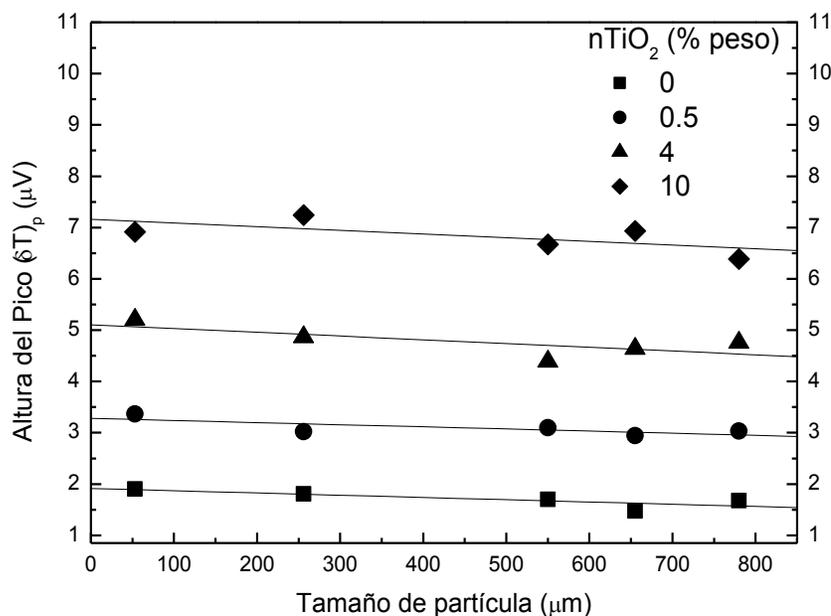


Figura 37. Altura del pico de cristalización versus tamaño de partícula, en el sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\%$ en peso) nano- TiO_2 .

b) Método de Ozawa.

Vidrios sin Nuclear

Los termogramas de los vidrios $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ (113) + 0, 0.5 y 4% nano- TiO_2 se presentan en el Apéndice B.2. La Figura 38 muestra los termogramas registrados a las velocidades de 8, 10, 12, 15 y 20°C/min para el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + 10 % nano- TiO_2 . Los picos exotérmicos se mueven a temperaturas más altas con el incremento de la velocidad de calentamiento. El parámetro de Avrami (n), se calculó para cada uno de los vidrios graficando $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$. Las pendientes de las regresiones lineales se determinaron por un ajuste de mínimos cuadrados. Los resultados se muestran en la Figura 39.

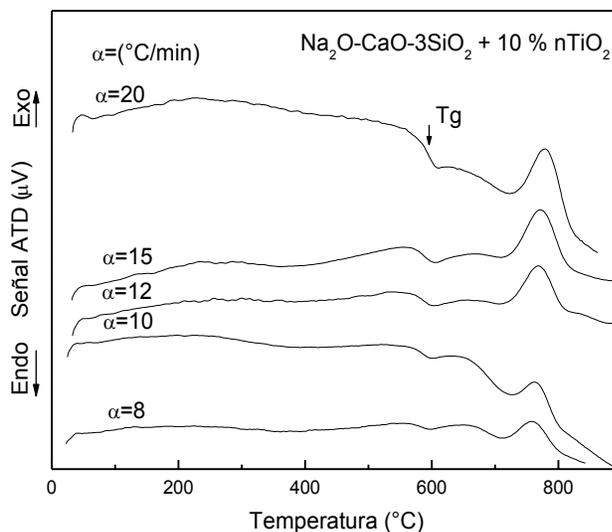


Figura 38. Termogramas de ATD para la composición vítrea $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + 10 % nano- TiO_2 .

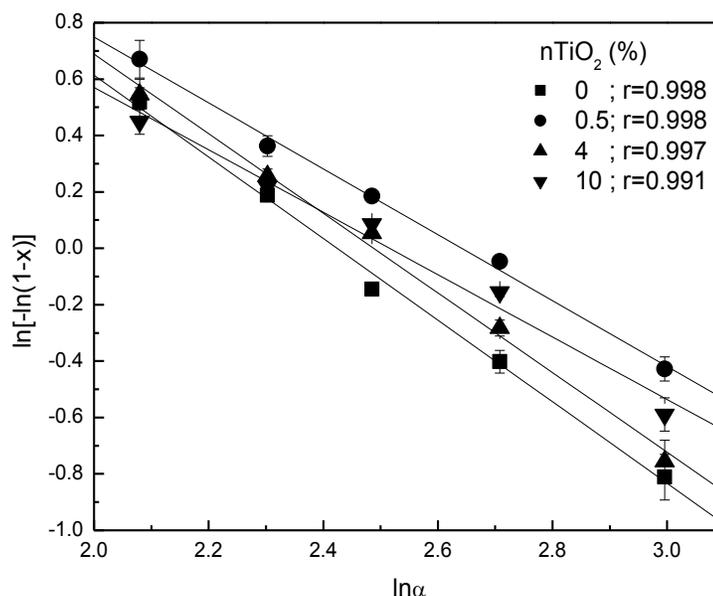


Figura 39. Gráficas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$ para cada una de las composiciones del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10\%$ en peso) nano- TiO_2 .

Vidrios Nucleados en ATD.

En este experimento cada muestra se calentó a velocidad constante ($\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$) desde temperatura ambiente hasta la temperatura de nucleación máxima (575°C) durante 2 h (determinado en la sección 3.2.3) y luego se calentó a diferentes velocidades (8, 10, 12, 15 y $20^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta que la cristalización se completó. Las curvas de ATD correspondientes se encuentran en el Apéndice B.3. Las gráficas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$ para cada una de las composiciones del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10\%$ en peso) nano- TiO_2 se presentan en la Figura 40, de cuyos ajustes por mínimos cuadrados se obtuvo de la pendiente el valor del parámetro de Avrami (n).

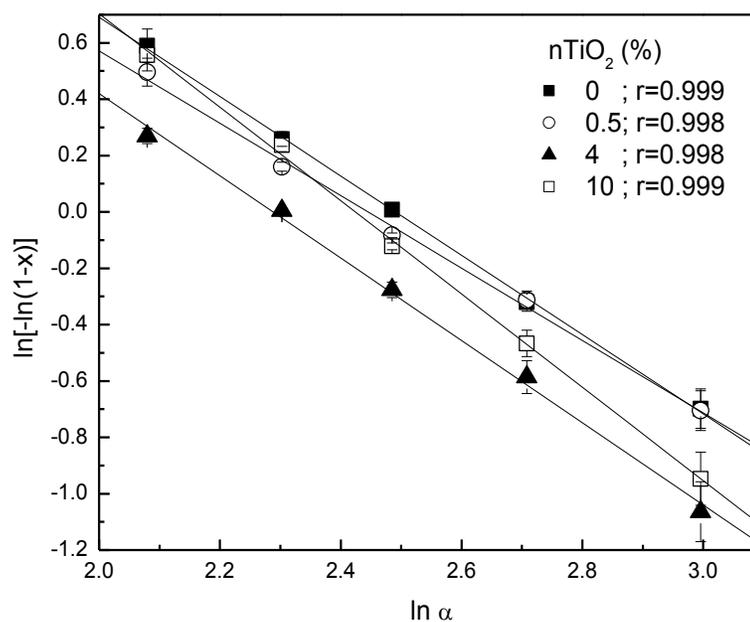


Figura 40. Gráficas de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln \alpha$ para cada una de las muestras nucleadas en ATD del sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso}) \text{ nano-TiO}_2$.

Los valores del parámetro de Avrami (n) para los vidrios nucleados y sin nuclear se presentan en la TABLA XIV. En todos los casos el valor de n se considera 1 lo que significa que la cristalización de todas las muestras es superficial y que el crecimiento es hacia el interior de la muestra.

TABLA XIV

VALORES DEL PARÁMETRO DE AVRAMI (n), RELACIONADO AL MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN DE LOS VIDRIOS SIN NUCLEAR Y NUCLEADOS EN ATD.

Composición	Parámetro de Avrami (n)	
	Vidrio sin nuclear	Vidrio nucleado
113	1.4 ± 0.05	1.4 ± 0.02
113 + 0.5% nTiO ₂	1.2 ± 0.04	1.1 ± 0.04
113 + 4% nTiO ₂	1.4 ± 0.06	1.4 ± 0.05
113 + 10% nTiO ₂	1.1 ± 0.08	1.6 ± 0.03

3.2.4.2 Determinación de la Energía de Activación (E_a).

La Energía de Activación (E_a) se determinó empleando el método modificado de la ecuación de Kissinger [14] en las muestras de vidrio sin nuclear y nucleadas. Una vez que el mecanismo de nucleación se estableció como superficial, $n=m=1$.

Vidrios sin Nuclear.

Las gráficas en la Figura 41, muestran la variación de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $1/T_p$. Las pendientes de las regresiones lineales dieron la energía de activación para el proceso de cristalización. Los valores obtenidos de E_a se presentan en la TABLA XV.

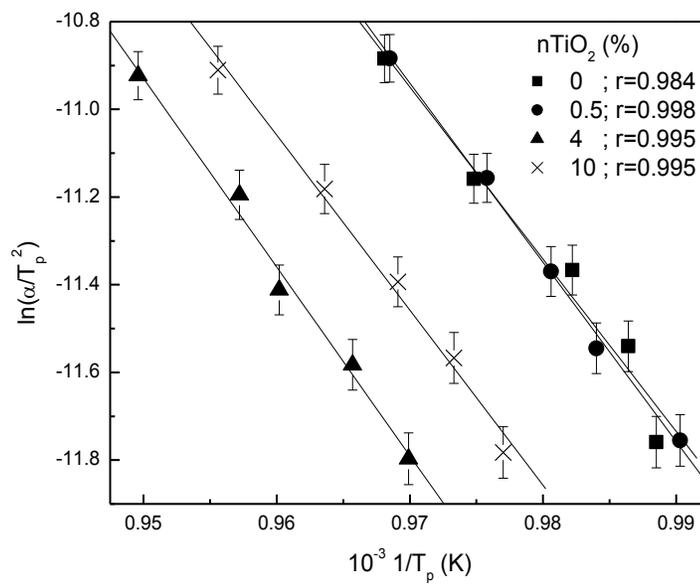


Figura 41. Gráficas de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $1/T_p$ para las muestras del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0\text{-}10\%$ en peso) nano- TiO_2 , de las cuales se derivan los valores de energía de activación (E_a).

Vidrios Nucleados en ATD.

En la Figura 42 se presentan las gráficas de $\ln(\alpha/T_p^2)$ vs $1/T_p$, de cuyas pendientes se obtuvo la energía de activación (E_a), los valores están reportados en la TABLA XV.

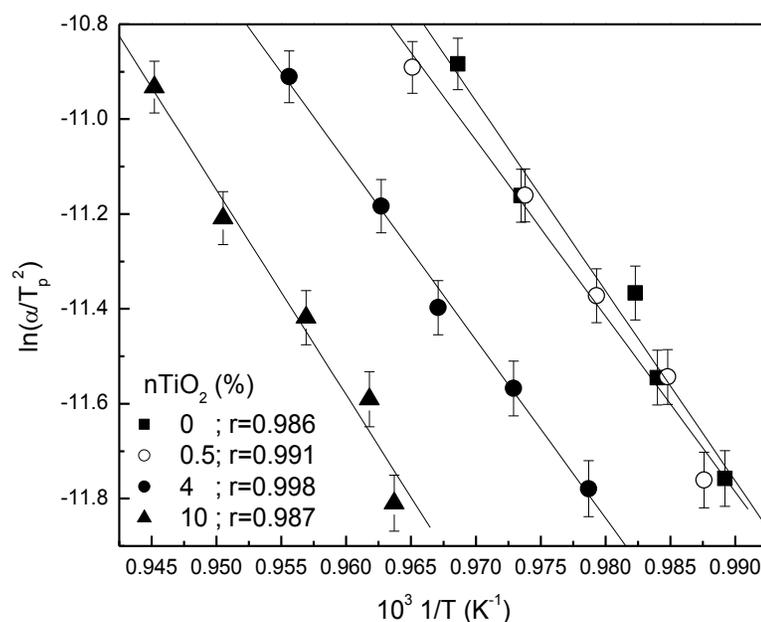


Figura 42. Gráficas de $\ln(\alpha/T_p^2)$ versus $1/T_p$ para las muestras nucleadas del sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0\text{-}10\%$ en peso) nano- TiO_2 , de las cuales se derivan los valores de energía de activación (E_a).

TABLA XV

VALORES DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E_a) PARA EL CRECIMIENTO CRISTALINO DE LOS VIDRIOS SIN NUCLEAR Y NUCLEADOS EN ATD.

Composición	Energía de Activación, E_a (kJ/mol)	
	Vidrio sin nuclear	Vidrio nucleado
113	327 ± 7	333 ± 7
113 + 0.5% nTiO ₂	340 ± 2	308 ± 3
113 + 4% nTiO ₂	332 ± 4	312 ± 3
113 + 10% nTiO ₂	358 ± 4	359 ± 6

Para las muestras sin nuclear y nucleadas, con contenido de 0, 0.5 y 4% nano-TiO₂ los valores se encuentran entre 308 y 340 kJ/mol, pero en el caso de las muestras con

10% nano-TiO₂ el valor es de 358 kJ/mol. El ion Ti⁴⁺ posee una fuerza de campo alta, impartiendo un efecto de ordenamiento marcado en vidrios. Esta puede ser la razón para el valor alto de la energía de activación en la composición con el 10% nano-TiO₂ [136]. Koga y col. [92] realizaron el estudio no-isotérmico de Na₂O-CaO-3SiO₂ variando el tamaño de partícula, y para un tamaño de partícula < 100 μm el intervalo de temperatura del pico de cristalización fue 698-773°C y la energía de activación fue de 303 ± 7 kJ/mol. Además observaron que si las temperaturas de los picos de cristalización caían por encima de los 800°C los valores de E_a mostraban un valor constante alrededor de 250 kJ/mol, este resultado fue similar al obtenido por el método isotérmico realizado por microscopía en los años 70 [89]. Alizadeh y Marghussian [106] y Hu y Huang [137] señalan que la energía de activación para una cristalización de tipo superficial es generalmente menor que para una cristalización volumétrica. Aunque el contenido de nano-TiO₂ que se manejó no cambió el mecanismo de cristalización, si disminuyó el crecimiento; y los valores de la energía de activación son más parecidos al que se reporta para la cristalización del vidrio Na₂O-2CaO-3SiO₂ ($E_a = 357$ kJ/mol) [132] que presentó un mecanismo volumétrico.

En esta tesis se eligió el tamaño de partícula < 53 μm porque en otros estudios se consideró que tamaños de partícula alrededor de este valor daban como resultado parámetros cinéticos más representativos [138, 139].

3.2.5 Caracterización por Difracción de Rayos-X

3.2.5.1 Identificación de la Etapa Inicial del Proceso de Cristalización.

Para tener una idea más clara acerca de la cinética de cristalización, las muestras $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + (0-10\% \text{ en peso}) \text{ nano-TiO}_2$ se sometieron a tratamientos térmicos que fueron seleccionadas en base a los estudios de ATD. Las muestras fueron tratadas a distintas temperaturas y tiempos en el intervalo de la transición vítrea y la temperatura de inicio de cristalización con el objeto de registrar por DRX la etapa inicial de cristalización. En la Figura 43 se presenta el difractograma de la muestra 113 + 10% nano-TiO₂ tratada a 700°C por un tiempo de 1 h 40 min, los picos de difracción son muy agudos lo que indica que se tiene la presencia de muchos cristales y de tamaño muy pequeño, sólo se detectó una fase $\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$ [Tarjeta No. 78-1650. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data]. Este resultado está relacionado con respecto al termograma correspondiente al tratamiento isotérmico a 700°C (Figura 32), donde el pico de cristalización desaparece. Saiello y col. [91] indican que esta señal en ATD indica un traslape parcial entre las curvas de nucleación y crecimiento cristalino.

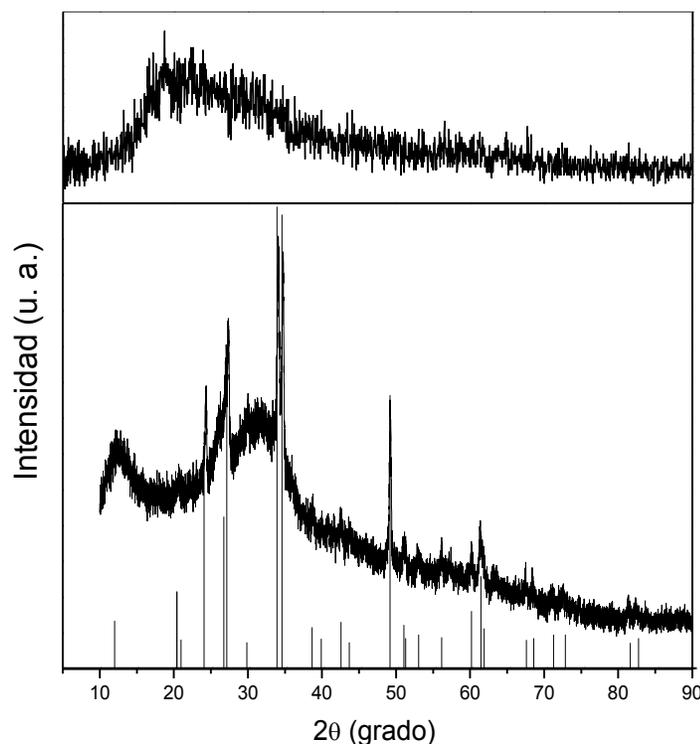


Figura 43. Patrón de difracción de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 , tratada a 700°C por 1 h 40 min, con el patrón de la fase $\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$.
Arriba muestra vítrea.

3.2.5.2 Muestras Nucleadas y Cristalizadas.

Cuando las muestras fueron nucleadas en el ATD a la máxima velocidad de nucleación 575°C por 2h, las temperaturas del pico de cristalización, T_p , de las muestras con contenido de 0, 0.5 y 4% nano- TiO_2 no muestran gran diferencia con respecto a las correspondientes T_p de las muestras sin nuclear $\pm 1 - 2^\circ\text{C}$ en promedio. En cambio para la muestra con 10% nano- TiO_2 las T_p se incrementaron después de ser nucleadas. La razón de esto es que algunos núcleos se formaron en el interior del vidrio después del tratamiento térmico cambiando ligeramente la constitución y la estructura del vidrio base [87]. Esto puede comprobarse en las fases cristalinas de silicatos identificadas en las muestras como se verá más adelante.

La Figura 44 muestra los patrones de difracción de los vidrios con nano-TiO₂ (0, 0.5 y 4% en peso) tratados en dos etapas (nucleación: 575°C por 2 h, se enfriaron a temperatura ambiente y luego se trataron a 800°C por 1.5 h para el crecimiento cristalino). La joroba entre 15 y 27° (2θ) representa la existencia de fase vítrea. En estos difractogramas, la reflexión con mayor intensidad relativa es a los 34.2°, la segunda a los 33.6° y la tercera a los 48.7° (2θ), lo que permitió identificar la cristalización de la fase Na₆Ca₃Si₆O₁₈ [Tarjeta No. 77-2189. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data], (sistema rombohedral, grupo espacial R3m (166)., a: 10.5(2) y c: 13.184(1) Å) ó Na₂CaSi₂O₆. La presencia de esta fase en el sistema ternario Na₂O-CaO-SiO₂ fue confirmada por Moir y Glasser (1974) [140] (Figura 45) es la forma de baja temperatura y es identificada como (123'), forma soluciones sólidas continuas con la forma de alta temperatura Na₂Ca₂Si₃O₉ (123) por el reemplazo de 2Na con Ca. En la muestra con 4% de nano-TiO₂, en 29.91° (2θ) aparece un pico de difracción que corresponde a la línea más intensa de la fase de wollastonita – 2M CaSiO₃ [Tarjeta No. 84-0655. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data], es decir, en esta composición se presenta un exceso de Ca pero no el suficiente para que el silicato de sodio calcio tenga distinta estructura; también se identificó un pico en 27.48° (2θ) que corresponde a la línea más intensa de la fase de TiO₂ (rutilo) [Tarjeta No. 21-1276. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data]. En el vidrio con 0.5 % de nano-TiO₂ no se detectó ninguna fase de ó con titanio; puede asumirse que se debió al límite de detección de la técnica.

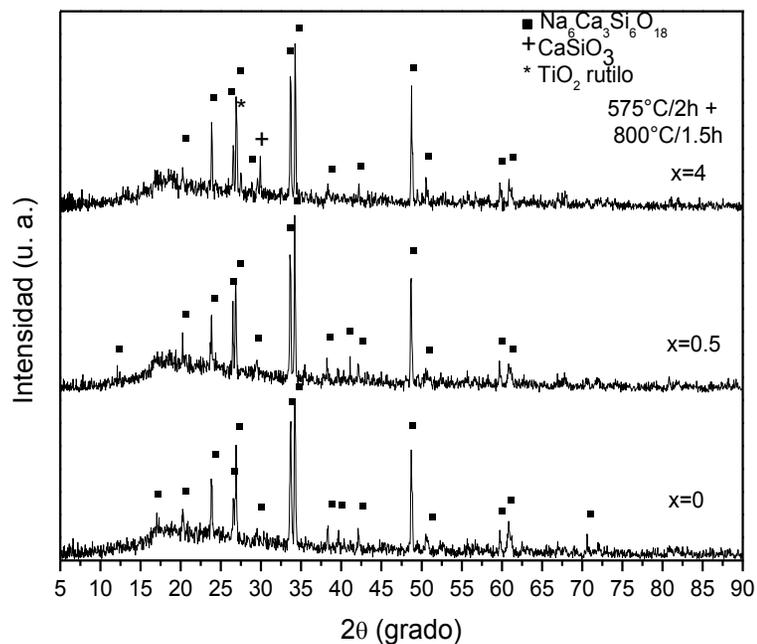


Figura 44. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de vidrio $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ + 0, 0.5 y 4 % nano- TiO_2 , tratadas térmicamente.

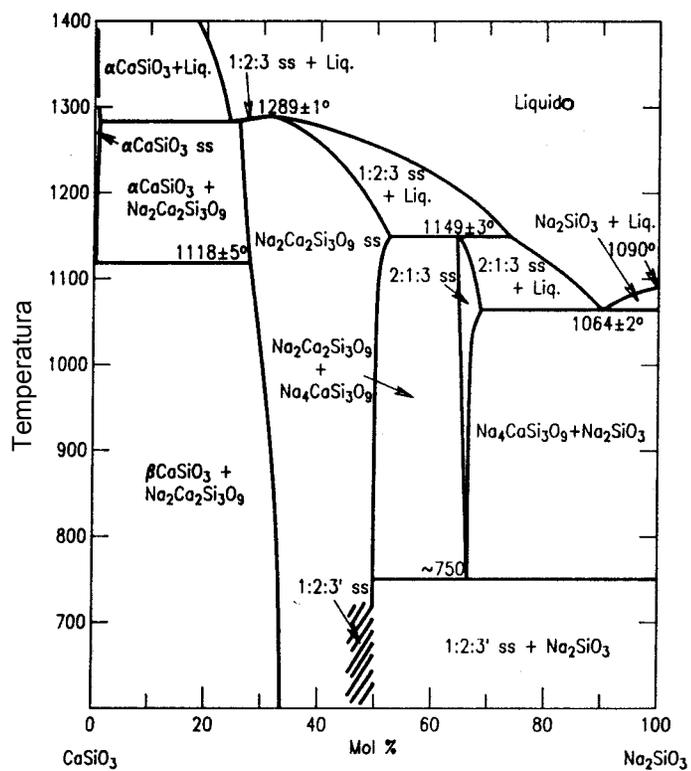


Figura 45. Diagrama de fases del sistema Na_2SiO_3 - CaSiO_3 [140].

En la muestra con 10% nano-TiO₂, tratada térmicamente en dos etapas (nucleación: 575°C por 2 h, y crecimiento a 800°C por 1.5 h) (Figura 46), la intensidad de las reflexiones es la mitad de la de las muestras (0-4% nano-TiO₂), con este resultado claramente se advierte que es menor la proporción de la fase cristalizada que en las otras muestras. En este caso la reflexión con mayor intensidad es a los 33.7°, la segunda a los 34.3° y la tercera a los 26.9° (2θ) que corresponde a la formación de la fase Na_{15.78}Ca₃(Si₆O₁₂) [Tarjeta No. 78-1650. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data] (sistema rombohedral, grupo espacial R3m (166)., a: 10.429(2) y c: 13.149(3) Å) como fase mayoritaria, esta es análoga a la forma de alta temperatura de Na₂Ca₂Si₃O₆ [140]; como fase secundaria wollastonita – 2M CaSiO₃ [Tarjeta No. 84-0655. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data]. También se identificó un pico en 27.53° (2θ) que corresponde a la línea más intensa de TiO₂ (rutilo) [Tarjeta No. 21-1276. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data]. Además, muestras de esta composición vítrea ya nucleada se sometieron a diferentes tratamientos térmicos: una se cristalizó a 800°C/6h y luego se calentó hasta 925°C/6h y la otra muestra se cristalizó a 850°C/3h. En ambos casos se identificaron las mismas fases descritas arriba. Los resultados de DRX se registraron en la TABLA XVI.

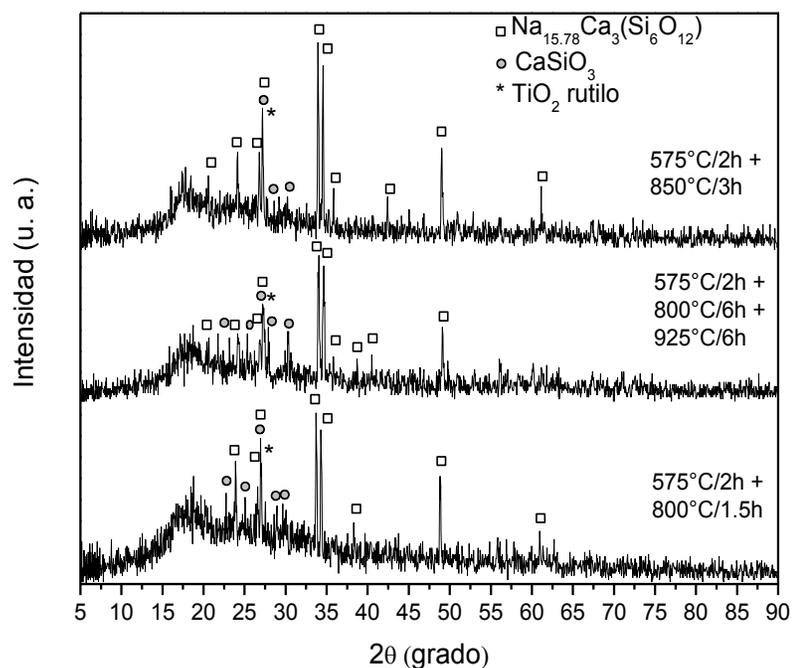


Figura 46. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + 10% nano- TiO_2 tratadas térmicamente.

TABLA XVI

FASES CRISTALIZADAS EN EL SISTEMA VÍTREO $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + (0-10 %) NANO- TiO_2 DESPUÉS DE SER TRATADAS TÉRMICAMENTE.

nano- TiO_2 (%)	Tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Fase(s) Desarrollada(s)
0	575, 2h + 800, 1.5h	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$
0.5	575, 2h + 800, 1.5h	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$
4	575, 2h + 800, 1.5h	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ + CaSiO_3 + TiO_2
10	575, 2h + 800, 1.5h	$\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$ + CaSiO_3 + TiO_2
	575, 2h + 800, 6h + 925, 6h	$\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$ + CaSiO_3 + TiO_2
	575, 2h + 850, 3h	$\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{12})$ + CaSiO_3 + TiO_2

3.2.6 Caracterización Microestructural

3.2.6.1 Microscopía Óptica.

Como se ha visto, estos vidrios tratados a la temperatura de nucleación máxima (575°C), seguida por un tratamiento de crecimiento a 800°C durante 1.5 h, exhibieron cristalización superficial. Este hecho ahora se observa en una capa gruesa de cristales en la superficie externa que han crecido hacia el interior de la muestra presentando una coloración blanca (Figuras 47 (a-c)) en las muestras $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0, 0.5$ y 4% de nano- TiO_2 . Para la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 , la capa cristalina es muy delgada (Figura 47.d), lo que significa que la adición de un 10% nano- TiO_2 al vidrio base deprime la cristalización como lo señala Duan y col. [87]; esta misma composición cristalizada a 850°C / 3 h (Figura 47.e), presentó grietas en el interior de la muestra que se formaron con el enfriamiento debido al desajuste de los coeficientes de expansión de las diferentes fases y el tamaño de cristales largos.



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 47. Imágenes de microscopía óptica de las muestras pulidas, con la cantidad especificada de nano-TiO₂ (a) 0 %, (b) 0.5, (c) 4 %, (d) 10% tratadas a 575°C / 2h y 800°C / 1.5 h y (e) 10% tratada a 575°C / 2h y 850°C / 3h. (Amplificación 8X).

El modo de cristalización es importante, ya que el modo de cristalización superficial puede introducir una enorme diferencia en la expansión térmica en la frontera entre la fase vítrea y la fase cristalizada, acumulando altos esfuerzos de tensión [141].

Para observar la morfología de los cristales, las muestras semicristalizadas se adelgazaron hasta casi 40 μm y se observaron por microscopía óptica a una amplificación de 40X. Debido a que el adelgazamiento se realizó de manera manual, sólo las zonas con el espesor adecuado revelaron las características de los cristales en forma de cuerdas radialmente distribuidas que van de la superficie al interior (Figuras 48-50); en el caso del vidrio con 10% de nano-TiO₂ este crecimiento cristalino fue mucho menor y mejor distribuido (Figura 51). La Figura 52 que corresponde a la muestra con 10% nano-TiO₂, cristalizó a mayor temperatura y tiempo que las demás muestras (850°C/3h), presentó cristalización casi total de tipo superficial. La morfología y la orientación de estos cristales soporta los resultados analíticos del parámetro de Avrami (n) relacionado con el mecanismo de cristalización. La adición de nano-TiO₂ al sistema vítreo Na₂O-CaO-3SiO₂ en el intervalo empleado 0 – 10% en peso no ayudó a cambiar el mecanismo de cristalización de superficial a volumétrico, ya que no se observaron cristales con morfología distinta como plato y/o esferulitas, distribuidos en todo el volumen de la muestra.

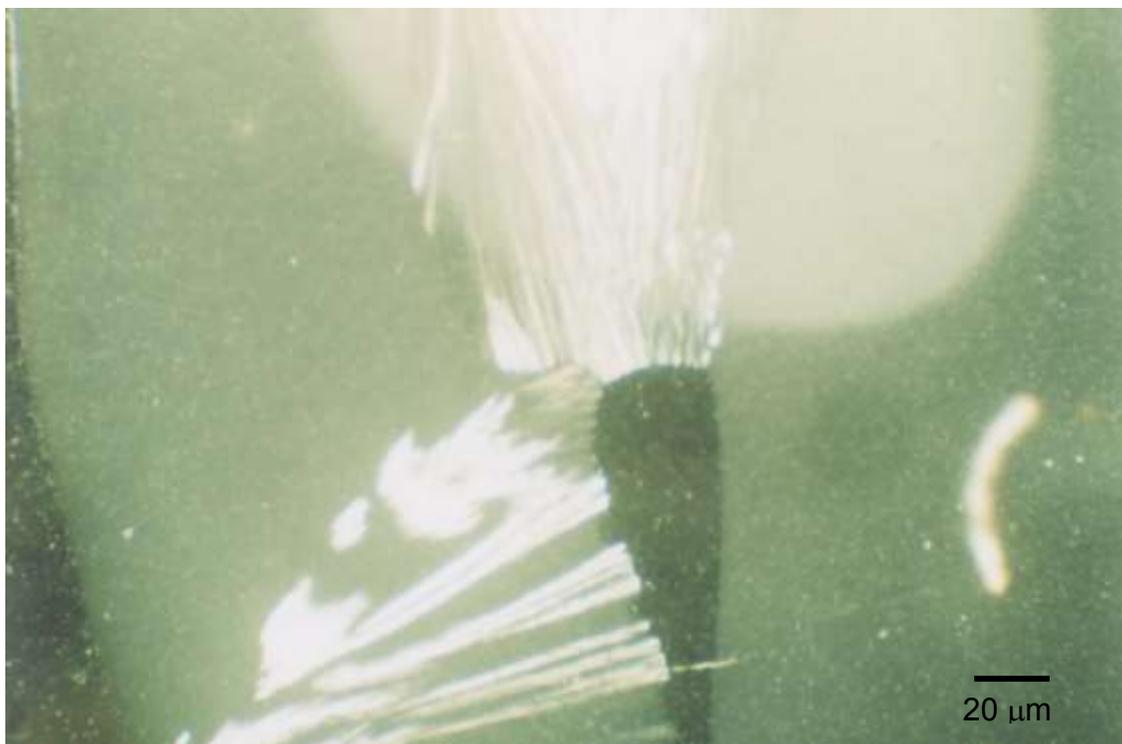


Figura 48. Imagen de microscopía óptica del vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ (nucleación: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y cristalización: $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$). Amplificación 40X.

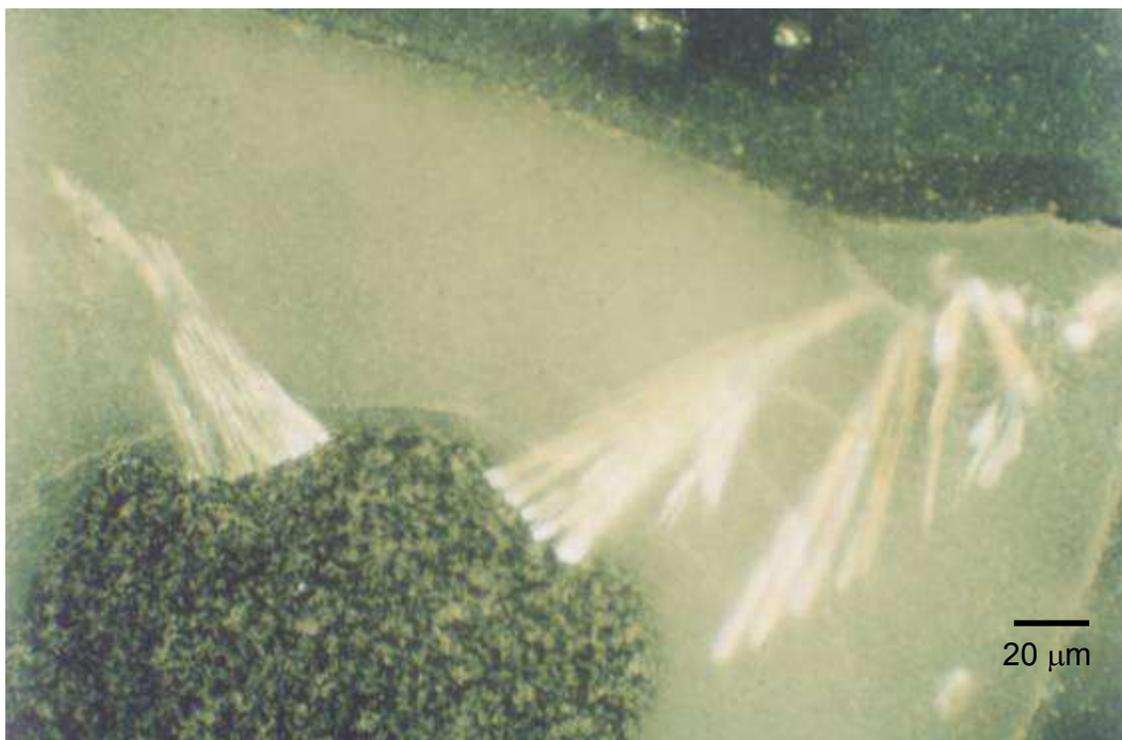


Figura 49. Imagen de microscopía óptica del vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0.5\%$ nano- TiO_2 (nucleación: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y cristalización: $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$). Amplificación 40X.

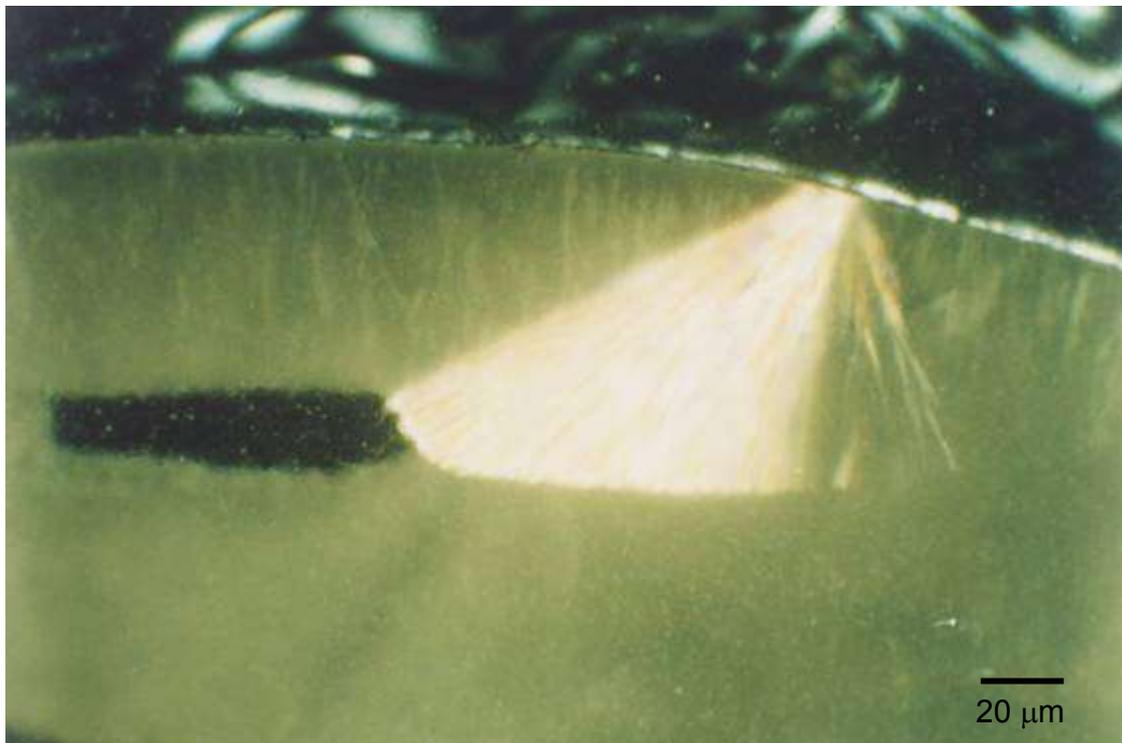


Figura 50. Imagen de microscopía óptica del vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\%$ nano- TiO_2 (nucleación: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y cristalización: $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$). Amplificación 40X.

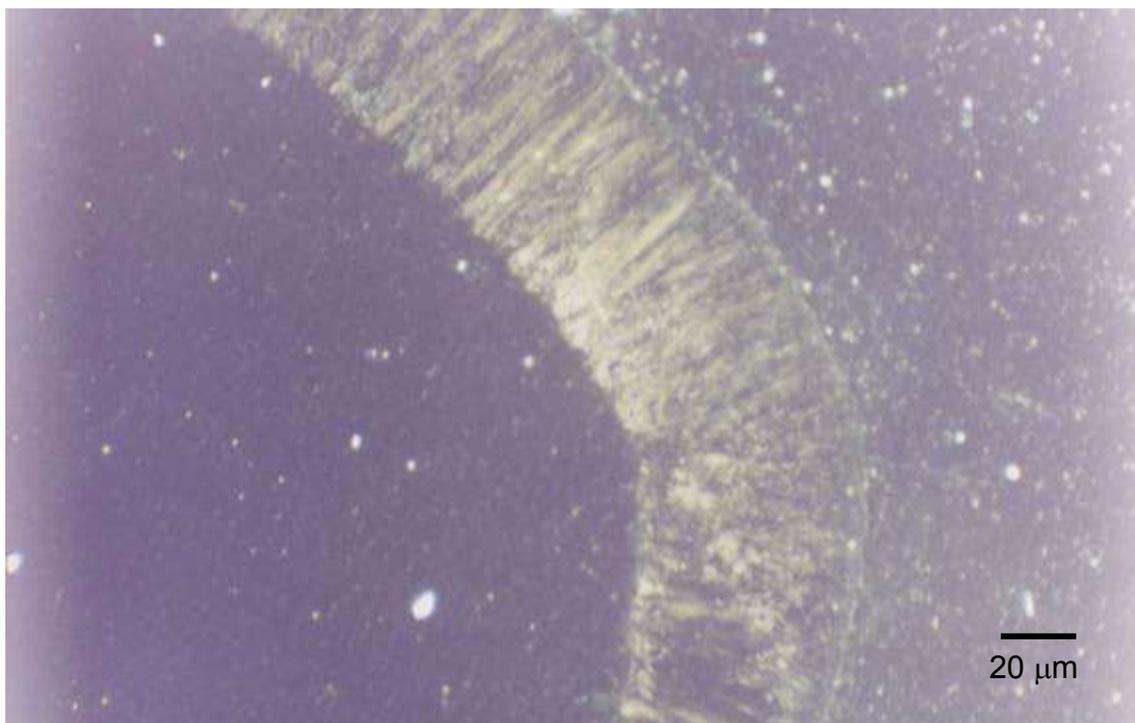


Figura 51. Imagen de microscopía óptica del vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 (nucleación: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y cristalización: $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$). Amplificación 40X.



Figura 52. Imagen de microscopía óptica del vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ nano- TiO_2 (nucleación: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y cristalización: $850^\circ\text{C}/3\text{h}$). Amplificación 40X.

3.2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La superficie pulida y atacada de la composición $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$, tratada térmicamente ($575^\circ\text{C} / 2\text{h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5\text{h}$), se observó en el microscopio electrónico de barrido (MEB). La región cristalizada presentó contraste claro homogéneo y la fase vítrea contraste oscuro (Figura 53), haciendo un acercamiento en la región cristalizada se observa la forma de cuerdas (Figura 54). El resultado de EDS en la Figura 55.b no mostró cambios entre fases con respecto a la composición antes del doble tratamiento térmico (55.a). Además, no se detectó la presencia de impurezas.

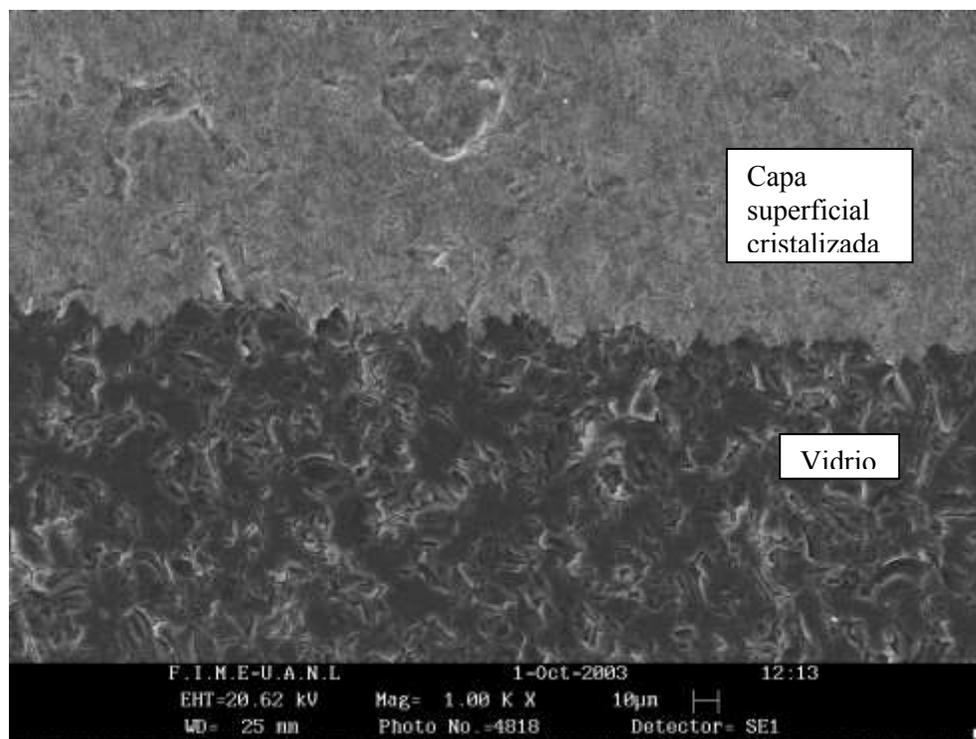


Figura 53. Imagen de MEB de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ (nucleación: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ y cristalización: $850^\circ\text{C}/3\text{h}$) mostrando cristalización superficial.

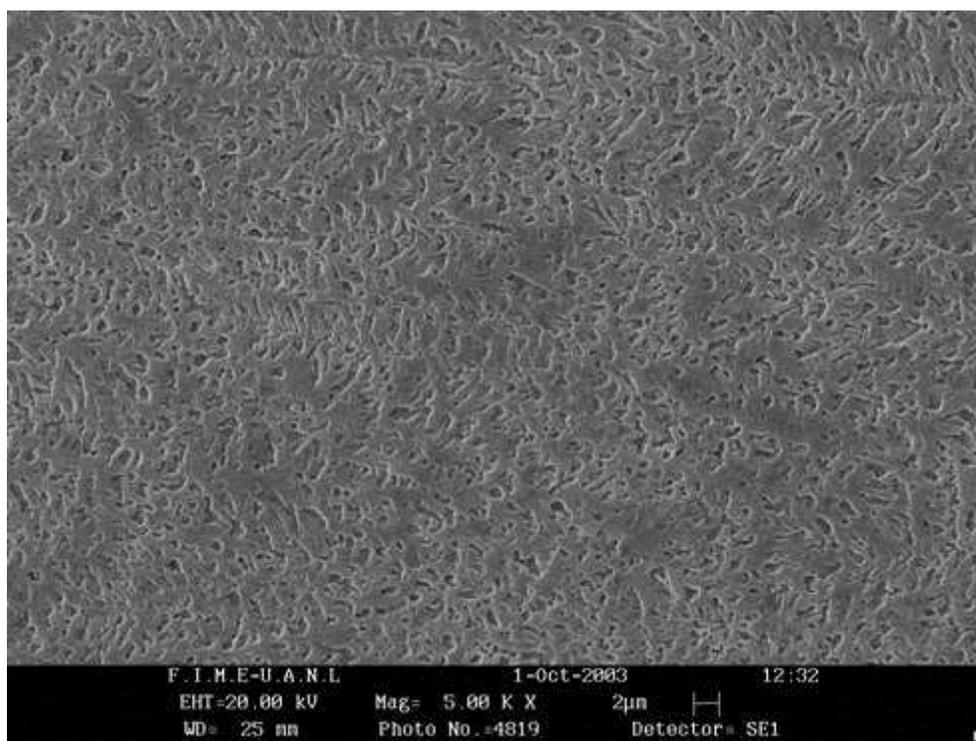


Figura 54. Imagen de MEB de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$, mostrando ampliación de zona cristalizada.

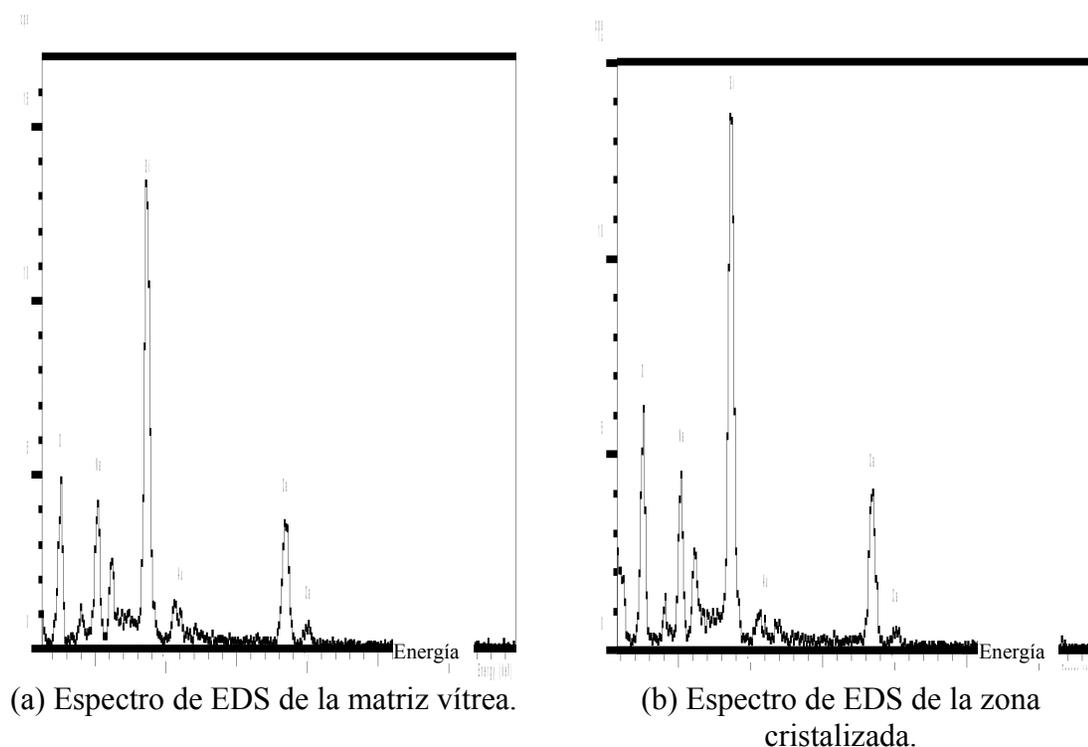


Figura 55. Espectros de EDS de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$. Tratamiento térmico: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ (nucleación) + $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ (cristalización).

En la muestra con mayor contenido de nano- TiO_2 (10%) tratada térmicamente ($575^\circ\text{C} / 2\text{h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5\text{h}$); la región cristalizada presentó un aspecto heterogéneo (Figura 56), en un acercamiento (Figura 57) se observó que la microestructura está constituida por cristalitas de contraste claro y también por cúmulos grandes que sobresalen en la matriz cristalina. Por el análisis semicuantitativo por espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X EDS (en inglés), (Figuras 58.b-d), las tres zonas descritas anteriormente están compuestas por los mismos elementos, comparando con el análisis de EDS de la muestra antes del doble tratamiento térmico (Figura 58.a). Sin embargo, la cantidad de Ti y Ca es mayor en la zona cristalizada. Este resultado soporta los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, por un lado al aumentar la

concentración de Ca se da lugar a la formación del polimorfo sódico cálcico, y por otra parte, el aumento de Ti señala que los cristales que se forman (TiO_2), limitan el crecimiento de las otras fases.

También, por EDS se detectó un incremento de Si en la matriz vítrea (Figura 58.b) cuando se comparó con las partículas cristalinas (Figuras 58.c-d). Pero el vidrio sin tratamiento térmico fue más rico en Si que la composición estequiométrica (Figura 58.a), una situación similar fue observada por Zannotto y Galhardi en el sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ [9]. Por consiguiente, este incremento de Si se espera que deprima la nucleación por dos razones. Primero, la fuerza conductora termodinámica para la cristalización, ΔG , a una temperatura dada disminuirá, y segundo la viscosidad (y en consecuencia la barrera cinética, ΔG_D , o la energía libre de activación para el transporte a través de la interfase líquido-cristal), se incrementará. Esta aseveración es apoyada por los resultados experimentales de Strnad y Douglas [12, 89].

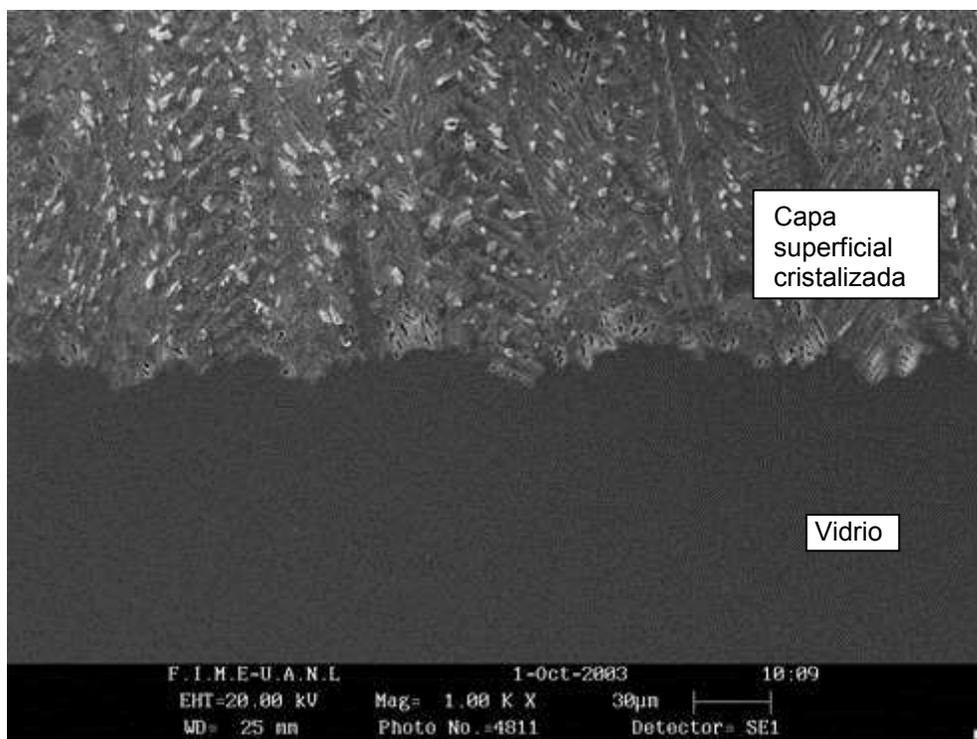


Figura 56. Imagen de MEB de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 10\% \text{nTiO}_2$ mostrando cristalización superficial.

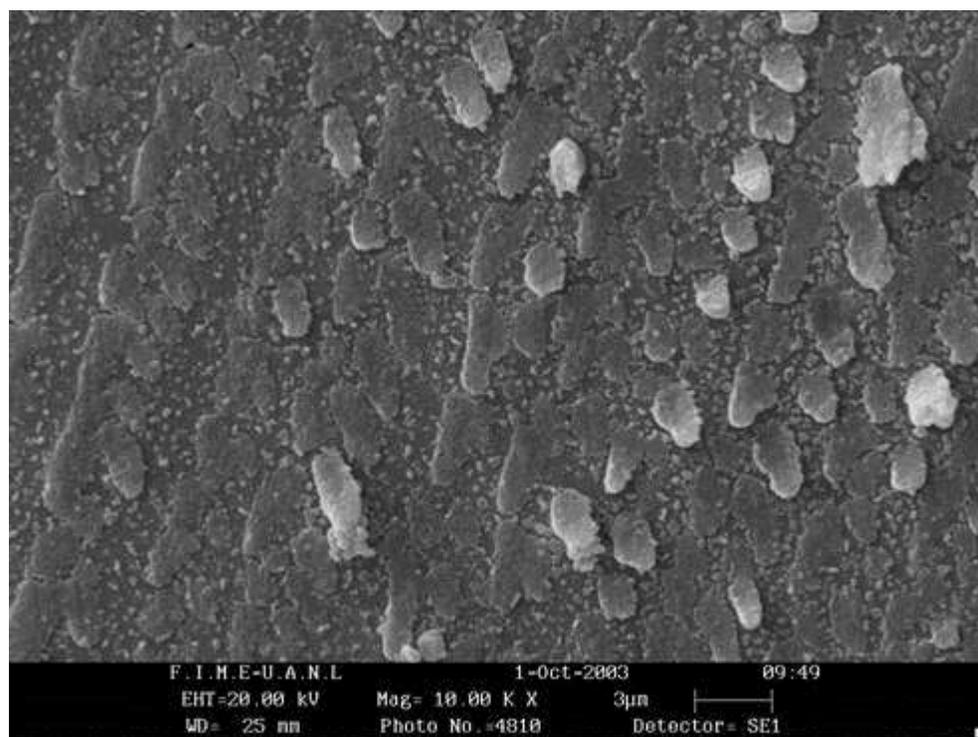
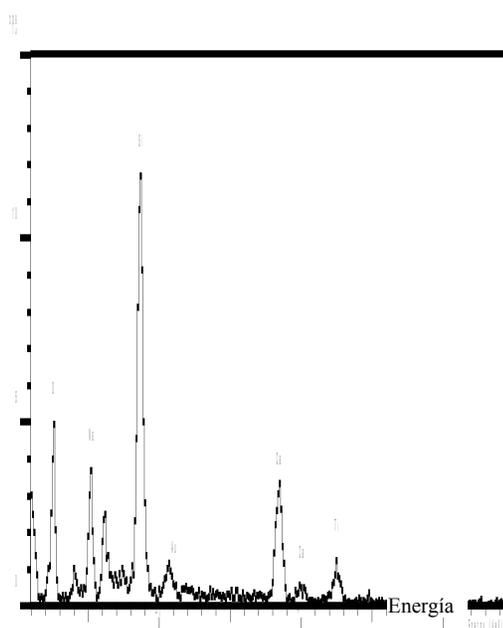
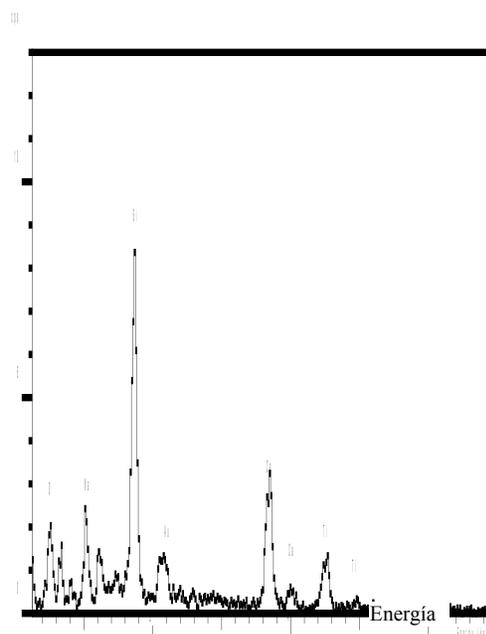


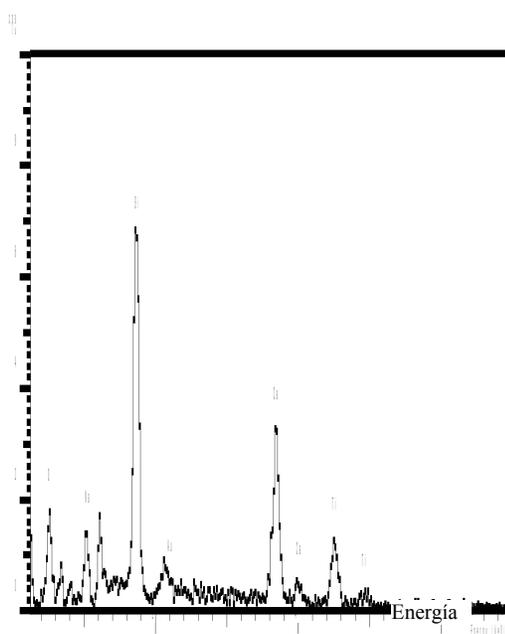
Figura 57. Imagen de MEB de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 10\% \text{nTiO}_2$ mostrando ampliación de zona cristalizada.



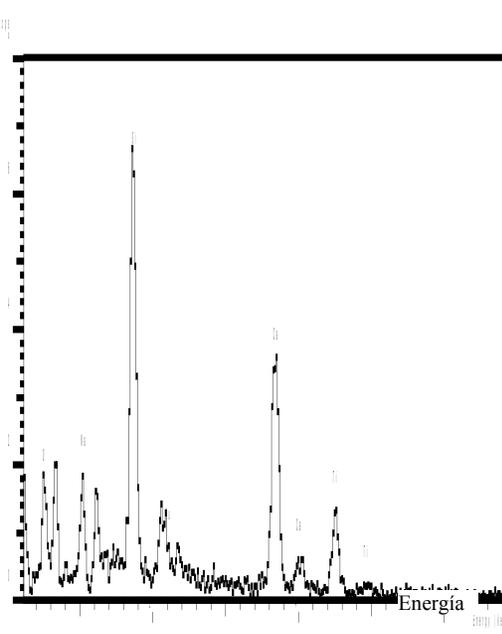
(a) Espectro de EDS del vidrio sin nuclear.



(b) Espectro de EDS de la matriz vítrea del vidrio nucleado y cristalizado.



(c) Espectro de EDS de cúmulos cristalinos que sobresalen de contraste claro.



(d) Espectro de EDS de partículas cristalinas pequeñas.

Figura 58. Espectros de EDS de la muestra $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 10\% \text{nTiO}_2$. Tratamiento térmico: $575^\circ\text{C}/2\text{h}$ (nucleación) + $800^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ (cristalización).

3.2.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Un aspecto interesante que pudo evaluarse a través de esta técnica es que en las muestras vítreas ocurrió la precipitación de nanopartículas de TiO_2 a una escala imperceptible por DRX. La Figura 59 muestra la imagen de MET de alta resolución del vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\% \text{ nano-TiO}_2$, en la cual se observa una nanopartícula de TiO_2 precipitada en la matriz vítrea, su tamaño es de aproximadamente 10 nm de diámetro, una tercera parte del tamaño promedio del reactivo (Figura 6), esto indica que se diluyó el TiO_2 en la muestra durante la fusión, esta aseveración está también fundamentada en el estudio realizado por Gao y Elder [142] en la preparación de nanopartículas de TiO_2 por sol-gel, ellos señalan que cuando ocurre una dilución la nanopartícula disminuye su tamaño. El espaciamiento entre franjas es $2.97 \pm 0.05 \text{ \AA}$ que corresponde al parámetro c del rutilo con estructura tetragonal y con parámetros de celda $a = 4.5933 \text{ \AA}$ y $c = 2.9592 \text{ \AA}$ [Tarjeta No. 21-1276. 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data].

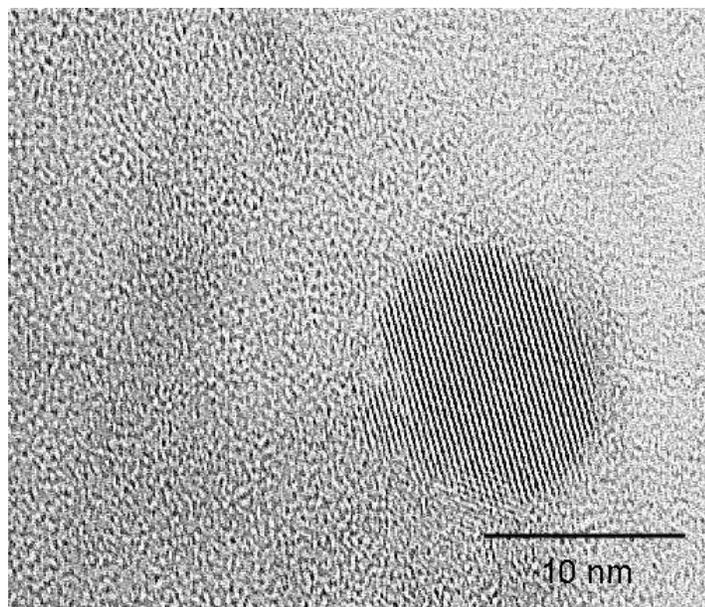


Figura 59. Imagen de MET mostrando un nanocristal de TiO_2 precipitado en el vidrio $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\% \text{ nano-TiO}_2$.

En las observaciones realizadas por MET de las muestras nucleadas y cristalizadas, los cristales tienen forma cilíndrica, estos crecen y se traslapan entre sí (Figuras 60-63). Particularmente, en la Figura 61 del lado inferior derecho se observan de lado lateral la forma tipo cuerda cristalina. También puede observarse en cada imagen la presencia de nanocristales de TiO_2 , aunque en cada imagen pueden encontrarse más de uno, sólo se indica uno con círculo blanco.

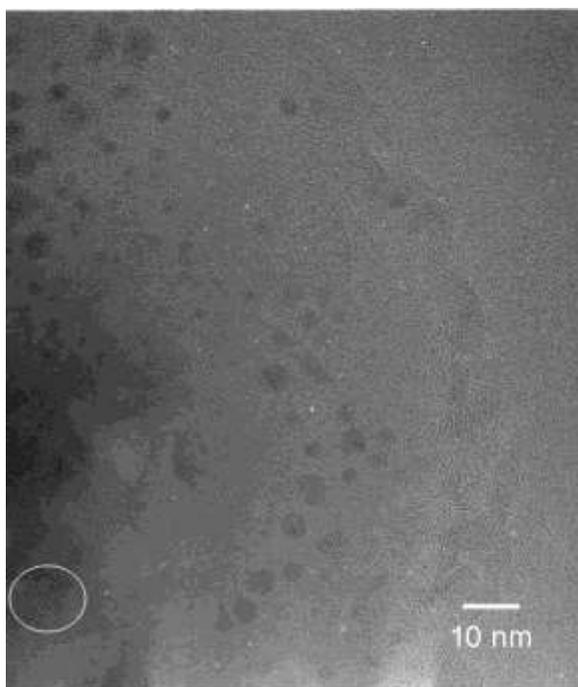


Figura 60. Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0.5\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2\text{h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 .

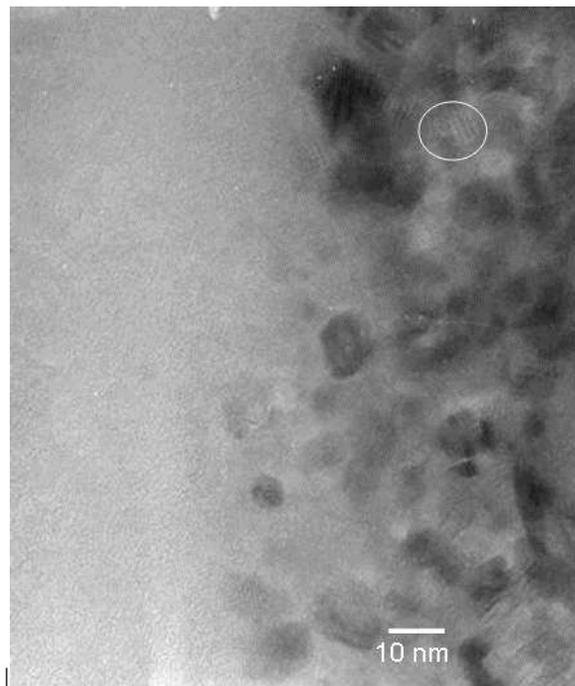


Figura 61. Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2\text{h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 .

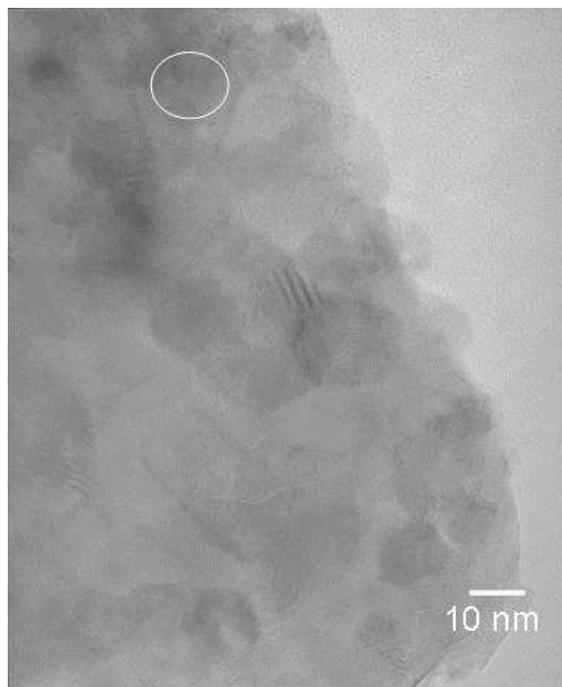


Figura 62. Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2\text{h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5\text{h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 .

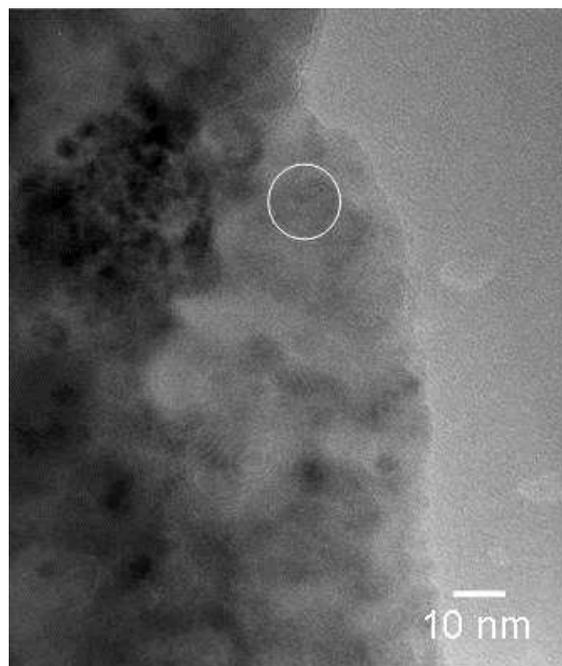


Figura 63. Imagen de MET mostrando la microestructura de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2\text{ h}$ y $800^\circ\text{C} / 6\text{h} + 925^\circ\text{C} / 6\text{ h}$. El círculo indica la presencia de nanopartículas de TiO_2 .

En la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0.5\%$ nano- TiO_2 , (nucleada a $575^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ y cristalizada a $800^\circ\text{C} / 1.5\text{h}$), a pesar de que por DRX no se pudo detectar la presencia de TiO_2 , por MET se presenta la imagen de una partícula (Figura 64) cuyo patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED en inglés) concuerda con TiO_2 (rutilo). Esto quiere decir que después de someter las muestras a un doble tratamiento térmico, se detectan nanopartículas de TiO_2 con características semejantes antes de la fusión, esto indica que debido al tratamiento térmico las nanopartículas se están sinterizando o uniendo, y por lo tanto son de mayor tamaño. En la muestra que contiene 4% nano- TiO_2 (Figura 65), el patrón de área selecta (SAED) concuerda con el parámetro $c = 7.07 \text{ \AA}$ de la fase CaSiO_3 . La muestra con 10% de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2\text{h}$, $800^\circ\text{C} / 6\text{h}$ y $925^\circ\text{C} / 6\text{h}$ (Figura 66), el SAED concuerda con el parámetro $c = 13.15 \text{ \AA}$ de la fase mayoritaria $\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}$. También se destaca que se apreció una buena dispersión de las nanopartículas de TiO_2 en el material, no se apreció aglomeración de ellas y esto es fundamental en las propiedades que puede confiar al vidrio.

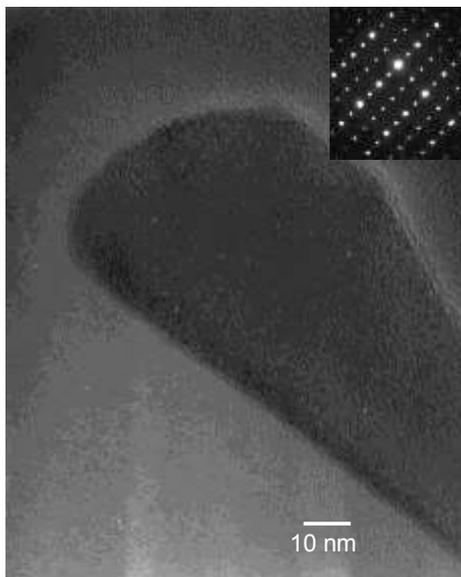


Figura 64. Micrografía de MET de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0.5\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5 \text{ h}$. El patrón de difracción de electrones de área selecta corresponde al eje zonal $[001]$ del rutilo (TiO_2).

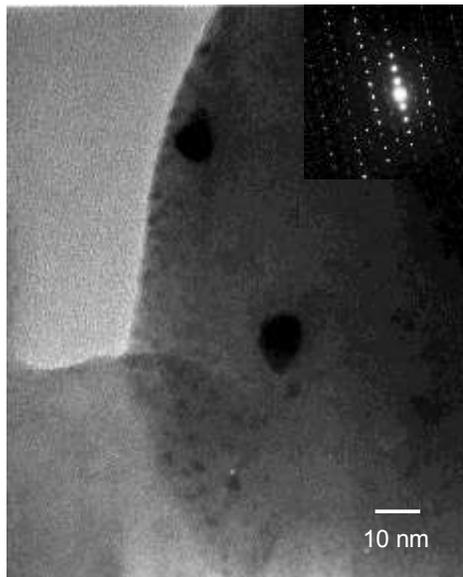


Figura 65. Micrografía de MET de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 4\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ y $800^\circ\text{C} / 1.5 \text{ h}$. El patrón de difracción de electrones de área selecta corresponde a la dirección c de CaSiO_3 .

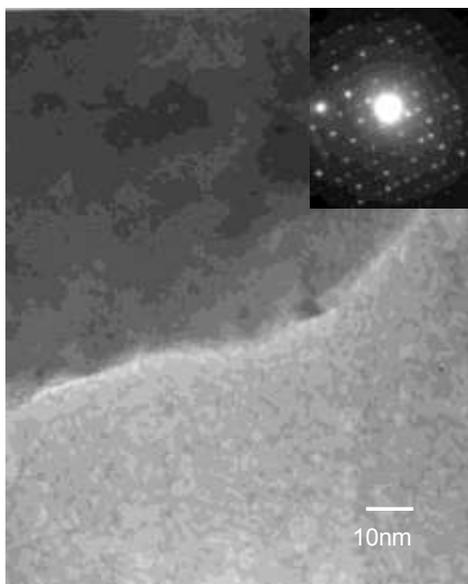


Figura 66. Micrografía de MET de la muestra $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 10\%$ de nano- TiO_2 , tratada a $575^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ y $800^\circ\text{C} / 6 \text{ h} + 925^\circ\text{C} / 6 \text{ h}$. El patrón de difracción de electrones de área selecta corresponde a la dirección c de $\text{Na}_{15.78}\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}$.

10. Zannotto, Edgar Dutra. Surface nucleation in a diopside glass. *J. Non-Cryst. Solids* 130: 217-219. (1991).
11. Fredericci, C., Zannotto, E. D. y Ziemath, E. C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass. *J. Non-Cryst. Solids* 273: 64-75. (2000).
12. Gonzalez-Oliver, C. J. R., Johnson, P. S., James, P. F. Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in Lithia-silica and soda-lime-silica glasses. *J. Mater. Sci.* 14: 1159-1169. (1979).
13. Holubova, J. Cernosek, K. y Cernoskova, E. Kinetic analysis of non-isothermal DSC data. *J. Therm. Anal. Cal.* 62: 715-719. (2000).
14. Matusita, K. and Sakka, S. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis – criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Cryst. Solids* 38 y 39: 741-746. (1980).
15. Ray, C. S. and Day, D. E., Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [2]: 439-42. (1990).
16. Ray, C. S., Day, D. E., Huang, W., Lakshmi Narayan, K., Cull, T. S. and Kelton, K. F. Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids.* 204: 1-12. (1996).
17. Svadlak, Daniel., Shanelova, Jana., Malek, Jiri., Pérez-Maqueda, Luis A., Criado, José Manuel y Mitsuhashi, Takefumi. Nanocrystallization of anatasa in amorphous TiO₂. *Thermochim. Acta.* 414 [2]: 137-143. (2004).
18. Karamanov, Alexander y Pelino, Mario. Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 281: 139-151. (2001).
19. Erol, M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Mericboyu, A. y Ovecoglu, M. L. Crystallization behavior of glasses produced from fly ash. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21: 2835-2841 (2001).

20. Yinnon, H. and Uhlmann, D. R. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass forming liquids, part I: Theory. *J. Non-Crystalline Solids* 54: 253-275 (1983)
21. Henderson, Donald W., Thermal Analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids, *J. Non-cryst. Solids* 30: 301-315. (1979).
22. Ozawa, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer* 12: 150-158. (1971).
23. Augis, J. A. and Bennett, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *J. Therm. Anal.*, 13 [2]: 283-92. (1978).
24. Gotor, Francisco J. and Criado, José M. Limitations of the Augis and Bennett method for kinetic analysis of the crystallization of glasses and conditions for correct use. *J. Am. Ceram. Soc.* 84[8]: 1797-802. (2001).
25. Kissinger, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Research Natl. Bur. Standards* 57: 217-21. (1956).
26. Matusita, Kasumasa., Komatsu, Takayuki and Yokota, Ryosuke. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *J. Mater. Sci.* 19: 291-296. (1984).
27. Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 38: 1881-1886. (1965).
28. Bansal, N. P., Doremus, R. H., Bruce, A. J. and Moynihan, C. T. Kinetics of crystallization of ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 glass by differential scanning calorimetry. *J. Am. Ceram. Soc.* 66: 233-238. (1983).
29. Marseglia, E. A. Kinetic theory of crystallization of amorphous materials, *J. Non-Cryst. Solids* 41: 31-36. (1980).

30. Marotta, A., Buri, A. and Branda, F., Nucleation in glass and differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.* 16: 341-344. (1981).
31. Marotta, A., Buri, A., Branda, F. and Saiello, S. Nucleation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ Glass –A D TA Study, 146-52 in *Advances in Ceramics*, Vol. 4, Nucleation and Crystallization in Glasses, Edited by J. H. Simmons, D. R. Uhlmann, y G. H. Beall, American Ceramic Society, Columbus, OH, (1982).
32. Marotta, A., Buri, A., Branda, F. and Saiello, S. Nucleation in glass-forming systems. A DTA study. *Thermochimica Acta* 85: 231-234. (1985).
33. Ray, C. S. and Day, D. E., Nucleation and crystallization in glasses as determined by DTA. *Ceram. Trans.* 30 (Nucleation and crystallization in liquids and glasses) 207-223. (1993).
34. Nagamedianova, Z. and Sánchez, E. Preparation and Thermal Properties of Novel $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ Glassy System. *J. Non-Crystalline Solids*. 311: 1-9. (2002).
35. Pradel, A. and Ribes, M. Electrical properties of lithium conductive silicon sulfide glasses prepared by twin roller quenching. *Solid State Ionics*. 18 y 19: 351-355. (1986).
36. Malugani, J. P. and Robert, G. Preparation and electrical properties of the $0.37\text{Li}_2\text{S}-0.18\text{P}_2\text{S}_5-0.45\text{LiI}$ glass. *Solid State Ionics*. 1: 519-523. (1980).
37. Souquet, J. L., Robinel, E., Barrau B, and Ribes, M. Glass formation and ionic conduction in the $\text{M}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ (M = Li, Na, Ag) systems. *Solid State Ionics*. 3/4: 317-321. (1981).
38. Yamashita, M., Yamanaka, H. and Wakabayashi, H. Thin-film preparation of the $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ glass system by sputtering. *Solid State Ionics*. 89: 299-304. (1996).
39. Menetrier, M., Levasseur, A. and Hagenmuller, P. Electrochemical properties of boron sulfide-lithium sulfide-lithium iodide vitreous electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 131: 1971-1973. (1984).

40. Kennedy, J. H., Sahami, S., Shea, S. W. and Zhang, Z. Preparation and conductivity measurements of $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ glasses doped with LiBr and LiCl. *Solid State Ionics* 18/19: 368-371. (1986).
41. Kennedy, J. H. and Zhang, Z. Preparation and electrochemical properties of the $\text{SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ glass cofomer system. *J. Electrochem. Soc.* 136: 2441-2443. (1989).
42. Zhang, Z. and Kennedy, J. H. Synthesis and characterization of the $\text{B}_2\text{S}_3\text{-Li}_2\text{S}$, the $\text{P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ and the $\text{B}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{S}$ glass systems. *Solid State Ionics.* 38: 217-224. (1990).
43. Kennedy, J. H., Schaupp, C., Eckert, H. and Ribes, M. Aluminum substitution in the glass system $0.33[(1-x)\text{P}_2\text{S}_5\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3]0.67\text{Li}_2\text{S}$. *Solid State Ionics.* 45: 21-27. (1991).
44. Shastry, M. C. R., Menetrier, M. and Levasseur, A. Thermal and electrical properties of new glasses in the binary $\text{Li}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ system. *Solid State Comm.* 85: 887-889. (1993).
45. Sahami, S., Shea, Steven W. and Kennedy, J. H. Preparation and conductivity measurements of $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S-LiBr}$ lithium ion conductive glasses. *J. Electrochem. Soc. Accelerated Brief Communication.* 985-986. (1985).
46. Kennedy, J. H. and Zhang, Z. Further characterization of $\text{SiS}_2\text{-Li}_2\text{S}$ glasses doped with lithium halide. *J. Electrochem. Soc.* 135 [4]: 859-862. (1989).
47. Kennedy, J. H. and Yang, Y. A highly conductive Li^+ -glass system: $(1-x) (0.4\text{SiS}_2\text{-}0.6\text{Li}_2\text{S})\text{-}x\text{LiI}$. *J. Electrochem. Soc. Accelerated Brief Communication*, 2437-2438. (1986).
48. Kennedy, J. H., Zhang, Z. and Eckert, H. Ionically conductive sulfide-based lithium glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 123: 328-338. (1990).
49. Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 6th. Edition, Oxford University Press, Italy, págs. 941 y 944 (2001).

50. Ahn, B. T. Solid State Ionics: Studies of lithium-conducting sulfide glasses and a superconducting oxide compound. Thesis (Ph. D.) Stanford University. p. 43-45. (1989).
51. Hayashi, A., Tatsumisago, M. and Minami, T. Crystallization of $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ based lithium ion conducting glasses. *Phys. Chem. Glasses*. 40 (6): 333-338. (1999).
52. Sistla, Ramesh K. y Seshasayee, M. Structural studies on $x\text{Li}_2\text{S-(1-x)P}_2\text{S}_5$ glasses by X-ray diffraction and molecular dynamics simulation. *J. Non-Cryst. Solids*. 349: 54-59. (2004).
53. Olivier-Fourcade, J., Izghouti, L, Philippot, E. et Maurin, M., Étude du système $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ par A. T. D. et analyse radiocristallographique, *Revue de Chimie minérale* 20: 186-195. (1983).
54. Olivier-Fourcade, J., Izghouti, L., Jumas, J.-C. et Philippot, E. Conductivité électrique et transmission optique des phases du système $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$. Corrélation structures-propriétés physiques. *Rev. Chim. Miner.* t. 20: 385-395. (1983).
55. Xie, X. and Gao, H. Calorimetric studies on the crystallization of $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 240: 166-176. (1998).
56. Hayashi, Akitoshi., Tatsumisago, Masahiro and Minami, Tsutomu. Crystallization process of lithium oxisulfide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 276: 27-34. (2000).
57. Rysava, N., Spasov, T. and Tichy, L. Isothermal DSC method for evaluation of the kinetics of crystallization in the Ge-Sb-S glassy system. *J. Thermal Anal.* 32: 1015-1021. (1987).
58. Rysava, N., Barta, C. and Tichi, L. On the crystallization of Sb_2S_3 in glassy $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$. *J. Mater. Sci. Lett.* 8: 91-93. (1989).
59. Málek, J. and Smrcka, V. The kinetic analysis of the crystallization processes in glasses. *Thermochim. Acta* 186: 153-169. (1991).

60. Málek, J., Cernoskova, E., Svejka, R., Sestak, J. and Van der Plaats, G. Crystallization kinetics of $\text{Ge}_{0.3}\text{Sb}_{1.4}\text{S}_{2.7}$ glass. *Thermochim. Acta* 280/281: 353-361. (1996).
61. Málek, J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. *Thermochim. Acta* 355: 239-253. (2000).
62. Shanelova, Jana., Malek, Jiri, Alcalá, Maria D. y Criado, José M. Kinetics of crystal growth of germanium disulfide in $\text{Ge}_{0.38}\text{S}_{0.62}$ chalcogenide glass. *J. Non-Cryst. Solids*. 351 [6-7]: 557-567. (2005).
63. Othman, A. A., Amer, H. H., Osman, M. A. y Dahshan, A. Non-isothermal crystallization kinetics study on new amorphous $\text{Ga}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ and $\text{Ga}_{20}\text{Sb}_{40}\text{S}_{40}$ chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 351 [2]: 130-135. (2005).
64. Krohn, Matthew H., Hellmann, John R., Mahieu, Bernard y Pantano, Carlo G. Effect of tin-oxide on the physical properties of soda-lime-silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*. 351 [6-7]: 455-465. (2005).
65. Kido, L., Müller, Ma. y Rüssel, C. High temperature spectroscopy of manganese and chromium doped glasses with the basic composition $16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-74\text{SiO}_2$. *J. Non-Cryst. Solids*. 351 [6-7]: 523-529. (2005).
66. Yoshizawa, Y., Oguma, S., and Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* 64: 6044-6046. (1988).
67. Ohnuma, M., Hono, K., Linderoth, S., Pedersen, J. S., Yoshizawa, Y. y Onodera H. Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the copper clustering stage of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloys. *Acta Mater.* 48: 4783-4790. (2000).
68. Skorvanek, I. Magnetic hardening and spin-glass phenomena in nanocrystalline FeNbB at low temperatures. *Physical Review B*. 64: 184437-1-7. (2001).
69. Hsiao, A. C., McHenry, M. E., Laughlin, D. E., Tamoria, M. R. y Harris, V. G. Magnetic Properties and crystallization kinetics of a Mn-doped FINEMET precursor amorphous alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*. 37 [4]: 2236-2238. (2001).

70. Illekova, Emilia. FINEMET-type nanocrystallization kinetics. *Thermochim. Acta.* 387: 47-56. (2002).
71. Kim, H. Y., Inoue, A. y Masumoto, T. Ultrahigh tensile strenghts of $Al_{88}Y_2Ni_9M_1$ (M=Mn or Fe) amorphous alloys containing finely dispersed fcc-Al particles. *Mater. Trans. JIM.* [31]: 747-750. (1990).
72. Kim, H. Y., Inoue, A. y Masumoto, T. Ultrahigh mechanical strenghts of $Al_{88}Y_2Ni_{10-x}M_x$ (M=Mn, Fe or Co) amorphous alloys containing nanoscale fcc-Al particles. *Mater. Trans. JIM.* [32]: 599-663. (1991).
73. Wilde, G., Wu, R. I. y Perepezko, J. H. Nanocrystal development in aluminum-based metallic glasses. *Proceedings of the 22nd Riso International Symposium on Materials Science: Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling.* Denmark. 429-434 (2001).
74. Liping, Li., Guangshe, Li., Smith, R. L. e Inomata, H. Microstructural evolution and magnetic properties of $NiFe_2O_4$ nanocrystals dispersed in amorphous silica. *Chem. Mater.* 12: 3705-3714. (2000).
75. Epifani, M., Carlino, E., Blasi, C., Giannini, C., Tapfer, L. and Vasanelli, L. Sol-gel processing of Au nanoparticles in bulk 10% B_2O_3 -90% SiO_2 glass. *Chem. Mater.* 13: 1533-1539. (2001).
76. Narita, Kazuhiro., Takahashi, Yoshihiro, Benino, Yasuhiko., Fujiwara, Takumi y Komatsu, Takayuki. Prominent nanocrystallization of $25K_2O$ - $25Nb_2O_5$ - $50GeO_2$ glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 [1]: 113-118. (2004).
77. Svadlak, Daniel., Shanelova, Jana., Malek, Jiri., Pérez-Maqueda, Luis A., Criado, José Manuel y Mitsuhashi, Takefumi. Nanocystallization of anatasa in amorphous TiO_2 . *Thermochim. Acta.* 414 [2]: 137-143. (2004).
78. Chong, I., Ishii, F., Todoroki, S., Suehara, S., Konishi, T., Inoue, S., Tanaka, S. y Hirao, K. Effect of Si addition on In_2O_3 crystallization in soda-boro-aluminosilicate glass. *J. Non-Cryst. Solids.* 351 [19-20]: 1701-1704. (2005).

79. Syam Prasad, N. and Varma, K. B. R. Phase evolution, characterization and impedance spectroscopic analysis of nanocrystalline $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ in glassy $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ matrix. *J. Nanosci. Nanotech.* 1 [4]: 425-432. (2001).
80. Syam Prasad, N. and Varma, K. B. R. Nanocrystallization of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ from glasses in the system $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. *Materials Science and Engineering B90*: 246-253. (2002).
81. Syam Prasad, N. and Varma, K. B. R. Dielectric, structural and ferroelectric properties of strontium borate glasses containing nanocrystalline bismuth vanadate. *J. Mater. Chem.*, 11: 1912-1918. (2001).
82. Senthil Murugan, G., Subbanna, G. N. and Varma, K. B. R. Nanocrystallization of ferroelectric bismuth tungstate in lithium borate glass matrix. *J. Mater. Sci. Lett.* 18: 1687-1690. (1999).
83. Senthil Murugan, G and Varma, K. B. R.. Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 279: 1-13. (2001).
84. Lee, Jinn-Shing., Hsu, Chung-King. The devitrification behavior of calcium phosphate glass with TiO_2 addition. *Thermochim. Acta* 333: 115-119. (1999).
85. El-Shennawi, A. W. A., Omar, A. A., Morsy A. M. The role of titania and titania mixtures in the nucleation and crystallization of spodumene-willemite-diopside glasses. *Thermochim. Acta*, 58: 125-153. (1982).
86. Branda, F., Constantini, A., Tomasi, A. The effect of changing the TiO_2 content (0-6%) on the structure and thermal evolution of glasses obtained from porphyric sands and dolomite. *Thermochim. Acta* 260: 187-200. (1995).
87. Duan, Ren-Guan., Liang, Kai-Ming and Gu, Shou-Ren. Effect of changing TiO_2 content on structure and crystallization of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glasses. *J. European Ceramic Society* 18: 1729-1735. (1998).
88. Wen, Shaw-Bing., Wu, Nan-Chung., Yang, Sheng., Wang, Moo-Chin. Effect of TiO_2 addition on the crystallization of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$ precursor powders by sol-gel process. *J. Mater. Res.* 14 (9): 3559-3566. (1999).

89. Strnad, Z. and Douglas, R. W. Nucleation and crystallisation in the soda-lime-silica system. *Phys. Chem. Glasses* 14 [2]: 33-36. (1973).
90. Strnad, Zdenek. *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier, Amsterdam. p. 72-75. (1986).
91. Saiello, S., Branda, F., Buri, A. and Marotta, A. Devitrification behavior of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot x\text{SiO}_2$ glasses. *Verres Réfract.*, vol. 36 [5]: 859-861. (1982).
92. Koga, N., Sestak, J. and Strnad, Z. Kinetics of crystallization in soda-lime-silica system. Part 1. $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glasses by DTA. *Thermochim. Acta*, 203: 361-372. (1992).
93. Shelby, James E. *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry U.K. p. 10-34. (1997).
94. Varshneya, Arun K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press U.S.A. p. 14-58. (1994).
95. Zarzycki, J. *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, Great Britain. p. 48-75. (1991).
96. Fernández Navarro, José María. *El Vidrio*, 2^a. Edición, Consejo Superior de Investigación de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, España. p. 114-120. (1991).
97. Malek, J. The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses. *Thermochim. Acta*. 267: 61-73. (1995).
98. Taniguchi, A., Tatsumisago, M and Minami, T. Crystallization kinetics of α -AgI in AgI-based silver orthoborate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78[2] 460-64. (1995).

99. Henderson, Donald W. Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth. *J. Therm. Anal.* 15:325-331 (1979).
100. De Bruijn, T. J. W., De Jong, W. A. y Van Den Berg, P. J. Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. *Thermochim. Acta* 45: 315-325. (1981).
101. Zhu, Jiqian., Bo, Zhonglin and Dong, Bakui. Crystallization kinetics of InF_3 based glass by differential scanning calorimetry. *J. Non-Cryst. Solids* 201: 47-51. (1996).
102. Araújo, E. B., Eiras, J. A. and Hernandez, A. C. Studies on tellurite glasses using differential thermal analysis. *J. Mater. Sci. Lett.* 18: 793-795. (1999).
103. Li, Wenyan and Mitchell, Brian S. Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 255: 199-207. (1999).
104. Vázquez, J., García-G. Barreda, D., López-Aleman, P. L., Villares, P. y Jiménez-Garay, R. A comparative study on the single-scan and multiple-scan techniques in differential scanning calorimetry. Application to the crystallization of the semiconducting $\text{Ge}_{0.13}\text{Sb}_{0.23}\text{Se}_{0.64}$ alloy. *Thermochim. Acta.* 430 [1-2]: 173-182. (2005).
105. López-Aleman, P. L., Vázquez, J., Villares, P. y Jiménez-Garay R. A kinetic study on non-isothermal crystallization of the glassy alloy $\text{Sb}_{0.16}\text{As}_{0.43}\text{Se}_{0.41}$. *J. Non-Cryst. Solids* 274: 249-256. (2000).
106. Alizadeh, P. y Marghussian, V. K. Effect of nucleating agents on the crystallization behavior and microstructure of $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO (Na}_2\text{O)}$ glass-ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20: 775-782. (2000).
107. © 2000 Nanophase Technologies Corporation. www.nanophase.com
108. Wakasugi, Takashi y Ota, Rikuo. Nucleation behavior of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses with small amount of additive. *J. Non-Cryst. Solids* 274: 175-180. (2000).

109. Sigaev, V. N., Pernice, P., Aronne, A., Akimova, O. V., Stefanovich, S. Yu. Y Scaglione, A. KTiOPO_4 precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation. *J. Non-Cryst. Solids* 292: 59-69. (2001).
110. Ray, C. S. and Day, D. E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochim. Acta*, 280/281: 163-174. (1996).
111. Burgner, Lori L. y Weinberg, Michael C. Crystal nucleation rates in a $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids* 261: 163-168. (2000).
112. Yacamán, Miguel José y Reyes, José. *Microscopía electrónica, Una visión del microcosmos*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México. p. 25-45. (1995).
113. Adobe Photoshop 4.0 U.S.A. 1989-1996. Adobe Systems.
114. CARIne Cristallographie 3.0/3.1 pour Windows 3.1, 95 et NT. Copyright © 1989-1998.
115. MacFarlane, D. R., Matecki, M. and Poulain, M. Crystallization in fluoride glasses I. Devitrification on reheating. *J. Non-cryst. Solids* 64: 351-362. (1984).
116. Likitvanichkul, S. and Lacourse, W. C. Apatite-wollastonite glass-ceramics Part I Crystallization kinetics by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.* 33: 5901-5904. (1998).
117. Ferrari, Anna Maria., Leonelli, Cristina., Pellacani, Jean Carlo and Siligardi, Cristina. Effect of V_2O_5 addition on the crystallisation of glasses belonging to the $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. *J. Non-Cryst. Solids*. 315: 77-88. (2003).
118. Ray, Chandra S., Huang, Wenhai and Day, Delbert E. Crystallization kinetics of a Lithia-Silica glass: Effect of Simple Characteristics and Thermal analysis measurement techniques. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74[1]: 60-66. (1991).

119. Lee, Seon W., Shim, K. B., Auh, K. H. and Knott, P. Activation energy of crystal growth in PbTiO_3 glass using differential thermal analysis, *J. Non-Cryst. Solids* 248: 127-136. (1999).
120. Weinberg, Michael C. Glass-forming ability and glass stability in simple systems. *J. Non-Cryst. Solids* 167: 81-88. (1984).
121. Wakkad, M. M. Crystallization kinetics of $\text{Pb}_{20}\text{Ge}_{17}\text{Se}_{63}$ and $\text{Pb}_{20}\text{Ge}_{22}\text{Se}_{58}$ chalcogenide glasses, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 63: 533-547 (2001).
122. Lee, Jinn-Shing., Hsu, Chung-King., Hsu, Ming-Hong y Wu, Y. C. Kinetic studies on devitrification of calcium phosphate glass with TiO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 additions. *Thermochim. Acta.* 367-368: 279-283. (2001).
123. McMillan, P. W. *Glass-Ceramics*, Second Edition. Academic Press, Great Britain. p. 15. (1979).
124. Leonelli, Cristina., Siligardi, Cristina and Corradi, Anna. Novel crystalline glazes in the system $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. *Proceedings of XVIII International Congress on Glass.* The American Ceramic Society, 64-69. (1998).
125. Hsi, Chi-Shiung and Wang, Moo-Chin. Crystallization kinetics and phase transformation of $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass. *J. Mater. Res.*, 13 (9): 2655-2661. (1998).
126. Lederer, Kay., Deckwerth, Martin and Rüssel, Christian. Zirconia-doped Mg-Ca-Al-Si-O-N glasses: preparation and properties. *J. Non-cryst. Solids* 224: 103-108 (1998).
127. Fisher, John G., James, Peter F. y Parker, John M. Soda lime zirconia silicate glasses as prospective hosts for zirconia-containing radioactive wastes. *J. Non-Cryst. Solids.* 351 [8-9]: 623-631. (2005).
128. Matusita, K., Sakka, S. and Matsui, Y. Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.* 10: 961-966. (1975).

129. Weinberg, M. C. Interpretation of DTA Experiments Used for Crystal Nucleation Rate Determinations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [8] 1905-909. (1991).
130. Kelton, K. F. Estimation of the Nucleation Rate by Differential Scanning Calorimetry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [9]: 2449-52. (1992).
131. Ray, Chandra S., Fang, Xiangyu y Day, Delbert E. New method for determining the nucleation and crystal-growth rates in glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [4]: 865-872. (2000).
132. Xu, X. J., Ray, C. S. and Day, D. E. Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [5]: 909-14. (1991).
133. Fokin, Vladimir M. y Zanotto, Edgar D. Crystal nucleation in silicate glasses: the temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy. *J. Non-Cryst. Solids.* 265: 105-112. (2000).
134. Mastelaro, Valmor Roberto., Zanotto, Edgar Dutra., Lequeux, Nicolas y Cortès Robert. Relationship between short-range order and ease of nucleation in $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, CaSiO_3 and PbSiO_3 glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 262: 191-199. (2000).
135. Ray, C. S., Yang, Q., Huang, W. and Day, D. E. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 79: 3155-3160. (1996).
136. Lahl, N., Singh, K., Singheiser, L., Hilpert, K. and Bahadur, D. Crystallisation kinetics in $\text{AO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses (A=Ba,Ca,Mg). *J. Mater. Sci.* 35: 3089-3096. (2000).
137. Hu, Yi y Huang, C.-L. Crystallization kinetics of the $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass. *J. Non-Cryst. Solids.* 278: 170-177. (2000).
138. Deubener, J. Compositional onset of homogeneous nucleation in (Li, Na) disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 274: 195-201. (2000).

139. Marotta, A., Saiello, S., Branda, F. and Buri, A. Activation energy for the crystallization of glass from DDTA curves. *J. Mater. Sci.* 17: 105-108. (1982).
140. Moir, G. K. and Glasser, F. P. Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$. *Phys. Chem. Glasses* 15 (1): 6-11 (1974).
141. Sung, Yun-Mo., Lee, Jong-Sub y Shin, Kee-Chun. The role of precursor nuclei in the crystallization of aluminosilicate glasses. *J. Mater. Sci. Lett.* 19: 675-677. (2000).
142. Gao, Y. and Elder, S. A. TEM study of TiO_2 nanocrystals with different particle size and shape. *Materials Letters* 44: 228-232. (2000).

APÉNDICES

APÉNDICE A

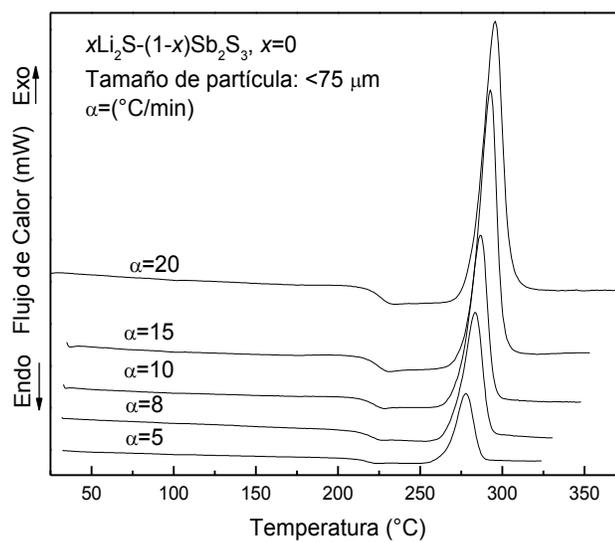
CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

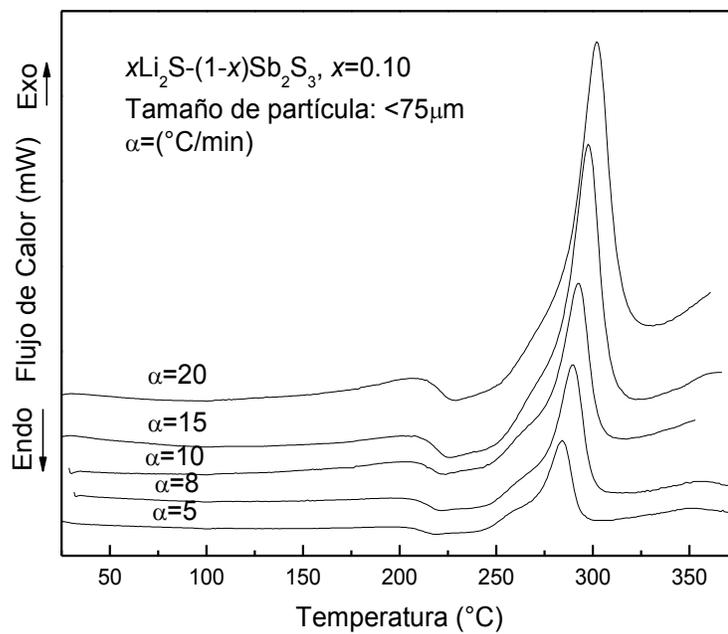
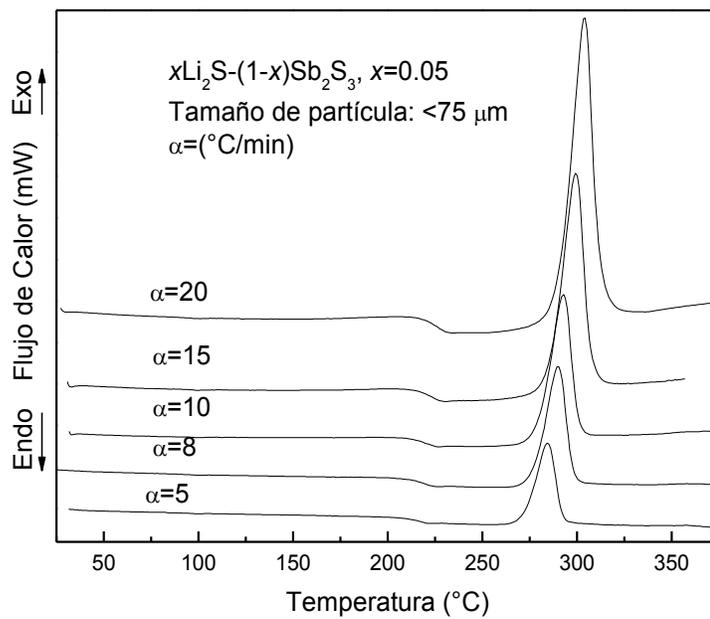
APÉNDICE A

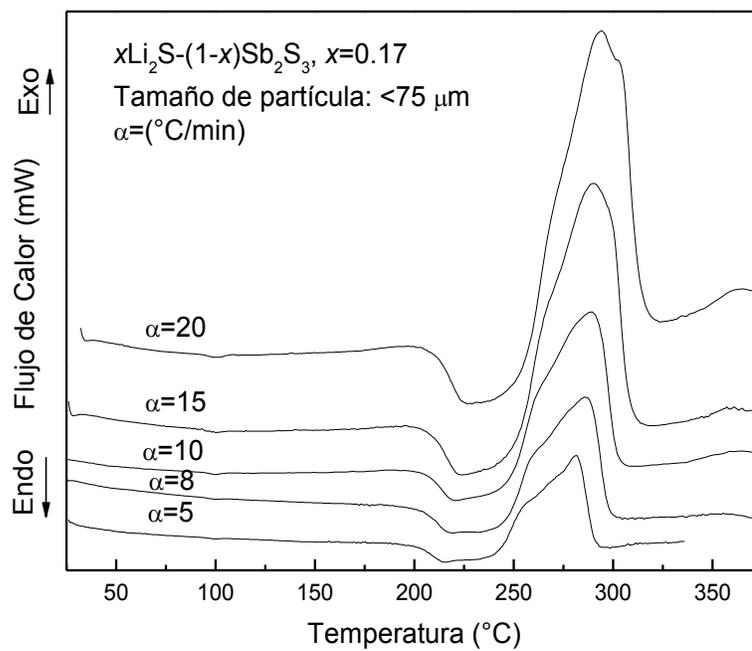
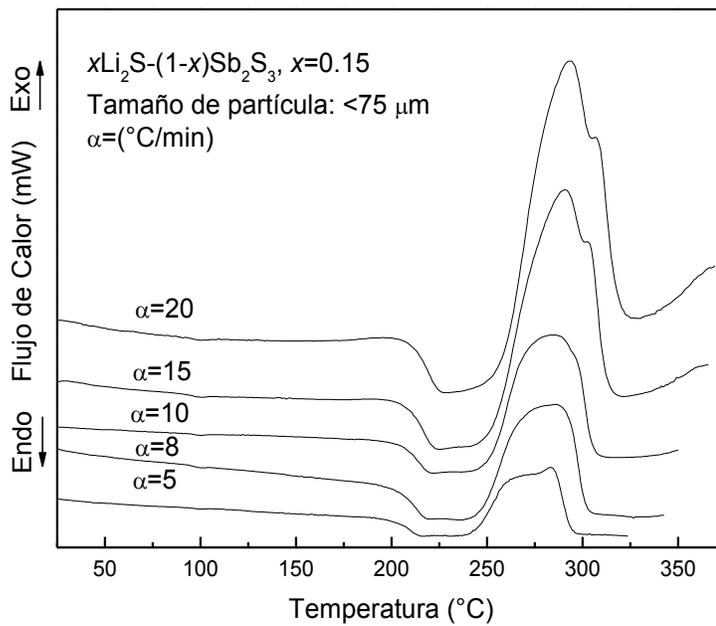
CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

A.1 Termogramas de los Vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$

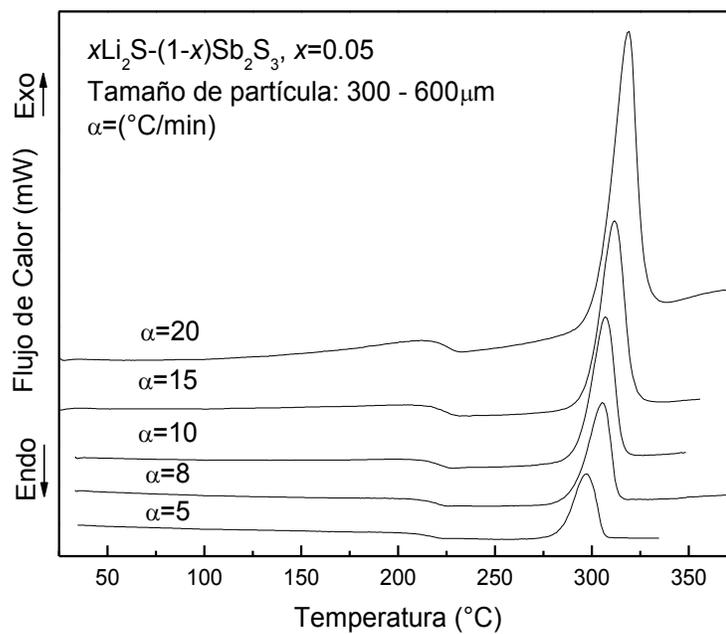
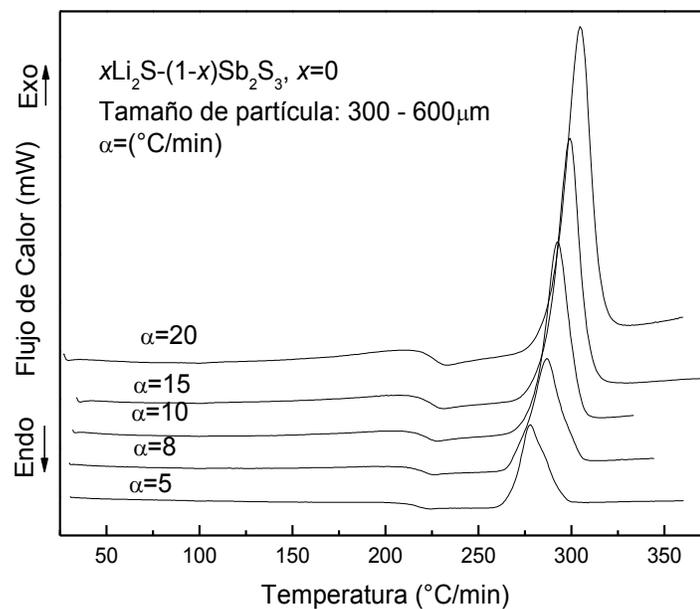
Método No-Isotérmico

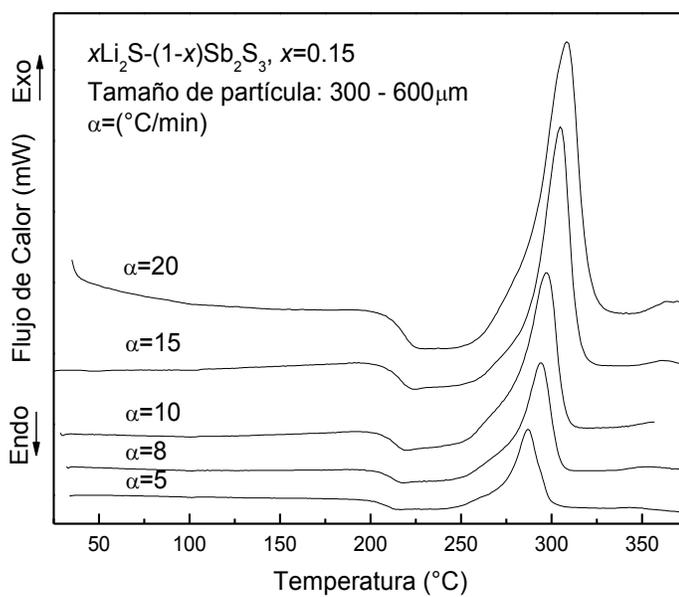
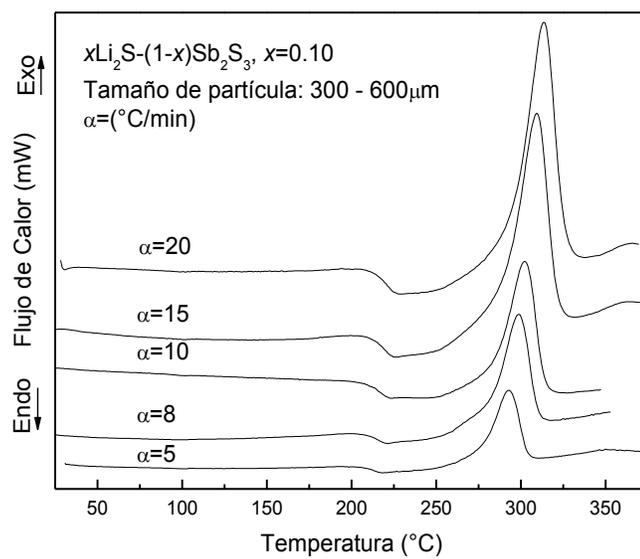
Tamaño de partícula: $< 75 \mu\text{m}$ 

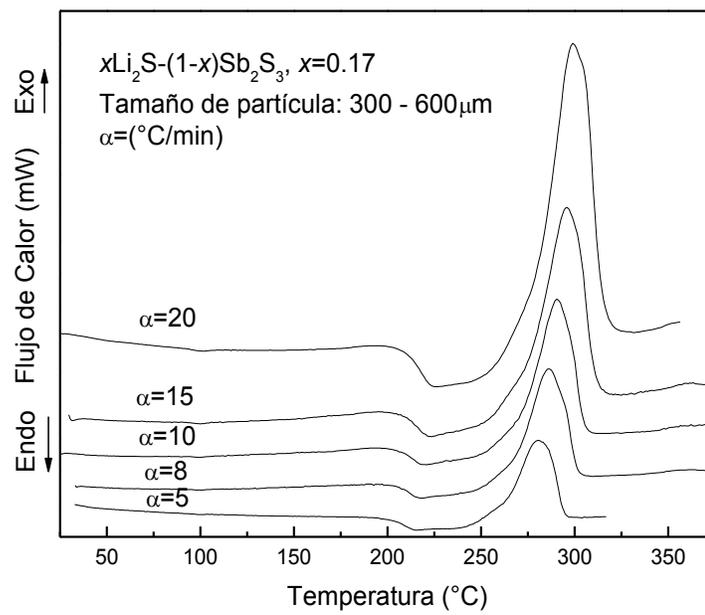




Tamaño de partícula: 300-600 μm

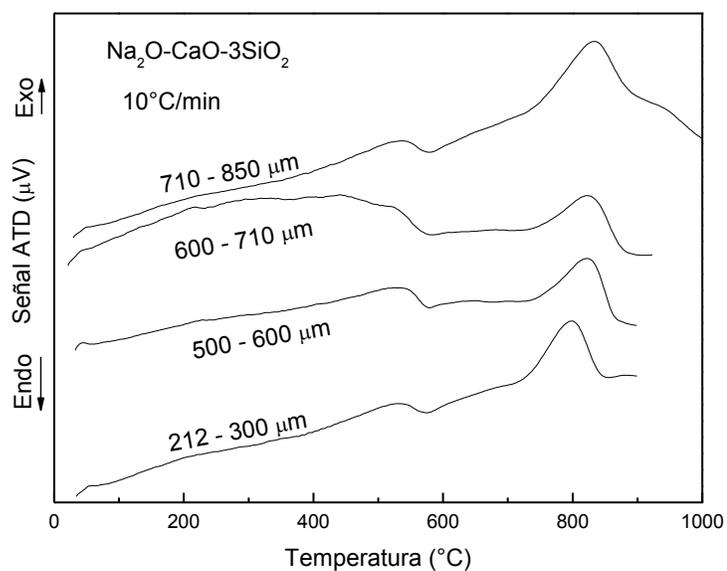


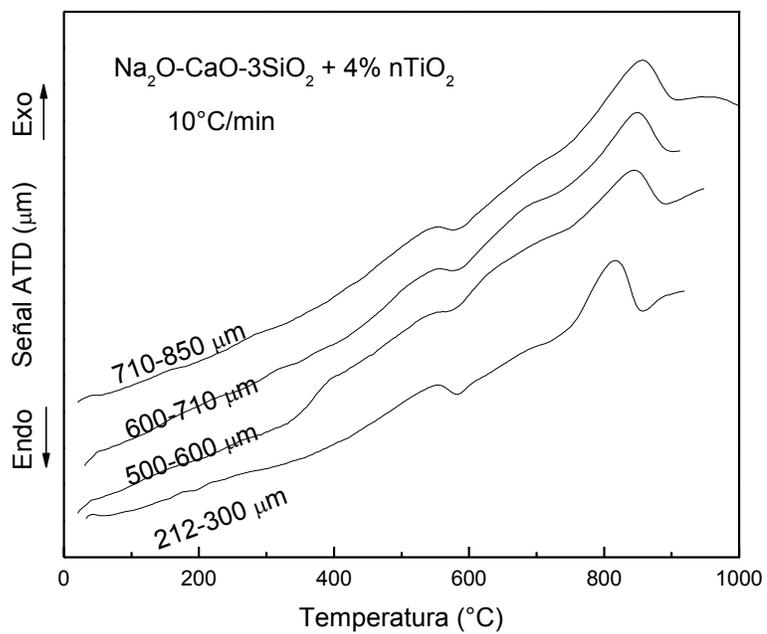
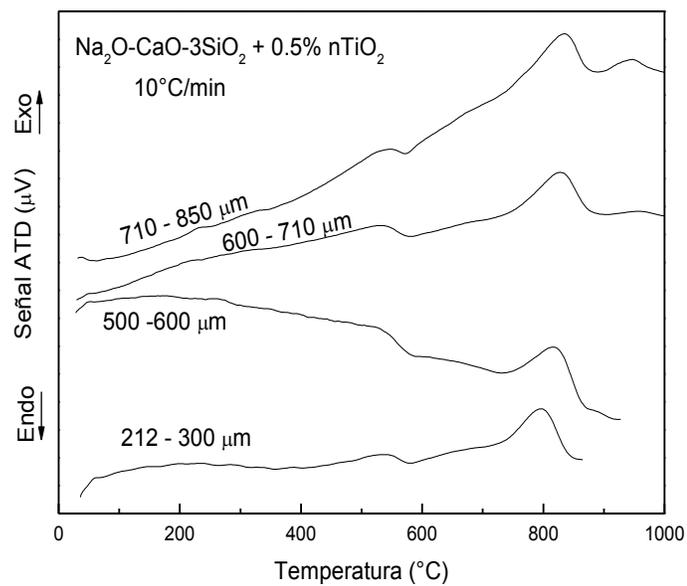


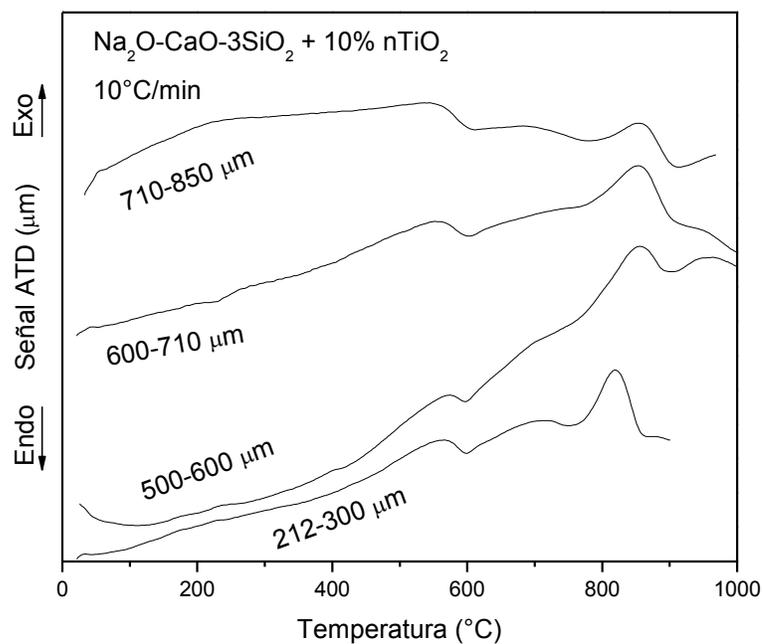


APÉNDICE B**ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL****B.1 Termogramas de los Vidrios $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + (0-10% en peso) de Nanopartículas de TiO_2 , con Diferentes Tamaños de Partícula**

Método No-Isotérmico



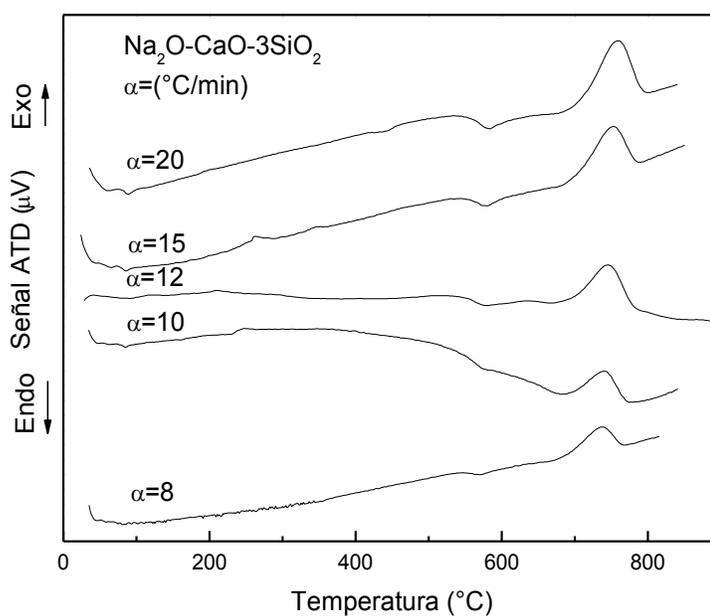


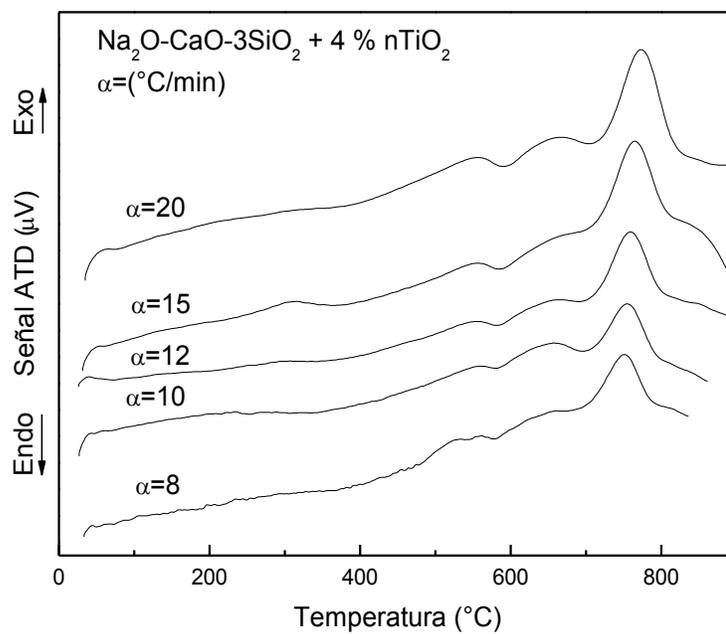
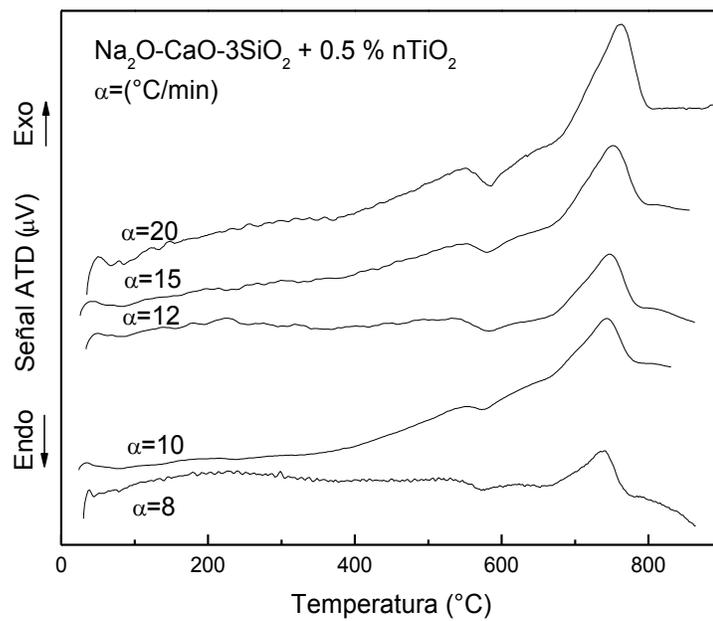


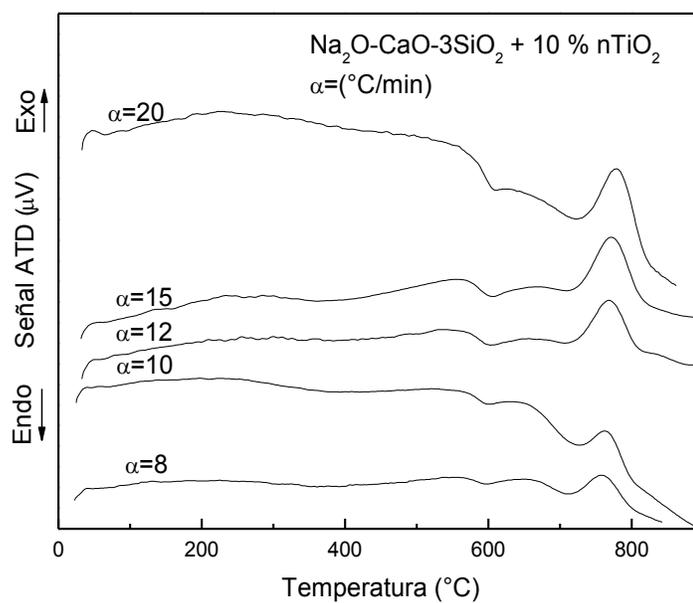
B.2 Termogramas de los Vidrios Na₂O-CaO-3SiO₂ + (0-10% en peso) de Nanopartículas de TiO₂, sin Nuclear

Método No-Isotérmico

Tamaño de partícula: 53 μm



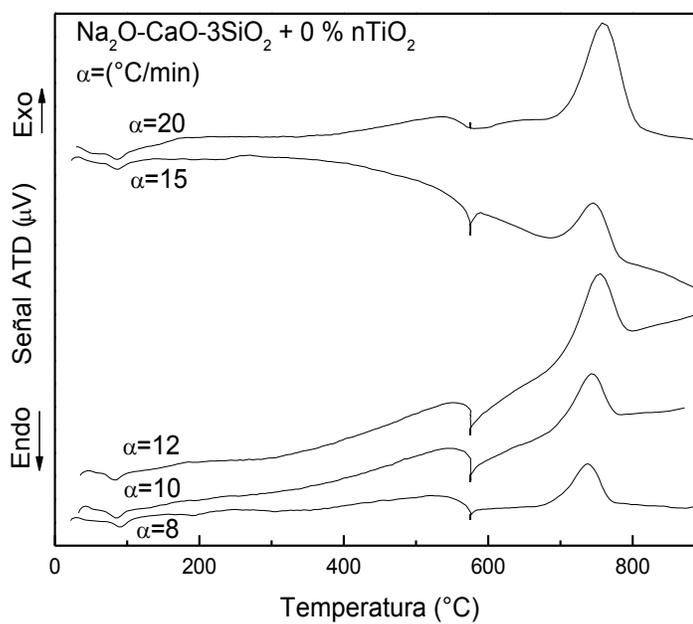


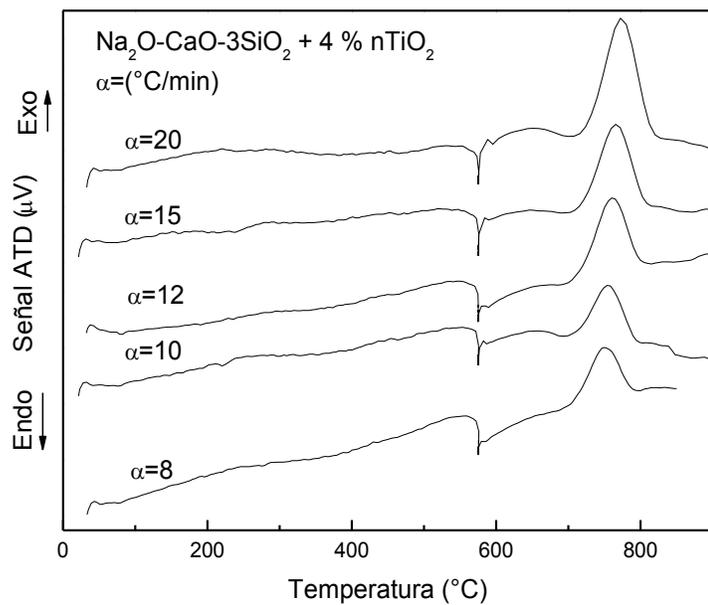
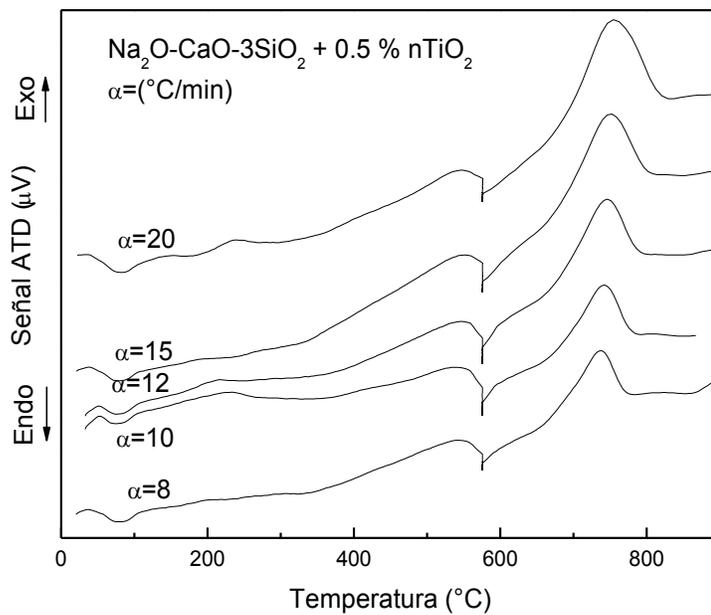


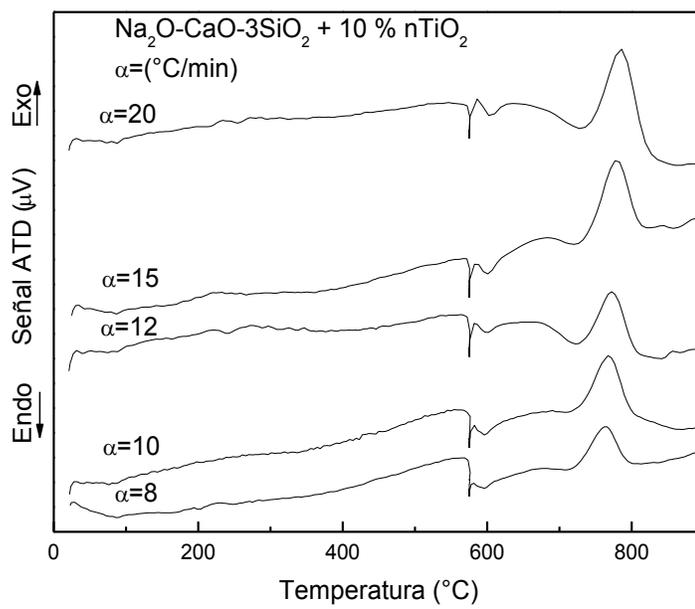
B.3 Termogramas de los Vidrios Na₂O-CaO-3SiO₂ + (0-10% en peso) de Nanopartículas de TiO₂, Nucleados en ATD a 575°C por 2h

Método No-Isotérmico

Tamaño de partícula: 53 μm







CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$

2.1.1 Composiciones y Preparación de los Vidrios

Las muestras vítreas $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$ se prepararon por fusión-enfriamiento rápido [34], a partir de Li_2S (Aldrich 98%) y Sb_2S_3 (Avocado, Research Chemical Ltd. 98%), pesando en proporción adecuada (% mol) carga de 0.4 g para los vidrios $x=0$, 0.05, 0.15 y 0.17; y 1.5 g para el vidrio 0.10. La mezcla reaccionante se introdujo en un tubo de vidrio de sílice con uno de los extremos previamente sellado y el interior recubierto con una capa de carbón producido por la combustión incompleta de acetona (para evitar el ataque del Sulfuro de Litio al vidrio de sílice). Como el Li_2S y el material resultante son muy higroscópicos y sensibles al aire, las operaciones de pesado y transvase se llevaron a cabo dentro de una caja seca marca Mbraun provista con un flujo positivo de Argón. Posteriormente, se hizo vacío en los tubos y se sellaron con flama de oxiacetileno. Los tubos se colocaron dentro de una mufla precalentada a una temperatura de 900°C manteniéndolos durante 30 min. Se realizaron agitaciones periódicas para asegurar la mezcla del fundido, después de lo cual, los tubos se enfriaron

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x = 0-0.17$

3.1.1 Vidrio $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0.10$ Finamente Molido

En primera instancia se estudió esta composición porque fue la más estable en vitrificar [34]. El vidrio que se obtuvo fue de color gris brillante, visualmente homogéneo y suave. En la Figura 7 se muestra el termograma del vidrio evaluado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, donde se observa la temperatura de transición vítrea (T_g) a 214°C , la temperatura extrapolada de cristalización (T_c) a 264°C y la temperatura del pico de cristalización (T_p) a 286°C . La amorficidad del material fue constatada a través de su patrón de difracción de rayos-X, el cual no mostró cristalinidad del vidrio de composición $0.10\text{Li}_2\text{S}-0.90\text{Sb}_2\text{S}_3$, ver Figura 7 (inserto), en donde también se mostró el patrón de difracción del Sb_2S_3 cristalizado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta tesis se realizó el estudio de la cinética de cristalización en vidrios, para tal fin se evaluaron dos sistemas disímiles: uno de sulfuros y otro de óxidos, a través de métodos termoanalíticos.

Se cumplió la hipótesis formulada en esta tesis, basándose en los métodos no-isotérmicos derivados de la teoría cinética de cristalización de Johnson-Mehl-Avrami, se pudo establecer la estabilidad de la fase amorfa y se logró controlar el crecimiento de los cristales en los vidrios $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.17 ; y $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2 + 0, 0.5, 4$ y 10% en peso de nanopartículas de TiO_2 .

Se alcanzaron los objetivos propuestos para este trabajo de investigación:

4.1 Sistema $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$, $x=0-0.17$

Se reprodujo la preparación de los vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$. Se realizó el estudio de la cinética de cristalización de manera no-isotérmica, empleando la técnica termoanalítica de calorimetría de barrido diferencial (CBD).

El mecanismo de cristalización representado por el parámetro de Avrami (n) se obtuvo con la ecuación de Ozawa, en muestras vítreas en polvo y granuladas. Los vidrios sin Li_2S y con 0.05 Li_2S presentaron crecimiento cristalino homogéneo en todo el volumen. Los vidrios con mayor contenido de sulfuro de litio presentaron cristalización heterogénea; es decir, el crecimiento cristalino va de la superficie hacia el interior de la muestra. El recocido de la muestra con 0.10 Li_2S no mostró modificación en el mecanismo de cristalización, lo que indica que el vidrio está totalmente nucleado antes de cristalizar.

Para el vidrio con 0.10 Li_2S se empleó otra forma para evaluar el mecanismo de cristalización, y fue cuando se realizaron las mediciones de CBD variando el tamaño de partícula: 38-53, 75-106, 106-150 y 212-300 μm ; a una velocidad de calentamiento dada, el máximo del pico de cristalización apareció a una temperatura mayor a medida que aumentó el intervalo de tamaño de partícula. Este comportamiento es el característico del mecanismo de tipo superficial. Por el contrario, en un mecanismo de tipo volumétrico, las temperaturas de los máximos de los picos son muy próximas.

La energía de activación para el crecimiento cristalino (E_a) se obtuvo de la ecuación modificada de Kissinger. Los valores obtenidos se encuentran en el intervalo de las E_a reportados para otros sistemas de sulfuros $\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}_3$ y $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$. Los valores de desviación estándar alta se debieron a que los hombros que aparecieron del lado izquierdo de los picos de cristalización fueron más pronunciados bajo estas condiciones de medición, ya que dos fases cristalizaron a temperaturas muy cercanas.

Por difracción de rayos-X método de polvos, se identificaron las fases Sb_2S_3 y $\alpha\text{-LiSbS}_2$. La proporción de la fase $\alpha\text{-LiSbS}_2$ se incrementó con el aumento en el contenido de Li_2S .

Por otra parte, como trabajo a futuro se recomienda la utilización de un programa matemático para resolver el traslape de los picos de cristalización registrados en los termogramas de los vidrios con contenido $x\text{Li}_2\text{S}=0.10, 0.15$ y 0.17 medidos a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Así como también, calcular los parámetros cinéticos: parámetro de Avrami (n) y energía de activación (E_a) para comparar con los aquí obtenidos.

4.2 Sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + (0-10% en peso) de nanopartículas de TiO_2

Se prepararon las composiciones vítreas $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ + 0, 0.5, 4 y 10% en peso de nano- TiO_2 por fusión – enfriamiento rápido entre dos placas de acero. El estudio de la cinética de cristalización se realizó por análisis térmico diferencial (ATD) de manera no-isotérmica.

La adición de nanopartículas de TiO_2 al sistema vítreo $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2$ condujo a que la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura del pico de cristalización (T_p) se incrementaran. Por lo cual, en el intervalo de composiciones estudiado se deduce que el TiO_2 se comporta como óxido intermedio, que aunque no es capaz de formar un vidrio, puede tomar parte en la red vítrea.

Se evaluó la estabilidad vítrea contra la cristalización para cada uno de los vidrios, en este caso el vidrio con 10% de nanopartículas de TiO_2 fue el más estable porque presentó la mayor diferencia entre la temperatura de cristalización y la temperatura de transición vítrea.

La curva de nucleación se evaluó para el vidrio más estable (10% de nano- TiO_2). El valor de la temperatura para la máxima velocidad de nucleación fue muy cercano a la temperatura de transición vítrea, de ahí el por qué de la semejanza entre los valores de los parámetros cinéticos en muestras sin nuclear y nucleadas. Lo que indica que las muestras están saturadas de núcleos antes del proceso de cristalización. Además, la gráfica del cambio en la altura del pico de cristalización de ATD (δT_p) versus temperatura de nucleación (T_n), cuyo máximo concuerda con las gráficas del inverso de la temperatura del pico de cristalización (T_p^{-1}) versus (T_n), así como en el intervalo de temperatura de nucleación, indicó que las curvas de nucleación y cristalización no se traslapan en esta región de temperatura. Y esto también se confirmó cuando se evaluó la etapa temprana de cristalización para esta composición, ya que es a 700°C y después de 1h 40 min de tratamiento térmico que se detectaron los primeros picos de cristalización por el método de difracción de rayos-X.

El valor del parámetro de Avrami (n), que representa el mecanismo del crecimiento cristalino, fue de tipo 1 (superficial). El valor de m , también es referente al mecanismo de crecimiento cristalino, se determinó como 1 de las observaciones de la microestructura de los vidrios empleando microscopía óptica y microscopía electrónica

de barrido (MEB). Esto indica que un número constante de núcleos precipitaron de la matriz vítrea y crecieron de la superficie al interior de la muestra.

Los valores de la energía de activación para el crecimiento cristalino (E_a) van de 308 a 359 kJ/mol, en las muestras sin nuclear y nucleadas. Estos valores se ajustaron bien con los valores reportados para los vidrios de los óxidos correspondientes.

El estudio por difracción de rayos-X, método de polvos, de las muestras nucleadas y cristalizadas reveló que el TiO_2 no formó compuestos con los demás componentes del vidrio. Además, en la muestra con mayor contenido de TiO_2 , cristalizó con otro arreglo el silicato sódico cálcico.

Por microscopía óptica se determinó que con el más alto contenido de nano- TiO_2 disminuyó considerablemente la velocidad de cristalización. Los núcleos del TiO_2 inhibieron el crecimiento de los núcleos de las otras fases cristalinas. La morfología observada en todas las muestras fue tipo cuerda.

Por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se determinó en los vidrios preparados, que ocurre una disolución parcial de los nanocristales de TiO_2 lo que se constata por su tamaño que es menor al del reactivo. En cambio, en las muestras nucleadas y cristalizadas se pudo observar que hay zonas donde ocurrió la sinterización de nanopartículas.

Por otra parte, es recomendable evaluar las propiedades mecánicas como resistencia y dureza de los vidrios aquí preparados $\text{Na}_2\text{O-CaO-3SiO}_2 + 0-10\%$ de nano- TiO_2 . También se recomienda evaluar la cinética de cristalización de las composiciones vítreas enfriadas a una velocidad menor, esto es, únicamente vaciar el fundido en la placa de acero. En pruebas preliminares se realizó esto y se observó que se obtenía un material cualitativamente resistente sobretodo con 10% de nanopartículas de TiO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

1. Gutzow, I. and Schmelzer, J. *The vitreous State Thermodynamics, Structure, Reology and Crystallization*, Ed. Springer-Verlag, Germany. p. 1-4. (1995).
2. Tammann, G. Der Glaszustand. Edit. L.Voss, Leipzig. p. 23-27. (1933).
3. Turnbull, D. and Fisher, J. C. Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17 [1]: 71-73. (1949).
4. Johnson, W. A. and Mehl, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 135: 416-42. (1939).
5. Avrami, M. Kinetics of phase change I. General theory. *J. Chem. Phys.* 7: 1103-1112. (1939).
6. Avrami, M. Kinetics of phase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.* 8: 212-224. (1940).
7. Avrami, M. Kinetics of phase change III. Granulation, phase change and microstructure. *J. Chem. Phys.* 9: 177-184. (1941).
8. Doremus, Robert H. *Glass Science*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., U.S.A. p. 73-94. (1994).
9. Zannotto, Edgar Dutra and Galhardi, Antonio. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass. *J. Non-Cryst. Solids* 104: 73-80. (1988).

APÉNDICE B

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica

Tesis: ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LOS SISTEMAS VÍTREOS: A) $x\text{Li}_2\text{S}-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$ Y B) VIDRIO CALIZO ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) + NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos Personales: Nacida en el Distrito Federal, México el 22 de Octubre de 1966, hija de Sergio de la Parra Sánchez y María Francisca Arciniega Fernández.

Educación: Egresada de la Universidad Nacional Autónoma de México, grados obtenidos: Ingeniera Química en 1990. Maestría en Química Inorgánica Cerámica en 1999.

Experiencia Profesional: Analista 'B' en el Departamento de Investigación y Desarrollo de Berol, S. A. de C. V. de Agosto de 1990 a Febrero de 1991, Analista en el Centro Experimental Tecamachalco con Comisión de Fomento Minero y con el Consejo de Recursos Minerales de Febrero de 1991 a Diciembre de 1992 y de Marzo de 1993 a Enero de 1996, respectivamente. Profesor de Asignatura A en el Colegio de Ciencias y Humanidades, Plantel Vallejo, U.N.A.M., de Febrero a Octubre de 1999. Profesor de Asignatura A en la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L. desde Agosto de 2005 a la fecha.